

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. 10-62415

54. TÍTULO _____

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____

DOMICILIO _____

74. APODERADO _____

22. BOGOTÁ, D.C., _____



PCT

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

10-62415

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO SÍNTESIS RACEMOSELECTIVA DE COMPUESTOS

ANSA-METALOCENOS, COMPUESTOS ANSA-METALOCENOS,

CATALIZADORES QUE LOS COMPRENDEN, PROCESO PARA

PRODUCIR UN POLÍMERO DE OLEFINA MEDIANTE EL USO DE LOS

CATALIZADORES Y OLEFINAS HOMO- Y CO-POLÍMEROS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 10/06

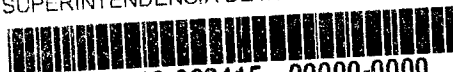
71. SOLICITANTE LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH

DOMICILIO Mannheim, Alemania.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____

70 de, Cuenca
25-05-2010



No. 10-062415- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 15:04:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACIÓN Folios: 161

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/US2007/022613** Fecha **25 de octubre de 2007**

Publicación Internacional No. **WO 2009/054831 A1** Fecha **30 de abril de 2009**

**6 TITULO (54) SÍNTESIS RACEMOSELECTIVA DE COMPUESTOS ANSA-METALOCENOS,
COMPUESTOS ANSA-METALOCENOS, CATALIZADORES QUE LOS COMPRENDEN, PROCESO PARA
PRODUCIR UN POLÍMERO DE OLEFINA MEDIANTE EL USO DE LOS CATALIZADORES Y OLEFINAS
HOMO- Y CO-POLÍMEROS**

7 Clasificación Internacional (51) C08F 10/06

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

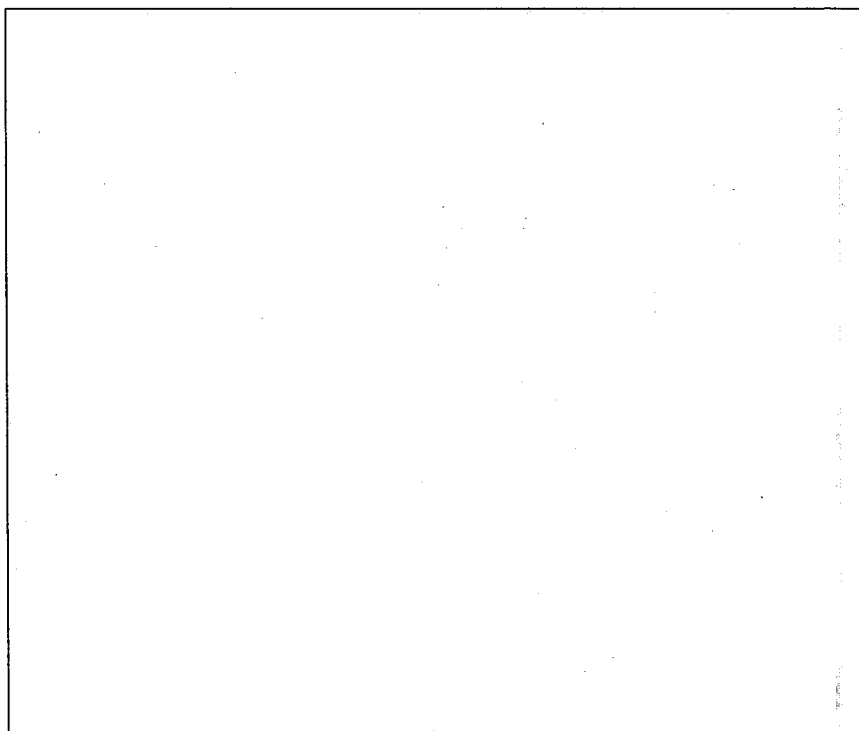
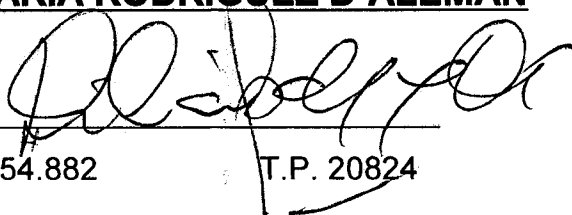
(31) Número de Solicitud

SI ☐ NO ☒

9 Comprobante de pago No. 10-36,534 // 10-36,608 // 10-25,115 // 10-25,116

Fecha 06/05/10 // 06/05/10 // 05/04/10 // 05/04/10

- ☐ 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.)

SCHULTE, Joerg

(Konrad-Brosswitz-Strasse 32, 60487 Frankfurt, Dinamarca);

2.)

SELL, Thorsten

(Falkstrasse 84, 60487 Frankfurt, Alemania);

3.)

THORN, Matthew, Grant

(4858 Bridge Lane #5, Mason, Ohio 45040, Estados Unidos de América);

4.)

WINTER, Andreas

(An den Brunnengaerten 3, 67271 Neuleiningen, Alemania);

5.)

DIMESKA, Anita

(9759 Creekscape Lane, Apt. 922, Cincinnati, Ohio 45249, Estados Unidos de América).

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 36,534
FECHA : MAYO 6 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062415- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 15:04:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 161

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	706,000.00
3		PRORROGAS Y RENOVACIONES	706,000.00
TOTAL :			\$ 706,000.00

SON: SETECIENTOS SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

3
P-2544

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 36,608
FECHA : MAYO 6 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062415- -00000-0300

Fecha: 2010-05-25 15:04:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 161

Ri

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGD	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	280,000.00
TOTAL :			\$ 280,000.00

SON: DOSCIENTOS OCHENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 25,115
FECHA : ABRIL 5 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062415-00000-0000

Fecha: 2010-05-25 15:04:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 161

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353190121	31/03/2010	84,780,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5,000.00
		TOTAL :	\$ 5,000.00

SON: CINCO 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.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 25,116
FECHA : ABRIL 5 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062415-00000-0000

Fecha: 2010-05-25 15:04:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 161

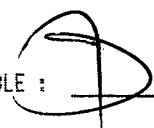
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353190121	31/03/2010	84,780,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5,000.00
		TOTAL :	\$ 5,000.00

SON: CINCO 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

Preparación de un compuesto metalloceno con las posiciones 4- y 7- sobre
5 la mitad indenilo que poseen sustituyentes aromáticos grandes de acuerdo con un
método que produce sustancialmente 100 por ciento del isomero racémico.
Ventajosamente el catalizador de polimerización que incluye el metalloceno de la
invención proporciona resultados superiores en la polimerización de la olefina.

**SÍNTESIS RACEMOSELECTIVA DE COMPUESTOS ANSA-METALOCENOS,
COMPUESTOS ANSA-METALOCENOS, CATALIZADORES QUE LOS
COMPRENDEN, PROCESO PARA PRODUCIR UN POLÍMERO DE OLEFINA
MEDIANTE EL USO DE LOS CATALIZADORES Y OLEFINAS HOMO- Y CO-
POLÍMEROS**

5

ANTECEDENTES

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una síntesis racemoselectiva novedosa de
compuestos ansa-metalocenos, compuestos novedosos ansa-metalocenos útiles
como componentes en catálisis de polimerización, un proceso para la
polimerización de olefinas, particularmente propileno, y homopolímeros de
olefinas, copolímeros aleatorios y de impacto usando catalizadores metalocenos
15 copolímeros aleatorios y de impacto preparados usando catalizadores de
metaloceno.

2. Antecedentes del arte

Los ansa-metalocenos quirales de los metales de transición de los grupos
20 tres a seis de la tabla periódica de los elementos se utilizan cada vez más como
componentes para la polimerización estereoespecífica de olefinas. Por ejemplo, los
dicloruros de bis(indenil) circonio en puente sustituidos están en la clase más
importante de los componentes del catalizador para la fabricación de propileno
isotáctico [Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mühlhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.

M. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143./Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. Chem. Rev. 2000, 100, 1253/Pasquini, N. (Editor), Polypropylene Handbook, 2nd Ed. 2005, Carl-Hanser Verlag München]. Los complejos ansa-metaloceno apropiadamente sustituidos para la generación de polipropileno isotáctico se obtienen generalmente como mezclas de la forma racémica y la forma meso no deseada en los procesos del arte previo.

La síntesis clásica de los ansa-metalocenos en el arte previo generalmente involucra la deprotonación de un ligando bis-indenilo por una base fuerte, seguida por la reacción con tetracloruro de circonio o sus aductos de solvente. Esta ruta clásica tiene sustancialmente dos inconvenientes. En vez del racemato deseado, se forman, en la mayoría de los casos, cantidades casi equivalentes de diastereómero meso de simetría especular. El isómero meso tiene que extraerse de la mezcla, ya sea por medio de la destrucción de la forma meso, o por eliminación en etapas de cristalización. El procedimiento de separación generalmente disminuye el rendimiento de la cantidad del posible complejo racémico puro. El otro inconveniente es la baja solubilidad de los complejos de metaloceno, lo cual hace que se usen grandes cantidades de solventes para la separación final de las formas racémica y meso.

Algunas, de las llamadas, síntesis "racemoselectiva" se describen en la literatura [ver LoCoco, M. D.; Zhang, X.; Jordan, R. F., J. Am. Chem. Soc. 2004;

126 (46); 15231-15244 y lit. citada.], comprenden el uso alternativo de fuentes de circonio, que se tienen que sintetizar antes de la fabricación del metaloceno. WO2004/037840, WO99/15538 y DE10030638 describen procesos en multietapas para la preparación de complejos de metalocenos racémicos vía bifenóxido- o
5 metalocenos bisfenóxido-sustituidos como intermediarios. Estas aproximaciones conducen a metalocenos sustituidos en circonio con mitades óxido o amidas. Estos intermediarios tienen que ser convertidos a los correspondientes dicloruros con el fin de utilizarlos como componentes del catalizador, por lo tanto se añaden etapas adicionales a la síntesis.

10

US 5, 304, 614 describe metalocenos trialquil sustituidos 2,4,7-sustituidos, que se obtuvieron como mezclas entre las formas racémica y meso.

Es un objetivo de esta invención proporcionar novedosas estructuras ansa-metaloceno para la preparación selectiva de complejos racémicos, que
15 virtualmente estén libres del isómero meso. Sin estar obligados por cualquier teoría particular, los inventores postulan que con el propósito de lograr una racemoselectividad intrínseca, el obstáculo de la formación de la forma meso se puede lograr por impedimento estérico para la formación de la forma meso. La unión de dos grandes sustituyentes aromáticos a la mitad indenilo en la posición 4
20 y en la posición 7 debe impedir la formación de la forma meso de los complejos. La figura 1 ilustra este concepto. Otro objetivo de la presente invención consiste en abordar las deficiencias del arte de los compuestos metaloceno para

proporcionar metallocenos que tengan altos puntos de fusión, homopolímeros y co-polímeros de alta masa molar con productividades altas cuando se utilicen como componentes de catalizadores soportados bajo condiciones de polimerización relevantes industrialmente a temperaturas entre 50°C y 100°C. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la polimerización de olefinas, en particular propileno, etileno y, opcionalmente una o más 1-olefinas más grandes.

Además, es un objetivo de la presente invención proporcionar polímeros de olefina, particularmente homopolímeros del propileno, co-polímeros aleatorios de propileno con etileno y/o opcionalmente 1-olefinas más grandes, co-polímeros de impacto que comprenden propileno, etileno y/o opcionalmente 1-olefinas más grandes, y co-polímeros aleatorios de impacto que comprenden propileno, etileno y/o opcionalmente 1-olefinas más grandes.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporciona aquí un compuesto metalloceno que tiene la fórmula 1, más adelante, en donde las posiciones 4 y 7 (que corresponden a los sustituyentes R⁵ y R⁸, respectivamente) sobre la mitad indenilo poseen sustituyentes aromáticos grandes. El compuesto metalloceno se prepara de acuerdo con un método que produce sustancialmente el isómero racémico puro. Ventajosamente, los

catalizadores de polimerización que comprenden el metalloceno de la invención proporcionan resultados superiores en la polimerización de la olefina.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5

Se describen más adelante varias implementaciones con referencia a los dibujos en donde: la figura. 1 es una ilustración esquemática de los efectos estéricos de la unión de dos sustituyentes aromáticos grandes en las posiciones 4 y 7 de la mitad indenilo (correspondiente a los sustituyentes R^5 y R^8 , respectivamente, en la fórmula 1), y

10

La figura. 2 es una ilustración esquemática de las etapas individuales del proceso de la invención para producir compuestos de metales de transición de fórmula 1.

15

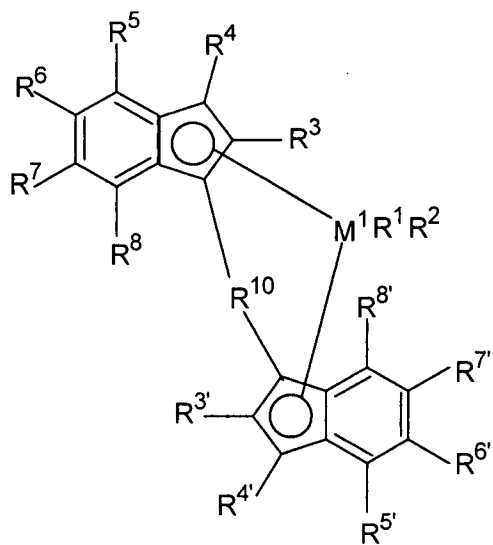
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA(S) IMPLEMENTACIÓN(ES) PREFERIDA(S)

Sorprendentemente se encontró que los ligandos bis-indenilo en puente con un patrón especial de sustitución dirigen en forma selectiva a ansa-metallocenos racémicos. Particularmente, como se muestra en la figura. 1, cuando las posiciones 4 y 7 sobre la mitad indenilo (correspondiente a los sustituyentes R^5 y R^8 , respectivamente), poseen grandes constituyentes aromáticos que afectan el

20

impedimento estérico previniendo la formación del isómero meso del metaloceno. En cambio, el producto del método de la presente invención es un isómero racémico sustancialmente puro como se sintetiza sin necesidad de procesos de separación. Por "sustancialmente pura" se entiende al menos el 90% de isómero racémico, preferiblemente al menos 95% de isómero racémico, y más preferiblemente al menos 99% de isómero racémico.

La primera implementación de la invención se refiere a un componente metaloceno en puente, específicamente sustituido de la fórmula general 1 más adelante:



En la cual:

M¹ Es un metal de los grupos 4 - 6 de la tabla periódica de los elementos,

R¹ y R²

son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo NR₂³², donde R³² es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono y R¹ y R² pueden formar uno o más sistemas de anillos

R³ y R^{3'}

son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca

de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, o un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R^4 y $\text{R}^{4'}$

son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, o un grupo NR_2^{32} ,

R⁵ R^{5'} R⁸ y R^{8'}

donde R³² es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono, son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquenilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono o un grupo sililaril sustituido o no sustituido, o un grupo (alquil)(silil)aril. 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,

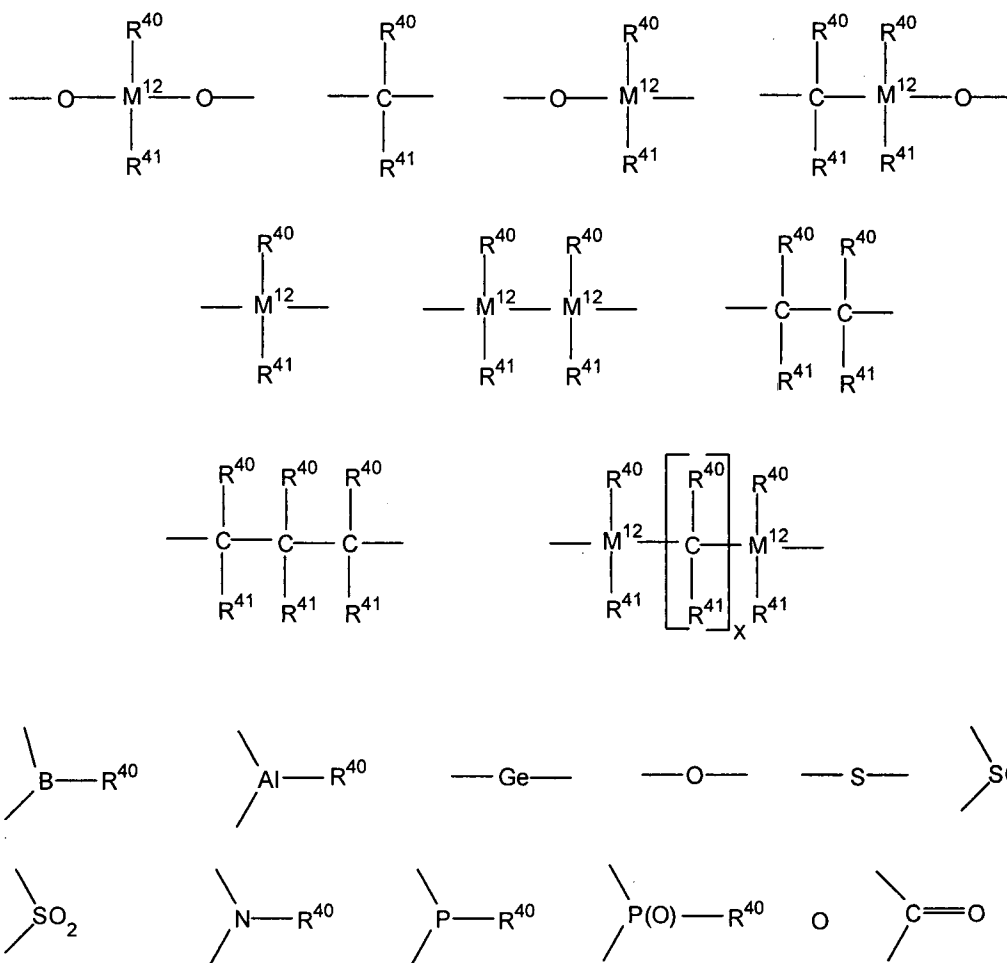
R⁶, R^{6'}, R⁷ y R^{7'}

son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca

5

R¹⁰

de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, o un grupo NR₂³², donde R³² es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono, es un grupo puente donde R¹⁰ se selecciona de:



Donde

R^{40} y R^{41} ,

incluso si se tiene 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 cerca de 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilsilil sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)silil o arilsilil o un arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono. R^{40} 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 (i.e., átomos que no sean de carbono) como Si, B, Al, O, S, N o P o átomos de halógeno como Cl o Br,

x es un entero de 1 a 18,

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

R^{10} también puede unir dos unidades de la formula 1 la una a la otra.

Se prefieren los compuestos de la fórmula 1 en la cual

M^1 Es un metal del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o más sistemas de anillos,

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 20 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenilo de 9 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, un átomo de halógeno, o un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 10 átomos de carbono.

R^4 y $R^{4'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono,

R^5 , $R^{5'}$, R^8 y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono. Los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como Cl o Br.

R^6 , $R^{6'}$, R^7 y $R^{7'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos como B, Al, O, S, N o P, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ ó $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, en particular un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a cerca de 14 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 14 átomos de carbono,

Se prefieren particularmente los compuestos de la formula 1 en la cual

M¹ Es circonio

R¹ y R² son idénticos y son metilo, cloro o fenolato,

5 R³ y R^{3'} son idénticos y son un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, ciclopropilo, n-butilo, t-butilo, t-butilo-metilo, i-butilo, s-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, ciclopropil-metilo, ciclopentilo, ciclopentil-metilo, ciclohexilo, ciclohexil-metilo, (1-adamantil)metilo, (2-adamantil)metilo, o un grupo arilalquilo de 7 a 15 átomos de carbono como bencilo, feniletilo o fenil-propilo,

10 R⁴ y R^{4'} son idénticos y son cada uno un átomo de hidrógeno,

15 R⁵, R^{5'}, R⁸ y R^{8'} Son idénticos y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono que puede contener uno o más heteroátomos como B, Al, O, S, N ó P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, como 4-metil-fenilo, 4-etil-fenilo, 4-i-propil-fenilo, 4-t-butil-fenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metoxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorofenilo,

20 R⁶, R^{6'}, R⁷ y R^{7'} Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno.

La unidad puente R¹⁰ es R⁴⁰R⁴¹Si= o R⁴⁰R⁴¹Ge=, donde R⁴⁰ y R⁴¹ son idénticos o diferentes y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo,

decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, bencilo o 3,3,3-trifluoropropilo.

Muy particularmente son preferidos los compuestos de la fórmula 1 en la cual

- 5 M^1 es circonio,
- R^1 y R^2 Son idénticos y son metilo o cloro
- R^3 y $R^{3'}$ Son idénticos o un grupo alquilo lineal, ramificado como; metilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, ciclohexil-metilo, t-butil-metilo (2-adamantil)metilo (1-adamantil)metilo, o un grupo arilalquilo de 7 a 15
- 10 átomos de carbono como bencilo, fenetilo o fenil-propilo,
- R^4 y $R^{4'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno
- R^5 , $R^{5'}$, R^8 y $R^{8'}$ Son idénticos y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono que
- 15 puede contener uno o más heteroátomos como B, Al, O, S, N ó P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, como 4-metil-fenilo, 4-etil-fenilo, 4-i- propil-fenilo, 4-t-butil-fenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metoxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorofenilo,
- 20 R^6 , $R^{6'}$, R^7 y $R^{7'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno.

La unidad puente 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 o 3,3,3-trifluoropropilo.

Ejemplos no limitantes para los compuestos metallocenos de acuerdo con la
5 fórmula 1 son:

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-difenil-indenil)circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-difenil-indenil)circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclo heptilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-difenil-indenil)circonio;

- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trifenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-bencil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- 5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexil metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2(1-adamantil)metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-1-furil)-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-bencil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil)circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil)circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propil -4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)

20 circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-metil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propilo-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)circonio;

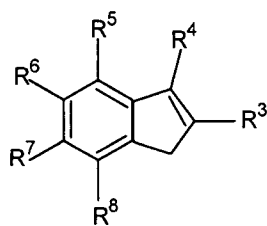
Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil) circonio;

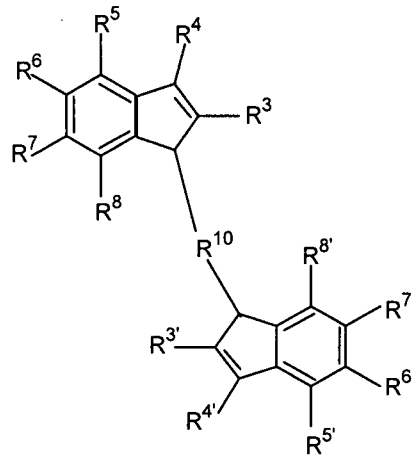
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- 5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- 10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- 15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;
- 20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio; y,

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio.

Otra implementación de esta invención son los indenos de la fórmula 1a y los bis-indenil ligandos de la fórmula 1b, como también sus isómeros de doble enlace:



Fórmula 1a



Fórmula 1b

En la cual R³, R^{3'}, R⁴, R^{4'}, R⁵, R^{5'}, R⁶, R^{6'}, R⁷, R^{7'}, R⁸, R^{8'} y R¹⁰ tienen el mismo significado mencionado anteriormente con la condición que R³ y R^{3'} cada uno contengan al menos un átomo de carbono.

La presente invención también incluye un proceso para la producción racemoselectiva de compuestos de metales de transición de la formula 1 de la invención que comprende las siguientes etapas:

- Deprotonación del compuesto de fórmula 1a con una base, preferiblemente n-butil litio.

- b) Si R^{10} tiene el significado $M^{12}R^{40}R^{41}$, donde M^{12} , R^{40} , y R^{41} tienen los significados especificados anteriormente, entonces la producción adicional procede por la reacción de deprotonación de los compuestos de la etapa (a) con $R^{40}R^{41}M^{12}X_2$ para formar el compuesto de fórmula 1b, donde R^{40} , R^{41} , y M^{12} tiene los significados especificados anteriormente, y X puede ser el mismo o diferente y significa un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, bromo, o yodo, u otro grupo saliente, preferiblemente triflato, tosilato, o mesilato.
- c) La doble deprotonación del compuesto de fórmula 1b, con una base, preferiblemente n-butil litio.
- d) Haciendo reaccionar el producto de la etapa c) M^1Cl_4 , en el cual M^1 es circonio, titanio, o hafnio, para formar el compuesto de fórmula 1

En la etapa a), el compuesto de fórmula 1a, por ejemplo, 2-metil-4,7-bis-(4-t-butilfenil)indeno en un solvente inerte, que consiste de uno o más hidrocarburos alifáticos o aromáticos y/o uno o más solventes polares apróticos, se deprotona con una base fuerte, por ejemplo, n-butil litio. La deprotonación se lleva a cabo a temperaturas de $-70^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$, y preferiblemente de $0^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$. La sal metálica resultante se hace reaccionar directamente, sin separación posterior, en la etapa b) con un compuesto de silicio o con un compuesto de germanio que contiene dos grupos salientes.

La producción preferencial del compuesto de fórmula 1b se puede lograr por el ajuste de las proporciones cuantitativas. En la siguiente etapa c), los bis

(indenil)silanos de fórmula 1b se deprotonan doblemente con una base fuerte, tal como n-butil litio, en un solvente inerte, el cual consiste de uno o más hidrocarburos alifáticos o aromáticos y/o uno o más solventes polares, apróticos, y la sal de bislitio formada de esta manera se hace reaccionar, sin separación, directamente con una fuente de Ti, Zr, o Hf para obtener el compuesto de fórmula 1. La deprotonación se lleva a cabo a temperaturas de 70°C a 80°C, y preferiblemente de 0°C a 80°C. Debido a la naturaleza del sistema ligando de la fórmula 1b, los metallocenos se separan directamente de la mezcla de reacción como compuestos racémicos puros

10

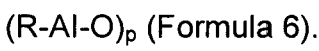
En la figura 2, las etapas individuales del proceso de la invención para producir compuestos de los metales de transición de fórmula 1 se muestran una vez más en el ejemplo de una implementación preferida.

15 En adición, la presente invención se refiere a un sistema catalizador que comprende al menos un compuesto de fórmula 1 y al menos un cocatalizador.

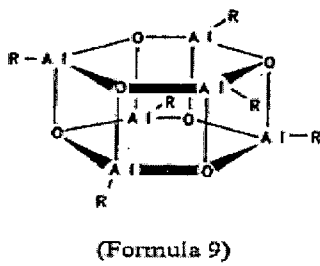
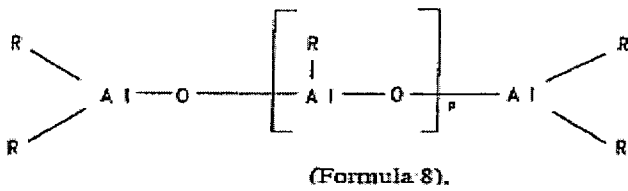
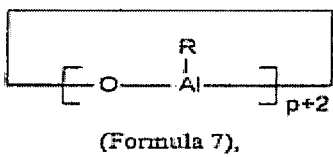
Un componente del cocatalizador adecuado que se puede presentar de acuerdo con la presente invención en el sistema catalizador comprende al menos un compuesto del tipo de un aluminóxano, un ácido de Lewis o un compuesto iónico que reacciona con un metalloceno para convertir este último en un compuesto catiónico.

20

Los aluminoxanos son compuestos oxi de aluminio oligoméricos o poliméricos, que pueden existir en estructuras de forma lineal, cíclica, jaula o polimérica. Sin embargo, son aún desconocidas las estructuras exactas de los aluminoxanos, si bien se acepta que los alquilaluminoxanos tienen la fórmula general 6.



Ejemplos de estructuras cíclicas, lineales, o de jaula de aluminoxanos se esquematizan en las fórmulas 7, 8 y 9:



Los radicales R en las fórmulas (6), (7), (8) y (9) pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un grupo C_1-C_{20} tal como un grupo alquilo de 1 a cerca de 8 átomos de carbono un grupo arilo de 6 a cerca de 18 átomos de carbono, bencilo o hidrógeno y p es un entero de 2 a 50, preferiblemente de 10 a 35.

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

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

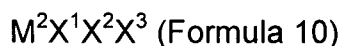
El aluminoxano se puede preparar de varias maneras por los métodos conocidos. Uno de los métodos comprende la reacción de un compuesto de aluminio-hidrocarburo y/o un compuesto hidruroaluminio-hidrocarburo con agua, los cuales pueden ser gaseosos, sólidos o líquidos o enlazarse como agua de cristalización, en un solvente inerte tal como tolueno. Para preparar un aluminoxano que tiene diferentes grupos alquilo R, se hacen reaccionar con agua dos diferentes trialquilaluminios ($AlR_3 + AlR'_3$) que corresponden a la composición

y reactividad deseada, cf. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 y EP-A-O 302 424.

Independiente del método de preparación, todas las soluciones de
5 aluminoxano tienen en común un contenido variable de aluminio que no ha
reaccionado del compuesto de partida que está presente en forma libre o como un
aducto.

Además, en vez de compuestos aluminoxano de fórmulas 6, 7, 8 ó 9, es
10 también posible usar aluminoxanos modificados en los cuales los radicales de
hidrocarburo o átomos de hidrógeno han sido reemplazados parcialmente por
radicales alcoxi, ariloxi, siloxi o amida. Las cantidades de aluminoxano y
metalloceno usadas en la preparación del sistema catalizador soportado pueden
variar en un amplio rango. Sin embargo, se encuentra que es ventajoso usar el
15 compuesto metalloceno de fórmula 1 y los compuestos aluminoxano en tales
cantidades que la relación atómica de aluminio de los compuestos aluminoxano a
la del metal de transición del compuesto metalloceno esté 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 al uso de soluciones $\geq$
20 30% en peso de tolueno, pero también es posible el uso de soluciones fuertes 10
% en peso.

Como ácido de Lewis se da preferencia al uso de compuestos de la fórmula
10



Donde

- 5 M^2 es un elemento del grupo 13 de la tabla periódica de los elementos, en particular B, Al o Ga, preferiblemente B o Al, y

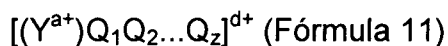
- X^1 , X^2 y X^3 son el mismo o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, alquilaril, arilalquil, haloalquil o haloaril
10 cada uno teniendo de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquil y de 6-20 átomos de carbono en el radical aril o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos para X^1 , X^2 y X^3 son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados tales como arilo o haloarilo como grupos fenilo, toluilo, benciol, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo,
15 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5- di(trifluorometil)fenilo.

- Los ácidos de Lewis preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5- difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano,
20 tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(toluil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5- difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da preferencia particular a tris (pentafluorofenil)borano.

Como cocatalizadores iónicos, se da preferencia al uso de compuestos que contienen un anión no coordinado tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrafenilborato, SbF_6^- , CF_3SO_3^- o ClO_4^- . Contraiones adecuados son ya sea, ácidos de Lewis o cationes de ácidos de Broenstedt. Como ácidos de Broenstedt, se da preferencia particular a las aminas protonadas o derivados de anilina tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanilinio, difenilamonio, N,N-dimetilaoanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio,

Los cationes adecuados como ácidos de Lewis son cationes de la fórmula



15

Donde Y es un elemento de los grupos 1 a 16 de la tabla periódica de los elementos, Q_1 a Q_z son grupos únicos cargados negativamente tales como C_1 - C_{28} -alquilo, C_6 - C_{15} -arilo, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo, haloarilo cada uno teniendo de 6 to 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 cerca de 10 átomos de carbono, que pueden a su turno sostener grupos alquilo de 1 a cerca de 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 mercaptil o silil.

a es un entero de 1-6,

z es un entero de 0 a 5 y

5 d corresponde a la diferencia a-z, pero d es mayor o igual a 1

Particularmente, los cationes adecuados son cationes carbonio tales como trifenilcarbenio, cationes oxonio, cationes sulfonio tales como tetrahidrotiofeno, cationes fosfonio tales como trietilfosfonio, trifenilfosfonio y difenilfosfonio, también complejos metálicos de metales de transición tales como catión plata y catión 1,1'-
10 dimetiloferroceno.

Los compuestos iónicos preferidos que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen:

trietilamoniotetra(fenil)borato,

tributilamoniotetra(fenil)borato,

15 trimetilamoniotetra(toluil)borato,

tributilamoniotetra(toluil)borato,

tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,

tributilamoniotetra(pentafluorofenil)aluminato,

tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato,

20 tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,

tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,

N,N-dimetillociclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

- N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 N,N-dimetilaniliniotetra(fenil)borato,
 N,N-dietilaniliniotetra(fenil)borato,
 N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 5 N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,
 di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 di(ciclohexil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 trifenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
 trietilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
 10 difenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
 tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
 tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
 trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,
 15 trifenilcarbeniotetrakis(fenil)aluminato,
 ferrocenotetrakis(pentafluorofenil)borato y/o
 ferrocenotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

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

También es posible usar mezclas de todos los compuestos que forman los cationes mencionados anteriormente y los que se mencionan más adelante. Las mezclas preferidas comprenden aluminóxanos y un compuesto iónico, y/o un ácido de Lewis.

5

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

7,8-dicarbaundecaborano(13),

undecahidruro-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborano,

10 dodecahidruro-1-fenil-1,3-dicarbanonaborano,

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

4-carbanonaborano(14)

bis(tri(butil)amonio)nonaborato,

bis(tri(butil)amonio)undecaborato,

15 bis(tri(butil)amonio)dodecaborato,

bis(tri(butil)amonio)decaclorodecaborato,

tri(butil)amonio-1-carbadecaborato,

tri(butil)amonio-1-carbadodecaborato,

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

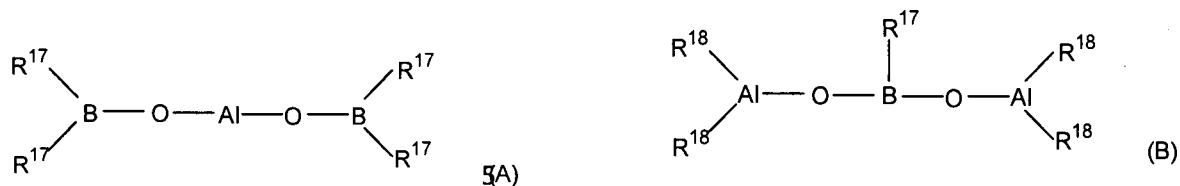
20 tri(butil)amonibis(nonahidruro-1,3-dicarbanonaborato)cobaltato(III),

tri(butil)amonibis(undecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato)ferrato(III).

La cantidad de ácidos de Lewis o de compuestos iónicos que tienen ácidos de Lewis o cationes de ácidos de Broensted es preferiblemente de 0.1 a 20 equivalentes, preferiblemente de 1 a 10 equivalentes, basados en el compuesto metalloceno de la fórmula 1. Combinaciones de por lo menos una base de Lewis con compuestos bimetálicos 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 12), como se describe en la solicitud de patente WO 99/40,129, son así mismo importantes como sistemas cocatalizadores.

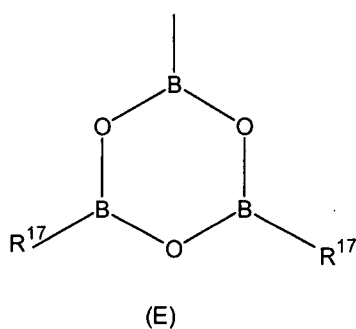
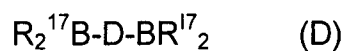
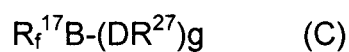
A este respecto, R^{17} y R^{18} son los mismos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo que contiene C_1 - C_{40} carbonos, especialmente un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, haloarilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, ariloxi de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, haloarilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono o halarilalquilo de 7 a cecva de 40 átomos de carbono. R^{17} puede ser también un grupo $-OSiR^{51}_3$, en el cual los grupos R^{51} son los mismos o diferentes y tienen el mismo significado que R^{17} , M^3 es el mismo o diferente y representa un elemento del grupo principal III de la tabla periódica de los elementos, i, j, y v cada uno tiene un número entero 0, 1, o 2, y $i + j + v$ no es igual a 0.

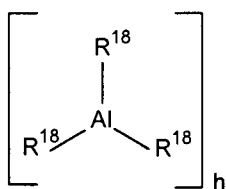
Los sistemas de cocatalizadores preferidos son los compuestos de las fórmulas (A) and (B)



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

Además, los compuestos que generalmente se consideran como preferidos son aquellos preparados por la reacción de por lo menos un compuesto de fórmulas (C) y/o (D) y/o (E) con al menos un compuesto de fórmula (F).





5

(F)

En la cual

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 cerca de 20 átomos de carbono, arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono y alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, y en las cuales R^{17} , R^{18} tienen el mismo significado como se especificó anteriormente,

15 D Es un elemento del grupo principal VI de la tabla periódica de los elementos o un grupo NR^{61} , donde R^{61} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} , tal como un alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono o un arilo de 6 a 20 átomos de carbono,

f es un número entero de 0 a 3

20 g es un número entero de 0 a 3 donde $f + g$ corresponde a la valencia del boro, y

h es un número entero de 1 a 10

Los compuestos bimetálicos de la fórmula 12 están posiblemente combinados con un compuesto organometálico de fórmula 13, i.e., $[M^4R^{19}_q]_k$, en la cual M^4 es un elemento de los grupos principales I, II, o III de la tabla periódica de los elementos, R^{19} es el mismo o diferente y representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo que contiene C_1 - C_{40} carbonos, un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilo de cerca de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono y alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, q es un número entero de 1 a 3, y k es un número entero de 1 a 4.

10

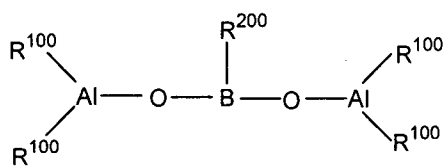
Los compuestos organometálicos de la fórmula 13 preferiblemente son ácidos neutros de Lewis, en la cual M^4 soporta litio, magnesio, y/o aluminio, especialmente aluminio. Ejemplos de compuestos organometálicos preferidos de la fórmula 13 son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisoprenoaluminio, monocloruro de dimetilaluminio, monocloruro de aluminio, monocloruro de isobutilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, hidruro de dimetil aluminio, hidruro de aluminio, hidruro de isopropil aluminio, dimetil aluminio (trimetil siloxido) dimetil aluminio (trietil siloxido), fenilalan, pentafluorofenilalan, y o-toluilalan.

15

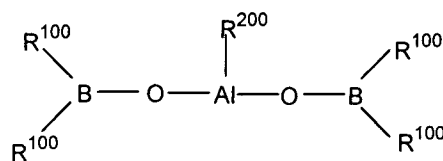
20

El sistema catalizador de la invención contiene un compuesto organoboroaluminio, que contiene unidades de fórmula 12, como un compuesto químico activo co-catalíticamente. Los compuestos de la fórmula 12 en la cual M^3 tiene boro o aluminio son los preferidos. Los compuestos que contienen unidades de la formula 12 pueden estar presentes como monómeros o como oligómeros lineales, cíclicos, o en jaula. Dos o más compuestos químicos que contienen unidades de la formula 12 pueden también formar dimeros, trimeros, o combinaciones más altas entre ellos por interacciones ácido-base de Lewis.

Los compuestos bimetalícos activos co-catalíticamente preferidos corresponden a las fórmulas 14 y 15,



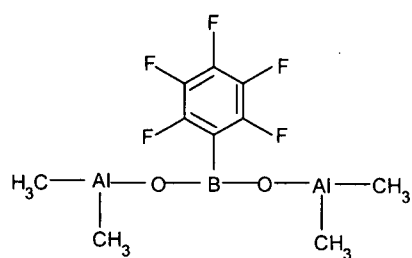
(Fórmula 14)



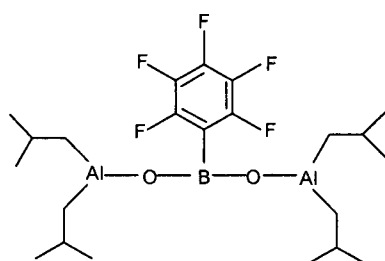
(Fórmula 15)

En las cuales R^{100} y R^{200} son los mismos o diferentes y tienen el mismo significado como los sustituyentes R^{17} o R^{18} en la fórmula 12.

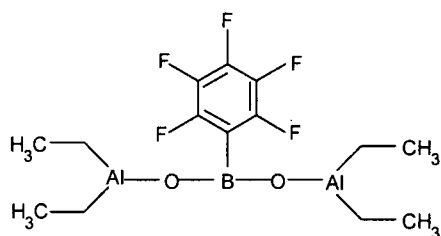
Ejemplos de los compuestos activos co-catalíticamente de las formulas 14 y 15 son:



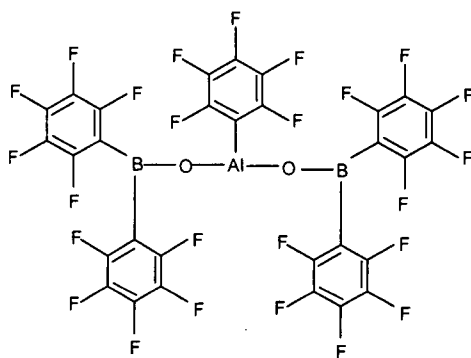
5



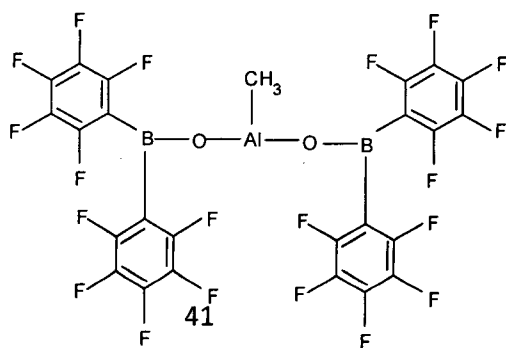
10



15

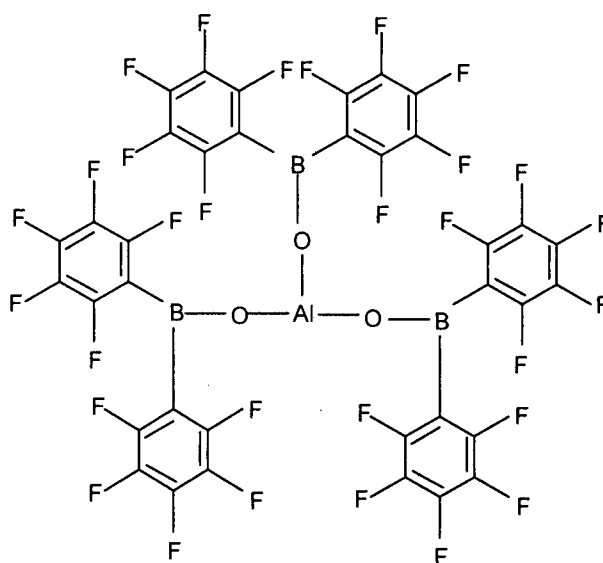


20



41

48



Los compuestos nombrados en 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 usar como co-catalizadores adicionales, los cuales pueden estar presentes en la forma soportada o no soportada.

La cantidad de co-catalizadores de la fórmula 12 y/o 14 y/o 15 usadas en el catalizador de la presente invención puede variar desde 0.1 a 500 equivalentes, preferiblemente de 1 a 300 equivalentes, más preferiblemente de 5 a 150 equivalentes, basado en la cantidad usada de compuesto metalloceno de la fórmula 1.

El sistema catalizador de la presente invención puede además comprender, un componente adicional, un compuesto metálico de la fórmula 16.



Donde

5 M^5 es un metal alcalino, un metal 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 cerca de 10 átomos de carbono, arilo de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, o alquilarilo o arilalquilo cada
10 uno teniendo de 1 a 10 átomos de carbono, en la parte alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte de arilo,

R^{23} y R^{24} Son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, arilo C_6-C_{15} de cerca de 6 a
15 cerca de 15 átomos de carbono, o alquilarilo, arilalquilo o alcoxi cada uno teniendo 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 número 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 de M^5 ;

20 Donde este componente no es idéntico a los compuestos co-catalizadores mencionados anteriormente. También es posible usar mezclas de varios compuestos metálicos de la fórmula 16.

Entre los compuestos metálicos de la fórmula 16 se da preferencia a aquellos en donde M^5 es litio, magnesio o aluminio y R^{23} y R^{24} son cada uno alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Los compuestos metálicos preferidos particularmente de la fórmula 16 son n-butillitio, n-butil-n-octil-
5 magnesio, n-butil-n-heptilmagnesio, tri-n-hexilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio o mezclas de éstos.

Si se usa un compuesto metálico de la fórmula 16, preferiblemente está presente en el sistema catalizador en tal cantidad que la relación molar de M^5
10 respecto al metal de transición del compuesto metaloceno de la fórmula 1 es de 800:1 a 1:1, en particular de 200:1 a 2:1.

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

Los óxidos inorgánicos adecuados, que se emplean preferiblemente incluyen óxidos metálicos de los grupos 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13 y 14 de la Tabla
20 Periódica de los elementos 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 o mezclas de óxidos como óxidos Al/Si, óxidos Mg/Al u óxidos Al/Mg/Si. Otros

materiales inorgánicos de soporte 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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Los polvos de polímero adecuados son homo-polímeros, co-polímeros, polímeros entrecruzados o mezclas de polímeros. Ejemplos de tales polímeros son: polietileno, polipropileno, polibuteno, poliestireno, poliestireno entrecruzado con divinilbenceno, cloruro de polivinilo, co-polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliéster, poliacetal o alcohol polivinílico.

Los materiales de soporte preferidos tienen un área superficial 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 medio de partícula de 1 a 500 μm . Se da preferencia a soportes que tengan un área superficial 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 medio de partícula en el rango de 5 a 250 μm . Se da preferencia particular a soportes que tengan un área superficial específica en el rango de 200 a 400 m^2/g , un volumen de poro en el rango de 0.8 a 3.0 cm^3/g y un tamaño medio de partícula de 10 a 100 μm .

Los materiales de soporte se pueden pre-tratar térmica y/o químicamente con el propósito de ajustar ciertas propiedades del vehículo tal como agua y/o el contenido del grupo hidroxilo.

Si el material de soporte tiene un contenido bajo de humedad o un contenido de solvente residual se puede omitir la deshidratación o el secado antes de usarlo. Si este no es el caso, como cuando se usa silica gel como material de soporte, es conveniente deshidratar o secar. La deshidratación térmica o el
5 secado del material de soporte se puede llevar a cabo con presión reducida con o sin cubrimiento simultáneo de un gas inerte (nitrógeno). La temperatura de secado está en el rango de 80°C a 1000°C, preferiblemente de 150°C a 800°C y más preferiblemente de 150°C a 400°C. La duración del proceso de secado puede ser de 1 a 24 horas. Pero son posibles periodos de secado más cortos o más largos.

10

En una implementación preferida de la presente invención se usan los materiales de soporte con una pérdida de peso por desecación (LOD) de 0.5 % en peso o menos y aún más preferido con un LOD de 0.3 % en peso o menos. Son posibles cantidades más altas de agua físicamente adsorbida hasta de 1 % en
15 peso , pero esto produce reducción de las actividades del catalizador. La pérdida por ignición (LOI) del material de soporte es preferiblemente de 1 % en peso o mayor o aún más preferiblemente entre 1.5 y 3.5 % en peso. La pérdida de peso por sequedad (LOD) por lo tanto se define como la pérdida de peso entre la temperatura ambiente y 300°C y la pérdida de peso por ignición (LOI) como la
20 pérdida de peso entre 300°C y 1000°C.

Adicional o alternatively, la deshidratación o el secado del material de soporte se puede llevar a cabo por medios químicos, haciendo reaccionar el agua adsorbida y/o los grupos hidroxilos superficiales con agentes pasivantes adecuados. La reacción con un reactivo pasivante puede convertir los grupos
5 hidroxilo completa o parcialmente en una forma, que no muestra ninguna interacción adversa con los centros activos catalíticamente. Agentes pasivantes adecuados son haluros de silicio, silanos o aminas, e.g. tetracloruro de silicio, clorotrimetilsilano, diclorodialquilsilanos, dimetilaminotriclorosilano, N,N-dimetilanilina o N,N-dimetilbencilamina o compuestos organometálicos de
10 aluminio, boro y magnesio. e.g. aluminoxanos, trimetil aluminio, trietil aluminio, triisobutil aluminio, hidruro de diisobutil aluminio, trietilborano o dibutilmagnesio.

Como se resumió anteriormente, los materiales orgánicos de soporte tales como polvos poliméricos finamente divididos, también se pueden utilizar y se
15 deben liberar de cualquier humedad, adhesión, residuo de solvente o de otras impurezas por medio de la purificación apropiada y de operaciones de secado, antes de usarlos.

Se da preferencia al uso de geles de silica que tienen parámetros
20 definidos como materiales de soporte. Los grados de silica seca por aspersión que muestran inherentemente poros meso y macro, cavidades y canales se prefieren sobre los grados de silica granulada.

Los sistemas de catálisis soportados de acuerdo con esta invención se pueden hacer de varias maneras.

En una implementación de la presente invención, por lo menos uno de
5 los compuestos metalloceno de fórmula 1 descritos anteriormente se pone en contacto en un solvente adecuado con por lo menos un componente catalizador, preferiblemente para dar productos de reacción solubles, un aducto o una mezcla. Los compuestos obtenidos se mezclan con el material soporte pasivado o deshidratado, el solvente se retira y el sistema
10 catalizador de metalloceno soportado resultante se seca para asegurar que se haya retirado el solvente completamente o mayormente de los poros del material de soporte. El catalizador soportado se obtiene como un polvo fluido libre.

15 Como un ejemplo, el proceso para preparar el polvo fluido libre, y si se desea, un sistema catalizador soportado pre-polimerizado comprende las siguientes etapas:

a) Preparar un mezcla metalloceno/catalizador en un solvente
20 adecuado o medio de suspensión, en donde el componente metalloceno tiene una de las estructuras descritas anteriormente,

b) Aplicar la mezcla metalloceno/catalizador a un soporte poroso preferiblemente inorgánico, si es necesario un soporte pre-tratado térmicamente o químicamente,

c) Retirar la mayor parte del solvente de la mezcla resultante,

5 d) Aislar el sistema catalizador soportado, y

e) Si se desea pre-polimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema catalizador soportado pre-polimerizado.

10 En otra implementación de esta invención la composición metalloceno/catalizador se mezcla con un material soporte deshidratado o pasivado, el catalizador soportado se recubre y opcionalmente se lava con un solvente hidrocarbonado aromático y/o parafínico. El catalizador aislado se dispersa luego en un medio de suspensión no reactivo tal como un solvente
15 hidrocarbonado parafínico, un aceite mineral o una cera o mezclas de éstos.

En otra implementación de esta invención el catalizador se puede preparar de acuerdo con los procedimientos divulgados en WO 06/60544, WO 00/05277 y WO 98/01481.

20

Como un ejemplo en WO 06/60544, un fluido libre y, si se desea un sistema catalizador soportado se prepara por un método que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) Poner en contacto por lo menos un material soporte con una primera porción de por lo menos un co-catalizador en un solvente adecuado,
- b) Impregnar el soporte cargado con co-catalizador con una suspensión o solución que comprende por lo menos un metaloceno y una segunda porción de al menos un co-catalizador en un solvente adecuado,
- 10 c) Aislar el sistema catalizador soportado y,
- d) Si se desea, pre-polimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefinicos, para obtener un sistema catalizador soportado pre-polimerizado.

15 Así, como ejemplo, los procesos de acuerdo con WO 06/60544 para preparar un fluido libre, y si se desea, un sistema catalizador soportado polimerizado comprende las siguientes etapas:

- 20 a) Poner en contacto un material de soporte con una primera composición que incluye por lo menos un aluminóxano en un primer solvente a una temperatura de cerca de 10 a 30°C y luego mantener la mezcla a cerca de 20°C por 0 a 12 horas, subsiguientemente calentar la mezcla resultante entre 30-

200°C y manteniendo la mezcla a 30-200°C por 30 minutos a 20 horas, opcionalmente seguido de la remoción total o parcial del primer solvente y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un solvente adecuado,

5 b) Suspende y/o disuelve, respectivamente, por lo menos un metalloceno de fórmula 1 y una segunda porción de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos o de un compuesto iónico y/o un ácido de Lewis en un segundo solvente o medio de suspensión a una temperatura de 0 a 100°C, opcionalmente seguido de un tiempo de pre-activación de 1 minuto a 200 horas a
10 una temperatura de 10 a 100°,

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

 d) Remover la mayor parte del solvente de la mezcla resultante y
15 opcionalmente lavar el catalizador soporte resultante con un solvente adecuado,

 e) Extraer el sistema catalizador soportado y

 f) Opcionalmente pre-polimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefinicos, para obtener un sistema catalizador soportado pre-polimerizado.

20 Más específicamente, como un ejemplo, los procesos de acuerdo con WO 06/60544 para preparar un fluido libre y, si se desea un sistema catalizador soportado pre-polimerizado comprenden las etapas siguientes:

a) Poner en contacto un material soporte con una primera composición que incluye por lo menos 5 mmol de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos por g de material soporte en un primer solvente a una temperatura de cerca de 20°C manteniendo la mezcla de reacción a 20°C por 0.15 a 2 horas, 5 subsiguientemente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 160° y mantener la mezcla entre 50 y 160° por 1 a 6 horas, opcionalmente seguido de la remoción total o parcial del primer solvente y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un solvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente por lo menos 0.5 mmoles 10 de una segunda porción de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos por g de material soporte y por lo menos 0.1mol% de la segunda porción empleada de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos por g de material soporte de por lo menos un metalloceno de fórmula 1 en un segundo solvente o medio de suspensión a una temperatura de 20 a 50°C, opcionalmente seguido por un 15 tiempo de pre-activación de 1 minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30°,

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

d) Remover la mayor parte del solvente de la mezcla resultante y,

20 e) Opcionalmente lavar el catalizador soportado resultante con un solvente adecuado y/o secar el catalizador soportado resultante a una temperatura de 30 a 60°C, y

f) Opcionalmente pre-polimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefinicos, para obtener un sistema catalizador soportado pre-polimerizado.

5 En una implementación preferida, como ejemplo, el proceso de acuerdo con WO 06/60544 para preparar un fluido libre y, si se desea, un sistema catalizador soportado pre-polimerizado comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material soporte de silica opcionalmente pre-
10 tratada térmicamente con una pérdida de peso por secado (LOD) de 0.5% en peso o menos y una pérdida de peso por 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 soporte en tolueno a una temperatura de cerca de 20°C seguido por calentamiento de la mezcla resultante a una temperatura de 110°C y
15 manteniendo la mezcla a 110°C por 1 a 6 horas, y/o por una o más etapas de lavado utilizando un solvente adecuado,

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

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material soporte cargado de metilaluminoxano producido en a), pasando la suspensión o solución de impregnación b) a través del material soporte cargado de metilaluminoxano en flujo directo o utilizando una técnica de impregnación por humedad incipiente, en
5 donde el volumen de la suspensión o la solución de impregnación al volumen total del líquido utilizado en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede el 250% del total del volumen del poro 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 mayor parte del tolueno de la mezcla resultante y,

10 e) Opcionalmente lavar el catalizador soportado resultante con un solvente adecuado, y/o secar el catalizador soportado resultante a una temperatura de 30 a 60°C, y

f) Opcionalmente pre-polimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema
15 catalizador soportado pre-polimerizado.

En una implementación particularmente preferida, como ejemplo, el proceso de acuerdo con WO 06/60544 para preparar un fluido libre y, si se desea, un sistema catalizador soportado pre-polimerizado comprende las siguientes etapas:

20

a) Poner en contacto un material soporte de silica opcionalmente pre-tratada térmicamente con una pérdida de peso por secado (LOD) de 0.3% en peso

o menos y una pérdida de peso por ignición (LOI) entre 1.5% y 3.5% en peso, con por lo menos 10 mmoles de metilaluminoxano por g de material soporte en tolueno a una temperatura de cerca de 20°C seguido por calentamiento de la mezcla resultante a una temperatura de 110°C y manteniendo la mezcla a 110°C por 1 a 6
5 horas, opcionalmente seguido de remoción total o parcial del tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un solvente adecuado,

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

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material soporte cargado de
15 metilaluminoxano producido en a), pasando la suspensión o solución de impregnación b) a través del material soporte cargado de metilaluminoxano en flujo directo o utilizando una técnica de impregnación por humedad incipiente, en donde el volumen de la suspensión o la solución de impregnación al volumen total del líquido utilizado en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede el
20 250% del total del volumen del poro 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 mayor parte del tolueno de la mezcla resultante y,

e) Opcionalmente lavar el catalizador soportado resultante con un solvente adecuado, y/o secar el catalizador soportado resultante a una temperatura de 30 a 60°C, y

f) Opcionalmente pre-polimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefinicos, para obtener un sistema catalizador soportado pre-polimerizado.

De acuerdo con la presente invención, para preparar un fluido libre y, si se desea un sistema catalizador soportado pre-polimerizado, en la etapa b) de la preparación del catalizador como se mencionó antes, en lugar de un aluminóxano o mezcla de aluminóxanos, se usa por lo menos un compuesto alquilo de los elementos de los grupos principales I a III de la tabla periódica, por ejemplo un alquil magnesio, un alquil litio o un alquil aluminio como trimetilamonio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, 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 (trimetilsiloxido), dimetil aluminio (trietilsiloxido), fenilalan, pentafluorofenilalan, y o-toluilalan. Se prefieren los alquilos de aluminio como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio.

Aún en otra implementación de la presente invención un fluido libre y, si se desea, un sistema catalizador soportado pre-polimerizado se prepara por un proceso que comprende las siguientes etapas:

5 a) Preparar una mezcla trialquilaluminio/ácido borínico en un solvente adecuado o medio de suspensión,

 b) Aplicar la mezcla trialquilaluminio/ácido borínico en un soporte poroso preferiblemente inorgánico si es necesario pre-tratado térmicamente o químicamente, el cual se trató previamente con una base como N,N-
10 dietilbencilamina, N,N-dimetilbencilamina, N-bencildimetilamina, N-bencildietilamina, N-bencilbutilamina, N-bencil tertbutilamina, N-bencilisopropilamina, N-bencilmetilamina, N-benciletilamina, N-bencil- 1 -
feniletilamina, N-bencil-2- feniletilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dietilbencilamina, N-metil-N-etilbencilamina, N-metildibencilamina y N-
15 etildi(bencil)amina,

 c) Remover la mayor parte del solvente de la mezcla resultante para obtener el catalizador soportado,

 d) Preparar una mezcla metaloceno/catalizador soportado en un solvente adecuado o medio de suspensión, en donde el metaloceno de fórmula 1
20 opcionalmente se trata con un trialquilaluminio adicional,

 e) Extraer el sistema catalizador soportado y

- f) Si se desea, pre-polimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema catalizador soportado pre-polimerizado.

5 Los solventes preferidos para la preparación de las mezclas metaloceno/catalizador son hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos, que son líquidas a la temperatura de reacción seleccionada y en los que los componentes individuales se disuelven preferiblemente. Sin embargo, la solubilidad de los componentes individuales no es un pre-requisito ya que se asegura que el
10 producto de reacción del metaloceno y los componentes del catalizador sean solubles en el solvente seleccionado. Los solventes adecuados son alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano y nonano, cicloalquenos tales como ciclopentano y ciclohexano y aromaticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y dietilbenceno. Las preferencias particulares son
15 para el tolueno, heptano y etilbenceno.

Para la pre-activación, el metaloceno en forma sólida se disuelve en una solución del co-catalizador en un solvente adecuado. Es posible disolver el metaloceno separadamente en un solvente adecuado y después combinar esta
20 solución con la solución del co-catalizador. Preferiblemente se utiliza tolueno. El tiempo de pre-activación es de 1 minuto a 200 horas. La pre-activación puede ocurrir a temperatura ambiente de 25°C. En casos individuales el uso de

temperaturas más altas puede reducir el tiempo de pre-activación y dar un aumento adicional en actividad. Las temperaturas elevadas en estos casos se refieren a un rango entre 25°C a 100°C.

5 La solución pre-activada o la mezcla metaloceno/co-catalizador después se combina con un material soporte inerte, usualmente silica gel, la cual está en forma de un polvo seco o una suspensión en uno de los solventes mencionados anteriormente. El material soporte se usa preferiblemente como polvo. La solución metaloceno/catalizador pre-activada o la mezcla metaloceno/catalizador se puede
10 agregar bien sea al material de soporte cargado inicialmente, o el material de soporte se puede introducir en la solución cargada inicialmente.

 El volumen de la solución pre-activada o de la mezcla metaloceno/co-catalizador puede exceder el 100% del volumen total del poro del material de
15 soporte utilizado o hasta el 100% del volumen total del poro.

 La temperatura a la cual se pre-activa la solución o a la cual se pone en contacto la mezcla metaloceno/catalizador con el material soporte puede variar en el rango de 0°C a 100°C.

20

Sin embargo, también son posibles temperaturas más altas y más bajas.

A la vez que el solvente se retira completamente o en su mayoría del sistema catalizador soportado, la mezcla se puede agitar y, si se desea, también se puede calentar. Preferiblemente, se remueve tanto la porción visible del solvente y la porción en los poros del material soporte. La remoción del solvente se puede llevar a cabo por un método convencional reduciendo la presión y/o purgando con un gas inerte. Durante el proceso de secado, la mezcla se puede calentar hasta que todo el solvente libre de haya removido, lo cual usualmente toma entre 1 a 3 horas a una temperatura preferida entre 30°C a 60°C. El solvente libre es la porción visible del solvente en la mezcla. Para los propósitos de la presente invención el solvente residual es la porción presente en los poros.

Como una alternativa para la remoción completa del solvente, el sistema catalizador soportado también se puede secar hasta que contenga solamente cierto solvente residual, con el solvente libre totalmente removido. Posteriormente, el sistema catalizador soportado se puede lavar con un hidrocarburo de bajo punto de ebullición tal como pentano o hexano y secar de nuevo.

El sistema catalizador soportado preparado de acuerdo con la presente invención se puede utilizar bien sea directamente para la polimerización de olefinas o se puede pre-polimerizar con uno o más monómeros olefínicos, con o sin el uso de hidrógeno como agente regulador de la masa molar, antes del uso en

el proceso de polimerización. El procedimiento para la pre-polimerización del sistema catalizador soportado se describe en WO 94/28034.

Es posible agregar durante o después la preparación del sistema catalizador soportado una pequeña cantidad de una olefina, preferiblemente una alfa-olefina tal como estireno o fenildimetilvinilsilano como un componente que incrementa la actividad o un anti-estático como se describe en U.S. Ser. No. 08/365,280. La relación molar del aditivo al componente metalloceno de fórmula 1 es preferiblemente de 1:1000 a 1000:1, particularmente preferible de 1:20 a 20:1..

La presente invención también proporciona un proceso para preparar una poliolefina por polimerización de una o más olefinas en presencia de un sistema catalizador de la presente invención que comprende por lo menos un componente metal de transición de la fórmula 1. Para los propósitos de la presente invención, el término polimerización se refiere tanto a homo-polimerización y co-polimerización y el término co-polimerización incluye ter-polimerización o co-polimerización de más de 3 monómeros diferentes.

Se da preferencia a las olefinas de polimerización de la fórmula $R^m-CH=CH-R^n$, en 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 átomos que los conectan pueden formar uno o más anillos.

Las olefinas adecuadas son las 1-olefinas, e.g., etileno, propileno, 1-buteno,
5 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 síclicas tales como norborneno, tetraciclododeceno o metilnorborneno. En
el proceso de la presente invención se da preferencia a la homo-polimerización del
propileno o del etileno o a la co-polimerización del propileno con etileno y/o una o
10 más 1-olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, e.g. 1-buteno o hexeno,
y/o uno o más dienos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, e.g. 1,4-butadieno,
norbornadieno, etilidenonorborneno o etilnorbornadieno. Co-polímeros muy
adecuados son los co-polímeros etileno-propileno, co-polímeros propileno-1-
penteno y terpolímeros etileno-propileno-1-buteno, etileno- propileno-1-penteno o
15 etileno-propileno-1,4-hexadieno.

La polimerización se lleva a cabo de -60°C a 300°C , preferiblemente de 50°C
 $^{\circ}\text{C}$ a 200°C , muy particularmente preferible de 50°C a 95°C . La presión es de 0.5
a 2000 bar, preferiblemente de 5 a 100 bars.

20

La polimerización se puede llevar a cabo en solución, a granel, en
suspensión o en fase gaseosa, de manera continua o por lotes, en una o más

etapas. Como ejemplo, los co-polímeros de impacto se producen preferiblemente en más de una etapa. El homo-polímero o el contenido al azar de co-polímero de tal polímero se pueden producir en una primera etapa(s) y el contenido del caucho co-polímero se pueden producir en unas etapas consecutivas.

5

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

15

Para preparar polímeros de olefina que tienen una distribución de peso molecular ampliol o bimodal o un intervalo de fusión amplio o bimodal, se recomienda el uso de un sistema catalizador que comprende dos o más metallocenos diferentes y/o dos o más co-catalizadores diferentes. Alternativamente se puede utilizar una mezcla de dos o más sistemas catalizadores diferentes de la presente invención.

20

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

El sistema catalizador se puede suministrar al sistema de polimerización
5 como un sólido o en forma de pasta o de suspensión en un hidrocarburo o se
puede tratar con componentes inertes, tales como parafinas, aceites, o ceras para
alcanzar mejor medición. Si el sistema catalizador va a ser medido en el reactor
junto con el monómero a ser polimerizado o la mezcla de monómeros a ser
polimerizadas, preferiblemente se enfría la unidad de mezcla y la línea de
10 medición.

Además, en el proceso de la presente invención se puede usar un aditivo tal
como un anti-estático o un alcohol, por ejemplo para mejorar la morfología de la
partícula del polímero de la olefina. En general es posible usar todos los anti-
15 estáticos que son adecuados en los procesos de polimerización de olefinas. Se
prefiere dosificar directamente el anti-estático en el sistema de polimerización bien
sea junto con o separado del sistema catalizador utilizado.

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

El sistema catalizador de la presente invención da polímeros tales como propileno que tienen peso molecular alto y cubren un amplio rango de estereoespecificidad y regioespecificidad.

5 Los co-polímeros que se pueden preparar utilizando el sistema catalizador basado en metallocenos de fórmula 1 de la presente invención tienen una masa molar significativamente más alta al compararlos con los del arte previo. Al mismo tiempo tales co-polímeros se pueden preparar utilizando el sistema catalizador de la presente invención en alta productividad y en parámetros de procesos
10 industrialmente relevantes sin formación de depósitos.

Los polímeros preparados por el proceso de la presente invención son adecuados, en particular, para obtener productos tales como fibras, filamentos, partes de moldeo por inyección, películas, hojas, casquillos, cierres, botellas,
15 cuerpos huecos grandes tales como tuberías con propiedades excelentes.

EJEMPLOS

Los ejemplos que se describen más adelante ilustran la invención. Los
5 ejemplos comparativos se presentan con propósitos de comparación solamente y no ilustran la invención.

Procedimientos Generales

10 La preparación y manejo de los compuestos órgano-metálicos se llevó a cabo bajo argón utilizando las técnicas Schlenk o en una caja-guante. Todos los solventes se purgaron con argón y se secaron sobre tamices moleculares antes del uso.

15 Los metallocenos producidos se caracterizaron por espectroscopia ^1H -NMR utilizando un espectrómetro DMX 500, que opera a 500 MHz usando CDCl_3 como solvente.

Los polímeros producidos se caracterizaron por ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, DSC,
20 GPC, TREF/ATREF, tasa de flujo de fusión y espectroscopia IR.

1. **Cromatografía de permeación en Gel (GPC), determinación de Mw y Mw/Mn**

Para la determinación de los datos de masa molar de las muestras se usó un Waters Alliance/GPCV2000 equipado con un refractómetro, un viscosímetro en línea con triple capilaridad (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, Massachusetts, 01757 USA) y un detector de dispersión de luz PD 2040 (Precisión Detectors Inc., 34 Williams Way, Bellingham, MA, USA). Se analizaron soluciones al 0.05% en peso de las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a temperatura de 145 °C utilizando una columna de calidad de dispersión de luz B mezclada (Polymer Labs 1110-6100LS) y una columna protectora B mezclada (Polymer Labs 1110-1120). El peso de la masa molar promedio (Mw) y la relación del peso de la masa molar promedio al número de la masa molar promedio (Mw/Mn) se calculó utilizando el procedimiento estándar de % amplio de apareamiento acumulativo que se encuentra disponible en el módulo de software Waters Millenium 3.2 GPC.

2. Espectroscopía NMR

Las muestras se prepararon pesando 0.32 g del polímero en 2.5 ml de una mezcla de 1,2,4- triclorobenceno/deuterobenceno-d6 (4:1 volumen). Las muestras se calentaron a 125°C y se mezclaron hasta formar una solución homogénea (normalmente de 1-4 horas). Los espectros se obtuvieron a 120°C en un instrumento Varian Inova 500 (Varian Inc., 3120 Hansen Way, Palo Alto, CA,

94304, USA) operando en una frecuencia de espectrometría ^{13}C de 125.7 MHz y utilizando una sonda de 10 mm. Los espectros se obtuvieron utilizando 5000 scans que emplean un pulso $\pi/2$ de 10.0 μs , un retardo de reciclo de 10.0 s y un tiempo de adquisición de 2.5 s. El desacoplamiento Waltz- 16 remanente sobre
5 toda la secuencia de pulso de ganancia de señal para mejorar el ruido debido a los efectos nOe. Los espectros se procesaron con 1 Hz de ancho de línea. Los picos mmmm en la región metilo del espectro se utilizaron como una referencia del cambio químico interno y se estableció a 21.85 ppm.

10 3. **Calorimetría de escaneo diferencial (DSC), determinación del punto de fusión del polímero T_m**

Las medidas DSC se llevaron a cabo utilizando un Mettler Toledo DSC 822e (Mettler-Toledo Inc., 1900 Polaris Parkway, Columbus, OH, 43240, USA). Se
15 pesaron muestras de 4 mg en pan de aluminio estándar y se sometieron al siguiente programa de temperatura:

Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 220°C a una tasa de calentamiento de 20 °C/min, se mantuvieron en esa temperatura
20 durante 5 min, luego se enfriaron hasta -55 °C a una tasa de enfriamiento de 20 °C/min, se mantuvieron a la misma temperatura durante 5 min, luego se calentaron a 220 °C a una tasa de calentamiento de 20°C/min. El punto de fusión

se determinó a partir de la segunda corrida de calentamiento como la temperatura donde se observó el pico principal en la curva.

4. TREF (ATREF) Analítico

5 El experimento TREF se llevó a cabo sobre un sistema TREF construido a partir de una modificación del instrumento Waters 2000CV modificado (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, MA, 01757 USA). El instrumento 2000CV se mantuvo a 140°C en el solvente o-diclorobenceno (ODCB) a una tasa de flujo de 1 ml/min. Para detectar las fracciones de poliolefina que eluyen de la columna
10 TREF, el sistema usa un detector calentado infrarojo IR4 (PolymerChar Company, Valencia Technology Park, P.O. Box 176, Valencia, VA, E-46980, PATERNA, España). Para el enfriamiento y calentamiento de la columna TREF, el sistema usa un baño de aceite HAAKE Phoenix II de temperatura programable (Thermo Electron Corporation, 401 Millcreek Road, Marietta, OH 45750, USA). La columna
15 de separación TREF es una columna de acero inoxidable de 100 mm de longitud y 0.75 mm de diámetro empacada con granos de poliestireno entrecruzado de 20- micrómetros. Esta columna TREF se mantiene a 140°C de temperatura en un baño de aceite antes del análisis de la muestra. Las muestras de polímeros se disuelven en solvente ODCB a 140°C a una concentración de 2 mg/ml. Se inyecta
20 un ml de la muestra de prueba de la solución resultante en ODCB a la columna TREF por el sistema de auto-inyección del instrumento Waters 2000CV con una tasa de flujo de ODCB establecida en 1 ml/min. Después de la inyección de la

muestra, el flujo ODCB se desvía de la columna TREF. Como la muestra se mantiene dentro de la columna, se permite que la columna se enfríe en el baño de aceite desde 140°C hasta 0°C a una tasa de enfriamiento de 1.5°C/min. En esta etapa de enfriamiento, las moléculas del polímero en la muestra de prueba se precipitan sobre los granos empacados en la columna TREF. Mientras que la columna aún se mantiene a una temperatura de 0°C se re-introduce un flujo de ODCB caliente de 1 ml/min a la columna TREF durante 2 minutos para eluir la fracción soluble de la muestra de polímero y se detecta por el detector IR establecido en una longitud de onda de 3.4 micrómetros. Luego la temperatura se eleva a una tasa de calentamiento de 2 °C/min mientras que el flujo ODCB se mantiene en 1 ml/min a través de la columna TREF para eluir las fracciones del polímero de más alto punto de fusión que se detectan en línea por el detector IR4.

5. Tasa de flujo de fusión (MFR)

15

La MFR de las muestras se determinó de acuerdo con ISO 1133 a 230°C. Se usaron dos cargas diferentes: 2.16 kg y 5 kg. Los valores se reportaron como MFR(230/2.16) y MFR(230/5), respectivamente.

20 6. Productividad

La productividad de un catalizador se determina dividiendo la masa producida de polipropileno entre la masa del catalizador usado y el tiempo de reacción.

5 7. **Rendimiento**

El rendimiento de una muestra se determina dividiendo la cantidad aislada del producto deseado entre la cantidad que se puede alcanzar teóricamente del producto.

Se emplean las siguientes abreviaturas:

10 PP = polipropileno

MC = metalloceno

Cat = sistema catalizador soportado

h = hora

XS = Solubles en Xileno

15

SÍNTESIS DE METALOCENOS

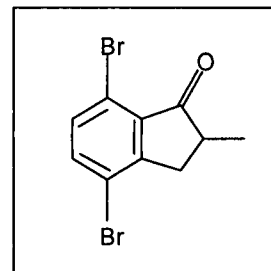
EJEMPLO 1

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio.

20

4,7-Dibromo-2-metil-indan-1-ona

94.37 g (0.40 mol) 1,4-Dibromobenceno y 106.7 g (0.80 mol) de tricloruro de aluminio anhidro se colocaron en un matraz de fondo redondo de 1000 ml equipado con agitación mecánica. 62.72 (0.60 mol) de cloruro de 2-metil-

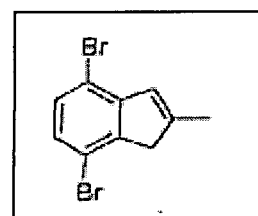


10 calentó iniciando a 105°C, se observó una evolución fuerte de gas y la temperatura subió a 135°C. El calentamiento de la ahora masa sólida se continuó por 3 horas a 110°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregaron cuidadosamente 200 g de hielo, seguido de la adición cuidadosa de 200 ml de HCl conc. La mezcla se extrajo tres veces con 250 ml de diclorometano cada una. Las
15 capas orgánicas combinadas se lavaron con 250 ml de agua y 250 ml de solución saturada de bicarbonato de sodio, se secaron sobre sulfato de magnesio y el solvente se removió al vacío. Se hizo cromatografía Flash usando silica y heptano/diclorometano (1:2) produciendo 19.3 g (63 mmol, 16%) de la indanona deseada como un sólido blanco. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.67, 7.54 (2 x d, 2H, aromático), 3.30 (m, 1H, COCHCH₃), 2.74 - 2.64 (m, 2H, bencílico), 1.30 (d, 3H, CH₃) ppm.
20

4,7-Dibromo-2-metil- 1H-indeno

25

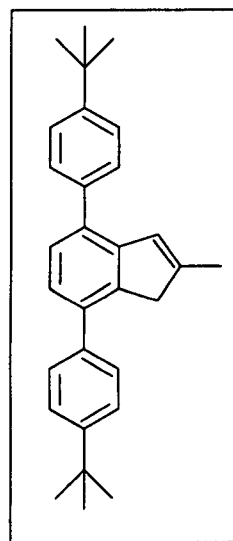
En un matraz de fondo redondo de 250 ml se disolvieron 19.2 g (63 mmol) de 4,7-Dibromo-2-metil-



indan-1-ona en 70 ml a 50°C. Luego se agregaron 2.63 g (1.1 eq.) de borohidru-
de sodio. Luego se agregó gota a gota a 50°C 11 ml (4.3 eq.) de metanol en un
periodo de 30 min. Se continuó la agitación a 50°C durante 3 horas (conversión
completa) y luego se agregaron 50 ml de agua y 50 ml de H₂SO₄ 2M. La fase
5 acuosa se extrajo 2 veces con 100 ml de tolueno. Las capas orgánicas se
combinaron y se lavaron con 50 ml H₂SO₄ 2M y 50 ml de una solución de cloruro
de sodio, se secaron sobre sulfato de magnesio y el solvente se removió al vacío.
Se agregaron 200 ml de tolueno y 200 mg de ácido p-tolueno sulfúrico y la
solución se calentó en una trampa Dean-Stark- durante 90 min. Se agregaron 50
10 ml de una solución saturada de bicarbonato de sodio. La capa acuosa se extrajo
dos veces con 50 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas combinadas se
lavarón con 50 ml de solución saturada de bicarbonato de sodio y 50 ml de una
solución de cloruro de sodio, se secaron sobre sulfato de magnesio y el solvente
se removió al vacío para producir 17.8 g (62 mmol, 98%) del indeno deseada
15 como un aceite ligeramente carmelito. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.48, 7.35
(2 x d, 2H, aromático), 6.49 (s, 1H, indenil-C=CH), 3.32 (s, 2H, bencilico), 2.12 (2,
3H, CH₃) ppm.

20 **4,7-Bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno**

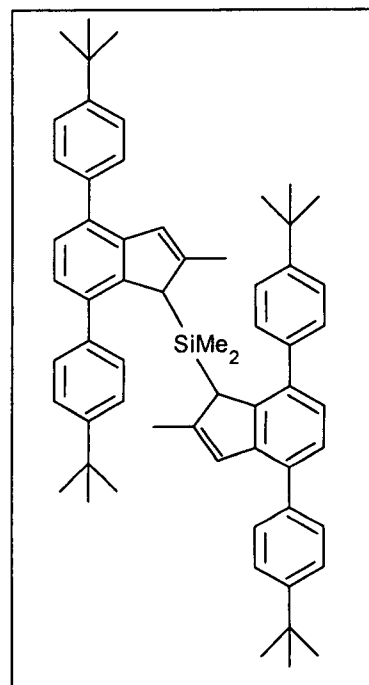
En un matraz de fondo redondo de 250 ml se colocaron
7.7 g (26.8 mmol) de 4,7-



Dibromo-2-metil-1H-indeno, 12.0 g (2.5 eq.) de ácido t-butilfenil borónico, 120 mg (2 mol %) de acetato de paladio, 18.76 g (134.4 mmol) de carbonato de potasio, 17.24 g (53.5 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio, 74 ml de agua des-gasificada y 74 ml de tolueno des-gasificado. La mezcla se agitó por 18h a 76°C. Después de
 5 enfriar a temperatura ambiente, se agregaron 50 ml de tolueno y 50 ml de agua. La fase acuosa se extrajo tres veces con 50 ml de tolueno. Las capas orgánicas combinadas se lavaron una vez con 100 ml de solución de hidróxido de sodio 2M y tres veces con 50 ml de agua cada una y se secaron sobre sulfato de magnesio. El solvente se removió al vacío y se purificó vía cromatografía flas sobre silica
 10 usando heptano/diclorometano (20:1) produciendo 8.14 g (20.6 mmol, 77%) del indeno deseado como un sólido blanco. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.57 - 7.36 (m, 10H, aromático), 6.70, 6.57 (2 x s, 1H, indenil-C=CH), 3.41 ("d", 2H, bencílico), 2.15 (2 x s, 3H, CH₃), 1.37, 1.35 (2 x s, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

15 **Bis-[4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil-silan**

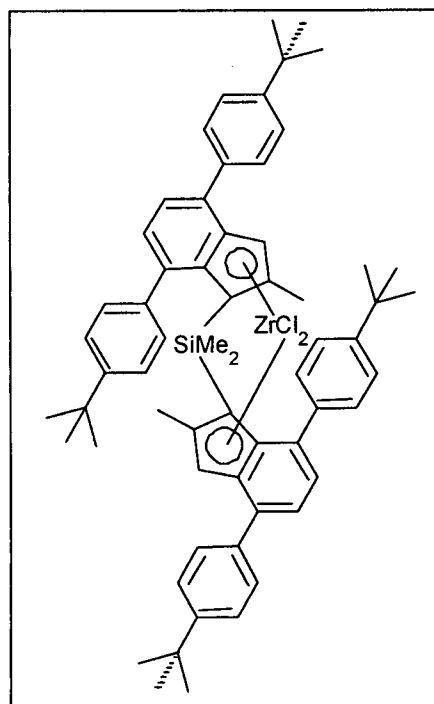
En un matraz de fondo redondo de 250 ml
 20 secado a la llama se disolvieron 7.45 g (18.9 mmol) de 4,7-Bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno, 127 ml de tolueno y 7.45 ml de THF. Se agregó gota a gota a temperatura ambiente 7.93 ml (1.05 eq., 2.5 M en tolueno) de n-butil litio y la solución se calentó a 80°C x



1h. Después de enfriar a 50°C, se agregaron 1.22 g (0.5 eq.) de dimetildiclorosilano y la mezcla de reacción se agito durante 17 horas a 60°C. La mezcla se agregó sobre 100 ml de agua. La fase acuosa se extrajo 3 veces con 50 ml de tolueno cada una y las capas orgánicas combinadas se lavaron con 50 ml de agua y 50 ml de solución saturada de cloruro de sodio y se secaron sobre sulfato de magnesio. El solvente se removió al vacío y se hizo cromatografía en silica usando heptano/diclorometano (10:1) como el eluyente aforado, para producir 5.7 g (6.7 mmol, 71.4%) del ligando como un aceite ligeramente blancuzco. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 - 7.21 (m, 20H, aromático), 6.84, 6.79 (1 x d, 1 x s, 2H, indenil-C=CH), 3.85, 3.59 (1 x m, 1 x s, 2H, bencilico), 2.26, 2.19, 2.16, 2.15 (4 x s, 6H, CH₃), 1.37 - 1.26 (m x s, 36H, C(CH₃)₃), 0.41, 0.27, 0.09, -0.11, -0.13 (5 x s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1-indenil) circonio.

En un matraz de fondo redondo de 100 ml secado a la llama se disolvieron 3.8 g (4.5 mmol) de bis-[4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil-silano en 38 ml de dietil eter y 3.7 ml (2.05 eq., 2.5 M en tolueno) n-butil litio a temperatura ambiente. Después de agitar toda la noche se agregaron en porciones 1.1 g (4.7



mmol) de tetracloruro de circonio. La agitación se continuó por 5h y el sólido se extrajo por filtración y se lavó dos veces con 15 ml de dietil eter cada una.

El sólido se extrajo con 100 ml de diclorometano. Se removió el solvente al vacío produciendo 1.2 g (1.2 mmol, 27%) del complejo racémico. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (s, 2H, aromático), 7.63, 7.51, 7.44 (3 x m, 18H, aromático), 6.99 (s, 2H, indenil-C=CH), 2.31 (s, 6H, CH₃), 1.37 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1.36, 1.32 (2 x s, 36H, C(CH₃)₃) ppm.

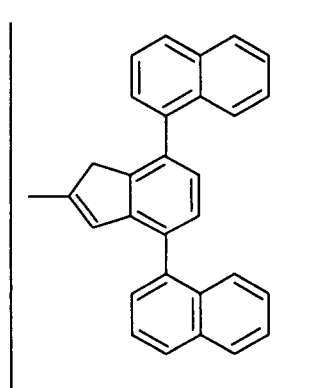
EJEMPLO 2

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis (2-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio.

4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1H-indeno

En un matraz de fondo redondo de 500 ml se colocaron 17.6 g (61.1 mmol) de 4,7-dibromo-2-metil-1H-indeno, 26.3 g (2.5 eq.) de ácido 1-naftilborónico, 274 mg (2 mol %) de acetato de paladio, 42.23 g (2.5 eq.) de carbonato de potasio, 39.4 g (2 eq.) de bromuro de tetrabutilamonio, 169

ml de agua degasificada y 169 ml de tolueno degasificado. La mezcla se agitó a reflujo durante 20h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se adicionaron 100 ml de tolueno y 100 ml de agua. La fase acuosa se extrajo tres veces con 100



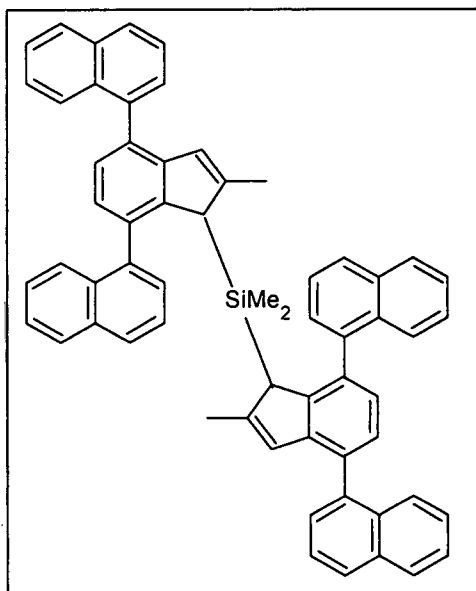
ml de tolueno. Las capas orgánicas se combinaron y se lavaron una vez con 100 ml de hidróxido de sodio 2M y tres veces con 50 ml de agua cada vez, y se secó sobre sulfato de magnesio. se removió el solvente al vacío y se purificó por cromatografía flash sobre silica usando heptano/diclorometano (10:1) rendimiento 5 15.3 g (40 mmol, 65 %) del indeno deseado como un sólido blanco. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.11, 7.89 - 7.77, 7.57 - 7.26 (3 x m, 16H, aromático), 6.61, 6.18 (2 x s, 1H, indenil- $\text{C}=\text{CH}$), 3.49 ("d", 2H, bencílico), 2.09 (2 x s, 3H, CH_3) ppm.

Bis-[4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil- silano

10

En un matraz de fondo redondo de 250 ml secado a la llama se disolvieron 2.0 g (5.2 mmol) de 4,7-bis-(1 -naftil)-2-metil-1H-indeno en 34 ml de tolueno y 2 ml de THF. 2.2 ml (1.05 eq., 2.5 M en tolueno) se adicionó gota a gota n-butil litio a temperatura ambiente y la solución se calentó a 80°C durante 1h. Después de enfriar a 50°C, se adicionaron 337

20

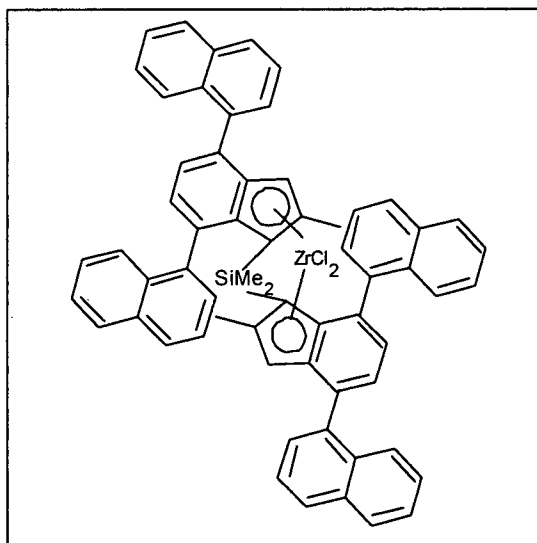


mg (0.5 eq.) de dimetildiclorosilano y la mezcla de reacción se agitó durante 17h a 60°C. La mezcla se agregó sobre 100 ml de agua. La fase acuosa se extrajo 3 x 30 con 50 ml de tolueno cada vez y las capas orgánicas combinadas se lavaron con 50 ml de agua y 50 ml de una solución de cloruro de sodio saturada, y se cō sobre

sulfato de magnesio. Se removió el solvente al vacío y se hizo cromatografía sobre silica usando heptano/diclorometano (10:1) como el eluyente para dar 1.8 g (2.2 mmol, 84 %) del ligando, como un aceite ligeramente blancuzco. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): = 8.08 - 7.29 (m, 32H, aromático), 6.35, 6.26 (2 x d, 2H, indenil-C=CH), 4.04 - 3.94 (m, 2H, bencilico), 2.24 - 2.15 (m, 6H, CH₃), 0.00, - 0.01, - 0.02, - 0.03, - 0.04 (5 x s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis (4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1- indenil) circonio

En un matraz de fondo redondo de 100 ml seco a la llama se disolvieron 1.8 g (2.2 mmol) de bis-[4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil-silano en 18 ml de dietil eter y 1.8 ml (2.05 eq., 2.5 M en tolueno) se adicionó n-butil litio a temperatura ambiente. Después de agitar durante toda la noche, se



adicionaron en porciones 536 mg (2.3 mmol) de tetracloruro de circonio, se continuó la agitación durante 2h y se removió el solvente al vacío. Se adicionaron 30 ml de tolueno y 1.8 ml de THF y la mezcla se agitó durante 4h a 75°C. Se removió el solvente y se separó el complejo por extracción con tolueno para producir 430 mg (0.44 mmol, 20 %) del complejo racémico. ¹H-NMR (500 MHz,

CDCl₃): δ = 8.04 - 7.11 (m, 32H, aromático), 6.65 (s, 2H, indenil-C=CH), 2.21 (s, 6H, CH₃), 1.27 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

EJEMPLO COMPARATIVO 3:

5

Bis(2,4,7-trimetil-1H-inden-1-il)-dimetil-silano

Bis(2,4,7-trimetil-1H-inden-1-il)-dimetil-silano

10 10.6 ml (26.5 mmol) de una solución 2.5 M de n-butil litio en hexano se
adicionaron a una solución de 4.2 g (26.5 mmol) de 2,4,7-trimetilindeno en 50 ml
de tetrahidrofurano a 0°C y la mezcla se calentó a reflujo por otra hora y luego se
adicionó a una solución de 3.42 g de dimetildiclorosilano en 12 ml de
tetrahidrofurano a temperatura ambiente. La suspensión roja se agitó a
15 temperatura ambiente durante 4 horas y se calentó a reflujo por 4 horas más. La
mezcla se vertió en hielo y se extrajo con dietil eter. Las fases orgánicas
combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporaron a sequedad. La
recristalización en hexano produjo 3.95 g (10.6 mmol) de bis(2,4,7-trimetil-1H-
inden-1-il)-dimetilsilano.

20

EJEMPLO COMPARATIVO 4:

86

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trimetil-indenil)-circonio

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis (2,4,7-trimetil-indenil)-circonio

5 Continuando con el producto producido en el ejemplo comparativo 3, 4.32 ml (10.8 mmol) de una solución 2.5 M de n-butil litio en hexano se adicionó a una solución de 2.0 g (5.4 mmol) de bis(2,4,7-trimetil-1H-inden-1-il]-dimetilsilano en 40 ml de dietiléter a 0°C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se concentró a 25 ml y el precipitado se filtró en una placa G4. Después de
10 lavarse con hexano la sal dilutida se adicionó a 1.26 g (5.4 mmol) de tetracloruro de circonio en 25 ml de cloruro de metileno a -78°C. El solvente se removió al vacío resultando un metaloceno crudo con una relación rac/meso de 1:1. La purificación y la separación de rac:meso se hizo por cristalización fraccionada con cloruro de metileno/hexano.

15

PREPARACION DE SÍLICA TRATADA CON METILALUMINOXANO

EXAMPLE 5

20 A una suspensión agitada de 293 g de sílica (Grace XPO2107, seca a 180°C y 1 mbar por 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 1500 mL de tolueno se le adicionaron lentamente 300 mL de una solución 30 % en

peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debía superar 30°C. Después de que se completó la adición, la mezcla se agitó por dos horas a temperatura ambiente y se separó por filtración. El residuo se lavó con dos porciones de 1500 mL de tolueno y tres porciones de 1500 mL de isohexano y se secó al vacío hasta peso constante. La sílica gel tratada con metilaluminoxano se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento de 408 g.

PREPARACION DE CATALIZADORES DE METALOCENO SOPORTADOS:

10

EJEMPLO 6

10.0 g de la sílica tratada con metilaluminoxano preparada en el ejemplo 5 se colocó en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa.

15 Se adicionó una cantidad mínima de tolueno y la sílica tratada se agitó cuidadosamente con una espátula para eliminar cualquier burbuja de aire en la columna. El exceso de tolueno se removió por filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado se mezclaron 361 mg de dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-1-indenil) circonio (preparado en el ejemplo 1) con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de una solución 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). El lodo se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta

20

solución luego se adiciona cuidadosamente a la parte superior de la sílica tratada con metilaluminoxano y se filtró lentamente durante aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte alta de la sílica, se detiene el proceso de filtración y la torta del filtro se agita cuidadosamente y a fondo por medio de una espátula. Al catalizador se le permite luego reposar durante una hora. El solvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca con una purga de nitrógeno hasta peso constante. Se obtiene el catalizador como un polvo rojizo de flujo libre con un rendimiento de 11.8 g.

EJEMPLO 7

10.0 g de sílica tratada con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 5 se colocó en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se adicionó una cantidad mínima de tolueno y la sílica tratada se agitó cuidadosamente con una espátula para eliminar cualquier burbuja de aire en la columna. El exceso de tolueno se eliminó por filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado se mezclaron 353 mg de dicloruro de dimetilsilanodibis(2-metil-4,7-bis-(1 naftil) indenil) circonio (preparado en el ejemplo 2) con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de una solución 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). El lodo se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se adicionó

cuidadosamente a la parte superior de la sílica tratada con metilaluminoxano y se filtró lentamente durante aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte alta de la sílica, se detuvo el proceso de filtración y la torta del filtro se agitó cuidadosa y a fondo por medio de una espátula. Al catalizador se le permite luego reposar durante una hora. El solvente residual se filtró y el catalizador se lavó dos veces con isohexano (20 mL) y se secó con una purga de nitrógeno hasta peso constante. Se obtuvo el catalizador como un polvo rojizo de flujo libre, con un rendimiento de 11.5 g.

EJEMPLO COMPARATIVO 8

10.0 g de sílica tratada con aluminoxano preparada en el ejemplo 1.2 se colocó en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se adicionó una cantidad mínima de tolueno y la sílica tratada se agitó cuidadosamente con una espátula para eliminar cualquier burbuja de aire en la columna. El exceso de tolueno se eliminó por filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado se mezclaron 191 mg de dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trimetil-indenil)-circonio (preparado en el Ejemplo comparativo 4) con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de una solución 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). El lodo se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se adicionó cuidadosamente a la parte superior de la sílica tratada

con metilaluminoxano y se filtró lentamente durante aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte alta de la silica, se detiene el proceso de filtración y la torta del filtro se agitó cuidadosa y a fondo por medio de una espátula. Al catalizador se le permite reposar durante una hora. El solvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se secó con una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo naranja de flujo libre con un rendimiento de 11.5 g.

POLIMERIZACIONES

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

Un autoclave seco y purgado con nitrógeno de 5 dm³ equipado con un agitador se carga si se desea con un lecho de semilla de polímero de metaloceno de 100 g. Opcionalmente, se introduce una cierta cantidad de hidrógeno. se introducen Triisobutilaluminio (1 cm³ de una solución 10 % en peso en heptano), propileno líquido (la mitad de la cantidad total usada para la corrida), y opcionalmente, una cierta cantidad de etileno y la mezcla se agita por lo menos por 5 minutos (velocidad de agitación 200 rpm) a 20°C. Luego el catalizador metaloceno soportado, suspendido en 5 cm³ de aceite blanco, se inyecta con propileno líquido (la mitad de la cantidad total usada para laq corrida). El reactor

se calienta a la temperatura de la corrida medida internamente (65, 60 ó 30 °C) en 11 minutos. A la reacción de polimerización se le permite proceder a la temperatura de la corrida ya sea por 15 ó 60 minutos. Durante los 60 minutos de las corridas de co-polimerización la presión del reactor se mantiene con alimentación continua de etileno y propileno. La polimerización se detiene por la liberación del monómero y el enfriamiento del reactor. El polímero se descarga y se seca a presión reducida.

Los siguientes ejemplos se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento de polimerización descrito anteriormente:

Tabla 1: Polimerizaciones

Poli. Ejemplo	Catalizador del ejemplo	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Producido [g]	Productividad [polímero g/catalizador* hora g]
1	6	-	1830	-	68	65	60	119	1750
2	6	50	1834	-	52	65	60	692	13300
3	6	10	1836	20	75	65	60	210	2800
4	6	10	1767	60	75	65	60	233	3100
5	7	-	1838	-	110	65	60	132	1200
6	7	50	1834	-	56	65	60	532	9500
7	7	10	1756	20	60	65	60	117	1950
8	7	10	1780	60	60	65	60	172	2870

92

9	8	-	1836	-	60	65	60	62	1033
10	8	50	1832	-	58	65	60	412	7100
11	8	10	1820	20	62	65	60	90	1450
12	8	10	1824	60	60	65	60	107	1780

Tabla 2: Propiedades del polímero:

Poli. Ejemplo	Catalizador del ejemplo	C2 [% en peso]	Tm [°C]	MFR 2.16 [g/10 ¹]	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	XS [%en peso]
1	6	-	147	0.2	817	2.3	1.4
2	6	-	149	16.3	207	2.3	1.1
3	6	2.2	135	8.5	289	2.0	1.4
4	6	5.2	113	10.0	237	2.2	1.6
5	7	-	147	0.01	1420	2.4	1.4
6	7	-	148	3.3	330	2.5	1.1
7	7	2.5	130	5.9	309	2.7	1.4
8	7	5.5	111	7.9	295	2.5	1.7
9	8	-	144	Fuera del rango medible	73	2.6	n.d
10	8	-	146	Fuera del rango medible	19	2.7	n.d
11	8	Material de cera pegajoso					
12	8	Material de cera pegajoso					

Análisis de resultados

La Tabla 1 y la Tabla 2 representan los datos crudos presentados por el ensayo de la corrida; las tablas restantes 3 – 5 muestran los datos para la relación de propileno a etileno (o si es un homo- polímero de propileno) y si se usa hidrógeno en el proceso de polimerización.

Homo-polimeros de propileno

Análisis 1: Producción de homo-polímeros de propileno sin el uso de hidrógeno.

La Tabla 3 muestra los resultados de dos catalizadores metalloceno experimentales conforme con los requerimientos de la invención comparada con un ejemplo comparativo.

Las comparaciones individuales del catalizador entre los ejemplos inventivos 1 y 5 y el ejemplo comparativo 9 sustentan las mejoras notables sobre el estado del arte. Cuando los ejemplos 1 y 5 se comparan con el ejemplo comparativo 9, los ejemplos inventivos presentan significativamente tasas más bajas de MFR 2.16 y aumentos en el peso molecular y en el punto de fusión del polímero (Tm). Específicamente para MFR 2.16 los ejemplos inventivos 1 y 5

muestran valores MFR de menos de 0.2 mientras que el MFR del polímero producido en el ejemplo comparativo 9 es tan alto que el MFR se sale del rango y no se puede medir. Para el punto de fusión del polímero (Tm), los ejemplos inventivos 1 y 5 muestran un incremento respectivo de 3°C sobre el valor original.

5 Para el peso molecular, los ejemplos inventivos 1 y 5 muestran un incremento respectivo de más de 10 a 20 veces del valor original. Este aumento dramático del peso molecular abre un acceso completo a los campos de aplicación como películas, tubos u hojas, donde es obligatorio un alto peso molecular. Aún más sorprendente es que los ejemplos inventivos muestran estas mejoras dramáticas

10 en las propiedades del producto así como niveles de productividad más altos. El ejemplo inventivo 1 muestra un aumento de 69% en la productividad y el ejemplo inventivo 5 muestra 16% de aumento en la productividad sobre el valor original.

Análisis 2: Producción de homo-polímeros de propileno con el uso de

15 **hidrógeno.**

La Tabla 4 muestra los resultados de dos catalizadores metalloceno experimentales conforme con los requerimientos de la invención comparada con un ejemplo comparativo.

20

Las comparaciones individuales del catalizador entre los ejemplos inventivos 2 y 6 y el ejemplo comparativo 10 de nuevo sustentan las mejoras

notables sobre el estado del arte. Cuando los ejemplos 2 y 6 se comparan con el ejemplo comparativo 10, los ejemplos inventivos presentan significativamente tasas más bajas de MFR 2.16 y aumentos en el peso molecular y en el punto de fusión del polímero (T_m). Específicamente para MFR 2.16 los ejemplos inventivos 2 y 6 muestran valores MFR de menos de 16.3 mientras que el MFR del polímero producido en el ejemplo comparativo 10 es tan alto que el MFR se sale del rango y no se puede medir. Para el punto de fusión del polímero (T_m), los ejemplos inventivos 2 y 6 muestran un incremento respectivo de 2 a 3°C sobre el valor original. Para el peso molecular, los ejemplos inventivos 2 y 6 muestran un incremento respectivo de más de 10 a 17 veces del valor original. Este aumento dramático del peso molecular abre un acceso completo a los campos de aplicación como películas, fibras y moldeo por inyección, donde es obligatorio un peso molecular en el rango logrado. Aún más sorprendente es que los ejemplos inventivos muestran estas mejoras dramáticas en las propiedades del producto así como niveles de productividad más altos. El ejemplo inventivo 2 muestra un aumento de 87% en la productividad y el ejemplo inventivo 6 muestra 34% de aumento en la productividad sobre el valor original.

Co-polímeros propileno/etileno

El desempeño de la polimerización y las propiedades de los productos hechos del catalizador inventivo se ensayaron en dos niveles de una mezcla

etileno/propileno para producir co-polímeros (Tabla 5). En cada caso se ensayaron los catalizadores inventivos de los ejemplos 6 y 7 , y se compararon contra el catalizador comparativo del ejemplo 8.

5 **Análisis 3: Producción de co-polímeros de propileno/etileno con una relación propileno/etileno de aproximadamente 90 y 30 (20 g resp. 60 g de etileno) en la presencia de hidrógeno.**

10 Dos catalizadores inventivos (ejemplos 3, 4 y 7, 8) se ensayaron contra el catalizador comparativo (ejemplos 11, 12), los resultados se presentan en la Tabla 5. Como antes, el catalizador inventivo muestra mejoras significativas sobre el catalizador comparativo. Bajo las condiciones estándar aplicadas a los co-polímeros ensayados aleatoriamente y usando el catalizador comparativo no fue posible producir un polímero más largo. El producto separado de la polimerización
15 fue un material de cera pegajoso. Como consecuencia, tal catalizador no se puede usar comercialmente. Específicamente para MFR 2.16, los ejemplos inventivos 3, 4 y 7, 8 muestran valores MFR todavía menores de 10 mientras que el MFR de las ceras (como se indicó anteriormente el material no era un polímero más largo) producido en los ejemplos comparativos 11 y 12 fue tan alto que el MFR se sale
20 del rango y no se puede medir. Para el peso molecular, los ejemplos inventivos 3, 4 y 7, 8 muestran aún valores por encima de 230 kg/mol que abre un acceso completo a los campos de aplicación como películas altamente transparentes,

fibras y moldeo por inyección altamente transparente. Aún más sorprendente es que los ejemplos inventivos muestran estas mejoras dramáticas en las propiedades del producto así como niveles de productividad más altos. Los ejemplos inventivos 3 y 7 donde se usaron 20 g de etileno en la polimerización muestra 93% y 34% de aumento en la productividad sobre el valor comparable directamente del ejemplo 11 y los ejemplos inventivos 4 y 8, donde se usaron 60 g de etileno, muestran 74% y 61% de incremento en la productividad sobre el valor comparable directamente del ejemplo 12.

Mientras la descripción anterior contiene muchas especificaciones, estas especificaciones no deben ser interpretadas como limitaciones de la invención sino meramente como implementaciones preferidas de ellas. Aquellos versados en el arte imaginarán muchas otras incorporaciones en el alcance y en el espíritu de las reivindicaciones como se define por las reivindicaciones anexas aquí.

Tabla 3: Producción de homo-polímeros de propileno sin el uso de hidrógeno

Poli ejemplo	Catalizador del ejemplo	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Producido [g]	Productividad [g polimero /g catalizador x hora]	Tm [°C]	MFR 2.16 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	Xs [% en peso]
1	6	-	1830	-	68	65	60	119	1750	147	0.2	817	2.3	1.4
5	7	-	1838	-	110	65	60	132	1200	147	0.01	1420	2.4	1.4
9	8	-	1836	-	60	65	60	62	1033	144	Fuera del rango medible	73	2.6	n.d

Tabla 4: Producción de homo-polimeros de propileno con el uso de hidrógeno

Poli ejemplo	Catalizador del ejemplo	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Producido [g]	Productividad [g polimero /g catalizador x hora]	Tm [°C]	MFR 2.16 [g/10 ¹]	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	Xs [% en peso]
2	6	50	1834	-	52	65	60	692	13300	149	16.3	207	2.3	1.1
6	7	50	1834	-	56	65	60	532	9500	148	3.3	330	2.5	1.1
10	8	50	1832	-	58	65	60	412	7100	146	Fuera del rango medible	19	2.7	n.d

5

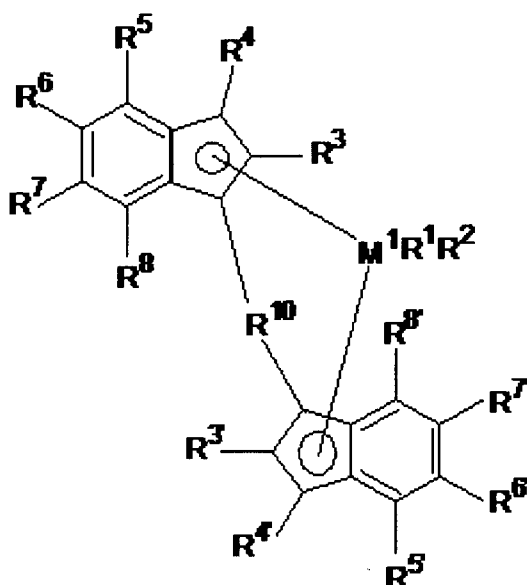
Tabla 5: Producción de co-polímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 90 y 30 (20 g resp. 60 g de etileno) en presencia de hidrógeno

Poli ejemplo	Catalizador del ejemplo	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Producido [g]	Productividad [g polimero /g catalizador x hora]	C2 [% en peso]	Tm [°C]	MFR 2.16 [g/10 ¹]	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	Xs [% en peso]
3	6	10	1836	20	75	65	60	210	2800	2.2	135	8.5	289	2.0	1.4
4	6	10	1767	60	75	65	60	233	3100	5.2	113	10.0	237	2.2	1.6
7	7	10	1756	20	60	65	60	117	1950	2.5	130	5.9	309	2.7	1.4
8	7	10	1780	60	60	65	60	172	2870	5.5	111	7.9	295	2.5	1.7
11	8	10	1820	20	62	65	60	90	1450	Material de cera pegajoso					
12	8	10	1824	60	60	65	60	107	1780	Material de cera pegajoso					

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende un compuesto metalloceno
que tiene la fórmula 1:



En la cual

M¹ es un metal de los grupos 4 - 6 de la tabla periódica de los elementos,

R¹ y R² son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo

NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillos.

R^3 y $\text{R}^{3'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar opcionalmente halogenado y/o contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, dicho grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

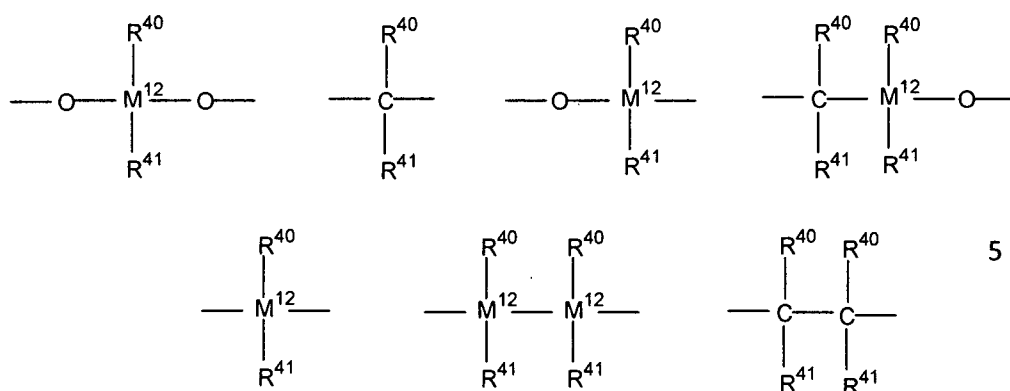
R⁴ y R^{4'}

son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N y P, dicho grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, y un grupo NR₂³², donde R³² es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

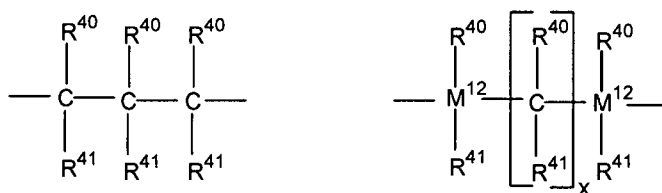
R⁵ R^{5'} R⁸ y R^{8'} son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquenilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono o un grupo sililaril sustituido o no sustituido, o un grupo (alquil)(silil)aril, y opcionalmente

puede estar halogenado y/o pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P.

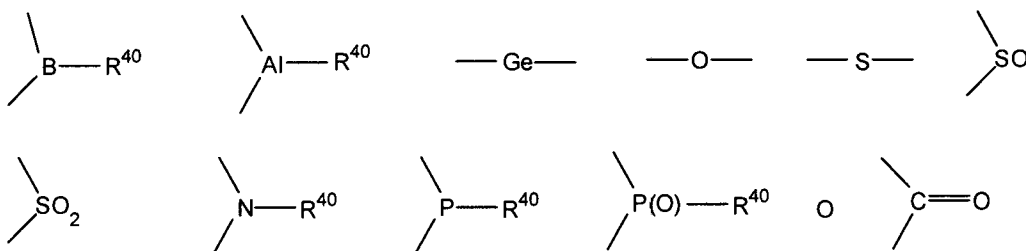
R⁶, R^{6'}, R⁷ y R^{7'} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar
5 opcionalmente halogenado y/o contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un
10 grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de
15 halógeno, o un grupo NR₂³², donde R³² es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,
R¹⁰ es un grupo puente donde R¹⁰ se selecciona de:



5



10



15

Donde

R^{40} y R^{41} , incluso si se tiene el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que puede estar opcionalmente halogenado y que puede contener heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo que 1 a cerca de 10 átomos de

carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilsilil sustituido o no
5 sustituido, un grupo alquil (aril)(silil), un grupo arilsilil o un grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, o donde R^{40} y R^{41} junto con los átomos que los conectan puede formar uno o más sistemas cíclicos,

x es un entero de 1 a 18,

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

10 R^{10} también puede unir dos unidades de la formula 1 la una a la otra.

2. La composición del catalizador de la reivindicación 1 donde:

M^1 Es un metal del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo alquilo de 1 a
15 cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o más sistemas de anillos,

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de halógeno o un
20 grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede opcionalmente estar halogenado y opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el

grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca
 de 10 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 10
 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 20 átomos de
 carbono, un grupo alquilarilalquenilo de 9 a cerca de 20 átomos de
 5 carbono, un grupo arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono, un grupo
 alcoxi de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a
 cerca de 10 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de
 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de
 carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 10 átomos de carbono, un
 10 grupo alquenilo de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, y un grupo
 NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de
 carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 10 átomos de carbono.

R^4 y $\text{R}^{4'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, o un
 grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que pueden estar
 15 opcionalmente halogenado y/o pueden opcionalmente contener uno o
 más heteroátomos seleccionados Si, B, Al, O, S, N y P

R^5 , $\text{R}^{5'}$, R^8 y $\text{R}^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo de 6
 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a
 cerca de 40 átomos de carbono y pueden opcionalmente
 20 contener uno o más heteroátomos seleccionados de B, Al, O,
 S, N, P, F, Cl, y Br.

$R^6, R^{6'}, R^7$ y $R^{7'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que puede estar halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de B, Al, O, S, N y P,

5 R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ ó $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, en particular un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a cerca de 14 átomos de carbono, un
10 grupo alquilaril de 7 a cerca de 14 átomos de carbono,

3. La composición del catalizador de la reivindicación 1 donde:

M^1 Es circonio

R^1 y R^2 son idénticos y son metilo, cloro o fenolato,

15 R^3 y $R^{3'}$ son idénticos y son un grupo hidrocarbonado lineal, cíclico o ramificado seleccionado de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, ciclopropilo, n-butilo, t-butilo, t-butil-metilo, i-butil, s-butil, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, ciclopropil-metilo, ciclopentilo, ciclopentil-metilo, ciclohexilo, ciclohexil-metilo, (1-adamantil)metilo, (2-adamantil)metilo, bencilo, fenil-etilo y fenil-propilo,

20 R^4 y $R^{4'}$ son idénticos y son cada uno un átomo de hidrógeno,

$R^5, R^{5'}, R^8$ y $R^{8'}$ Son idénticos y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, seleccionado de fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono que opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, el grupo alquilaril se selecciona de 4-metil-fenilo, 4-etil-fenilo, 4-i-propil-fenilo, 4-t-butil-fenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metoxi-fenil y 2,3,4,5,6-pentafluorofenilo,

$R^6, R^{6'}, R^7$ y $R^{7'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno.

La unidad puente 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 o 3,3,3-trifluoropropilo.

4. La composición del catalizador de la reivindicación 1 donde,

M^1 es circonio,

R^1 y R^2 Son idénticos y son metilo o cloro

R^3 y $R^{3'}$ Son idénticos y son cada uno metilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, ciclohexil-metilo, t-butil-metilo (1-adamantil)metilo (2-adamantil)metilo, bencilo, fenetilo o fenil-propilo,

R^4 y $R^{4'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno

$R^5, R^{5'}, R^8$ y $R^{8'}$ Son idénticos y son cada fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 4-metil-fenilo, 4-etil-fenilo, 4-i- propil-fenilo, 4-t-butil-fenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metoxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluoro enilo,

5 $R^6, R^{6'}, R^7$ y $R^{7'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno.

[La unidad puente 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 o 3,3,3-trifluoropropilo.

10

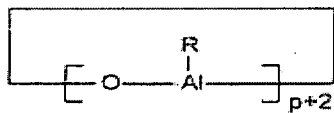
5. La composición del catalizador de la reivindicación 1 además incluye un aluminoxano, un ácido de Lewis o un compuesto iónico capaz de convertir el compuesto metalloceno a un compuesto catiónico.

15

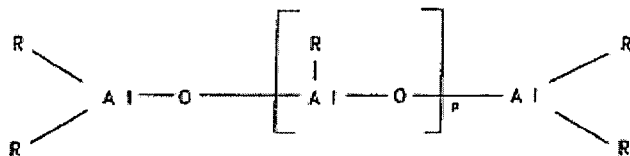
6. La composición del catalizador de la reivindicación 5 donde el aluminoxano es un compuesto que tiene la fórmula general seleccionada de una de las fórmulas 6, 7, 8 ó 9.

20

5

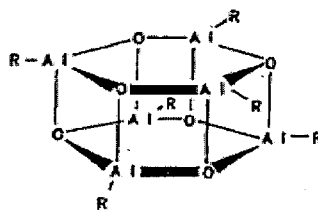


(Formula 7).



(Formula 8).

10

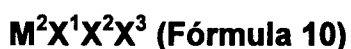


(Formula 9)

15

Donde los radicales R en las fórmulas (6), (7), (8) y (9) pueden ser idénticas o diferentes y son cada una un grupo alquilo de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 18 átomos de carbono, bencilo o hidrógeno, y p es un entero de 2 a 50.

7. La composición del catalizador de la reivindicación 5 donde el ácido de Lewis es un compuesto que tiene la fórmula 10,



5

Donde

M^2 es B, Al, o Ga, y

X^1 , X^2 y X^3 son el mismo o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a
10 cerca de 15 átomos de carbono, alquilaril, arilalquil, haloalquil o haloaril cada uno teniendo de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquil y de 6-20 átomos de carbono en el radical aril o fluor, cloro, bromo o yodo.

8. La composición del catalizador de la reivindicación 7 donde el ácido de
15 Lewis comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5- difluorofenil)borano, tris(4-fluoro metilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(toluil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5- difluorofenil)borano y
20 tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

9. La composición del catalizador de la reivindicación 5 donde el compuesto iónico seleccionado del grupo que consiste de:

Trietilamoniotetra(fenil)borato

Tributilamoniotetra(fenil)borato

5 Trimetilamoniotetra(toluil)borato

Tributilamoniotetra(toluil)borato

Tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,

Tributilamoniotetra(pentafluorofenil)aluminato,

Tripopilamoniotetra(dimetilfenil)borato,

10 Tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,

tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,

N,N-dimetillociclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilaniliniotetra(fenil)borato,

15 N,N-dietilaniliniotetra(fenil)borato,

N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

di(ciclohexil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

20 trifenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,

trietilfosfoniotetrakis(fenil)borato,

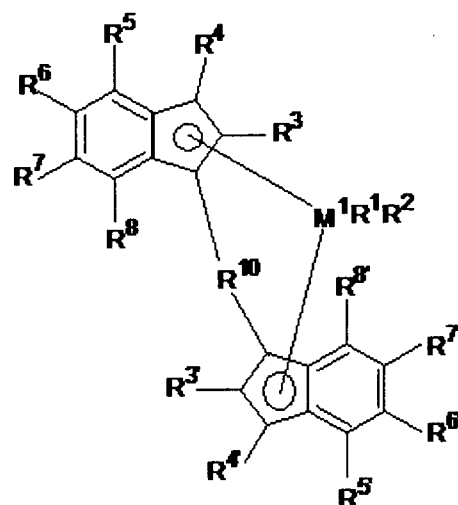
difenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,

tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,
5 trifenilcarbeniotetrakis(fenil)aluminato,
ferrocenotetrakis(pentafluorofenil)borato y
ferrocenotetrakis(pentafluorofenil) aluminato.

10. La composición del catalizador de la reivindicación 5 que además incluye un
10 soporte sólido poroso particulado.

11. La composición del catalizador de la reivindicación 10 donde el soporte
sólido particulado comprende al menos un material seleccionado del grupo que
consiste de dióxido de silicio, óxido de aluminio, aluminosilicatos, zeolitas, MgO,
15 ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂O, K₂O, LiO₂ óxidos Mg/Al u óxidos
Al/Mg/Si, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCl₂, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃,
Mg(NO₃)₂ y Al(NO₃)₃, polietileno, polipropileno, polibuteno, poliestireno,
poliestireno entrecruzado – divinilbenceno, cloruro de polivinilo, co-polímero
acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliéster,
20 poliacetal y alcohol polivinílico.

12. Un método para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto una o más olefinas cada una teniendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono en condiciones de reacción de polimerización de olefinas con un sistema catalizador que incluye un componente metaloceno en puente que tiene la fórmula general 1,



En la cual

M¹ es un metal de los grupos 4 - 6 de la tabla periódica de los elementos,
R¹ y R² son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un

114

grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillos.

- 5 **R^3 y $\text{R}^{3'}$** son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar opcionalmente halogenado y/o contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, dicho grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20
- 10 átomos de carbono, un grupo alquilalqueno de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalqueno de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20
- 15 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo
- 20 de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R⁴ y R^{4'}

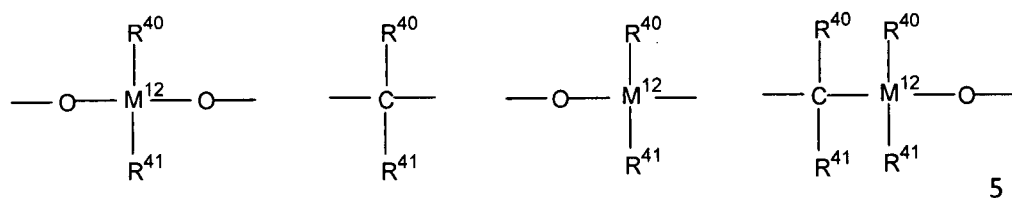
son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N y P, dicho grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, y un grupo NR₂³², donde R³² es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R⁵ R^{5'} R⁸ y R^{8'} son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquenilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono o un grupo sililaril sustituido o no sustituido, o un grupo (alquil)(silil)aril, y

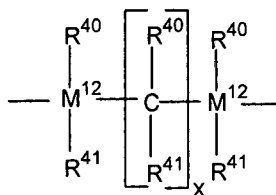
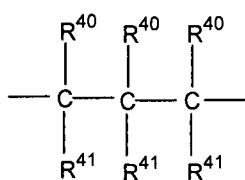
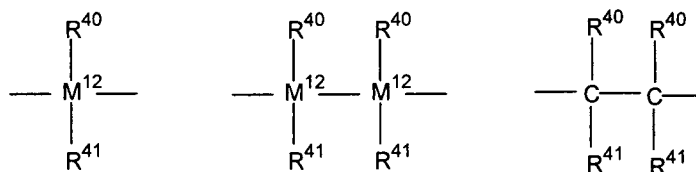
opcionalmente puede estar halogenado y/o pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P.

R⁶, R^{6'}, R⁷ y R^{7'} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar opcionalmente halogenado y/o contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, y un grupo NR₂³², donde R³² es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

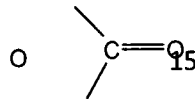
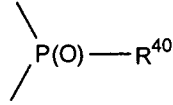
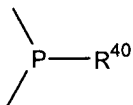
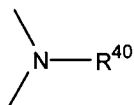
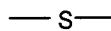
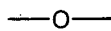
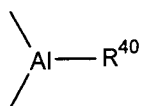
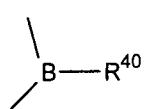
R¹⁰ es un grupo puente donde R¹⁰ se selecciona de:



5



10



Donde

R^{40} y R^{41} , incluso si se tiene el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que puede estar opcionalmente halogenado y que puede contener heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 30

átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo que 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilsilil sustituido o no sustituido, un grupo alquil (aril)(silil), un grupo arilsilil y un grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, o donde R^{40} y R^{41} junto con los átomos que los conectan puede formar uno o más sistemas cíclicos,

x es un entero de 1 a 18,

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

R^{10} también puede unir dos unidades de la fórmula 1 la una a la otra.

13. El método de la reivindicación 12 donde:

M^1 Es un metal del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o más sistemas de anillos,

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o puede opcionalmente contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilalquenilo de 9 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, y un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 10 átomos de carbono.

R^4 y $R^{4'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que puede estar opcionalmente halogenado y/o puede opcionalmente contener 1 o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P.

R^5 , $R^{5'}$, R^8 y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a

cerca de 40 átomos de carbono y pueden opcionalmente
contener uno o más heteroátomos seleccionados de B, Al, O,
S, N, P, F, Cl y Br.

$R^6, R^{6'}, R^7$ y $R^{7'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de
hidrógeno, o un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono
que puede estar halogenado y/o que puede contener uno o
más heteroátomos seleccionados de B, Al, O, S, N y P,

R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ ó $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, donde R^{40} y R^{41}
son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo
hidrocarbonado de 1 a cerca de 40 átomos de carbono seleccionado de un grupo
alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40
átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a cerca de 14 átomos de carbono, y
un grupo alquilaril de 7 a cerca de 14 átomos de carbono,

14. El método de la reivindicación 12 donde:

M^1 Es circonio

R^1 y R^2 son idénticos y son metilo, cloro o fenolato,

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos y son un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado
seleccionado de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, ciclopropilo, n-butilo,
t-butilo, t-butil-metilo, i-butilo, s-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-
octilo, n-nonilo, n-decilo, ciclopropil-metilo, ciclopentilo, ciclopentil-

metilo, ciclohexilo, ciclohexil-metilo, (1-adamantil)metilo, (2-adamantil)metilo, bencilo, feniletilo o fenil-propilo,

R^4 y $R^{4'}$ son idénticos y son cada uno un átomo de hidrógeno,

R^5 , $R^{5'}$, R^8 y R^8 Son idénticos y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, seleccionado de fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, o un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono que opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, el grupo alquilarilo seselecciona de 4-metil-fenilo, 4-etil-fenilo, 4-i-propil-fenilo, 4-t-butil-fenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metoxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorofenilo,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 y $R^{7'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno.

La unidad puente 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 o 3,3,3-trifluoropropilo.

15. El método de la reivindicación 12 en donde

M^1 es circonio,

R^1 y R^2 Son idénticos y son metilo o cloro

R^3 y $R^{3'}$ Son idénticos y son cada uno metilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, ciclohexil-metilo, t-butil-metilo (1-adamantil)metilo (2-adamantil)metilo, bencilo, fenetilo o fenil-propilo,

R^4 y $R^{4'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno

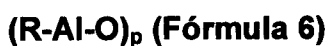
5 R^5 , $R^{5'}$, R^8 y $R^{8'}$ Son idénticos y son cada fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 4-metil-fenilo, 4-etil-fenilo, 4-i- propil-fenilo, 4-t-butil-fenilo, 3,5-dimetilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metoxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorofenilo,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 y $R^{7'}$ Son idénticos y cada uno es un átomo de hidrógeno.

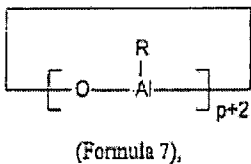
10 La unidad puente R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$ o $R^{40}R^{41}Ge=$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, bencilo o 3,3,3-trifluoropropilo.

15 16. El método de la reivindicación 12 en donde el sistema catalizador incluye además un aluminoxano, un ácido de Lewis o un compuesto iónico capaz de convertir el compuesto metalloceno en un compuesto catiónico.

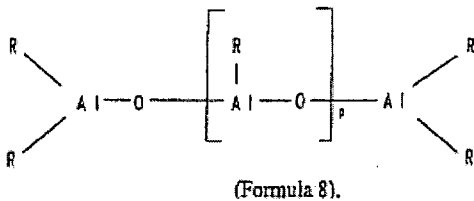
17. El método de la reivindicación 16 en donde el aluminoxano es un
20 compuesto que tiene la fórmula general seleccionada de una de las fórmulas 6, 7, 8 ó 9:



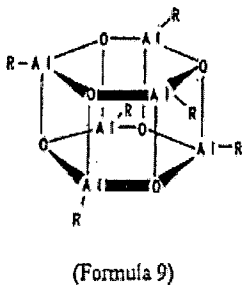
5



10

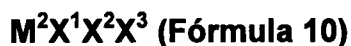


15



En donde los radicales R en las fórmulas (6), (7), (8) y (9) pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un grupo alquilo de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 18 átomos de carbono, bencilo o hidrógeno y p es un entero de 2 a 50.

18. La composición del catalizador de la reivindicación 16 en donde el ácido de Lewis es un compuesto que tiene la fórmula 10:



En donde

5 M^2 es B, Al o Ga, y

X^1 , X^2 y X^3 son el mismo o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, alquilaril, arilalquil, haloalquil o haloaril cada uno teniendo de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquil y de 6-20 átomos de
10 carbono en el radical aril o flúor, cloro, bromo o yodo.

19. El método de la reivindicación 18 en donde el ácido de Lewis comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifenilborano,
15 tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5- difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(toluil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5- difluorofenil)borano y tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

20. El método de la reivindicación 16 donde el compuesto iónico comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de:
trietilamoniotetra(fenil)borato

tributilamoniotetra(fenil)borato

trimetilamoniotetra(toluil)borato

tributilamoniotetra(toluil)borato

tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,

5 tributilamoniotetra(pentafluorofenil)aluminato,

tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato,

tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,

tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,

N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

10 N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilaniliniotetra(fenil)borato,

N,N-dietilaniliniotetra(fenil)borato,

N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

15 di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

di(ciclohexil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

trifenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,

trietilfosfoniotetrakis(fenil)borato,

difenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,

20 tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,

tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,

trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

trifenilcarbeniotetrakis(fenil)aluminato,

ferrocenotetrakis(pentafluorofenil)borato

y

ferrocenotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

5

21. El método de la reivindicación 12 donde una o más olefinas incluyen propileno y/o etileno.

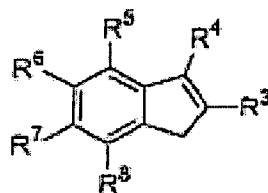
22. El método de la reivindicación 21 donde una o más olefinas incluyen además uno o más de 1-buteno, hexeno, 1,4-butadieno, norbornadieno, etilidenorborneno o etilnorbornadieno.

10

23. Un método para la preparación de un metaloceno en puente que comprende:

15

a) Proporcionar un compuesto que tiene la Fórmula 1a

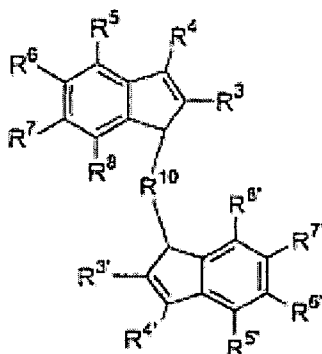


20

Fórmula 1a

- b) Hacer reaccionar el compuesto de la fórmula 1a con una base bajo condiciones de reacción suficientes para alcanzar la deprotonación del compuesto que tiene la fórmula 1a;
- c) Hacer reaccionar el compuesto deprotonado de la etapa (b) con un compuesto que tiene la fórmula $M^{12}R^{40}R^{41}X_2$, en donde M^{12} es silicio, germanio o estaño, R^{40} y R^{41} , aún cuando tengan el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que puede estar opcionalmente halogenado ó que puede contener heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilsilil sustituido o no sustituido, un grupo alquil (aril)(silil), un grupo arilsilil o un grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, o donde R^{40} y R^{41} junto con los átomos que los conectan puede formar uno o más sistemas cíclicos, y X es un halógeno u otro grupo saliente como triflato, tosilato, mesilato para proporcionar un compuesto que tiene la fórmula 1b.

5



Formula 1b

En donde

- 10 **R³ y R^{3'}** son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar opcionalmente halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, dicho grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de

carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

5

R^4 y $\text{R}^{4'}$

son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, dicho grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno, y un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

10

15

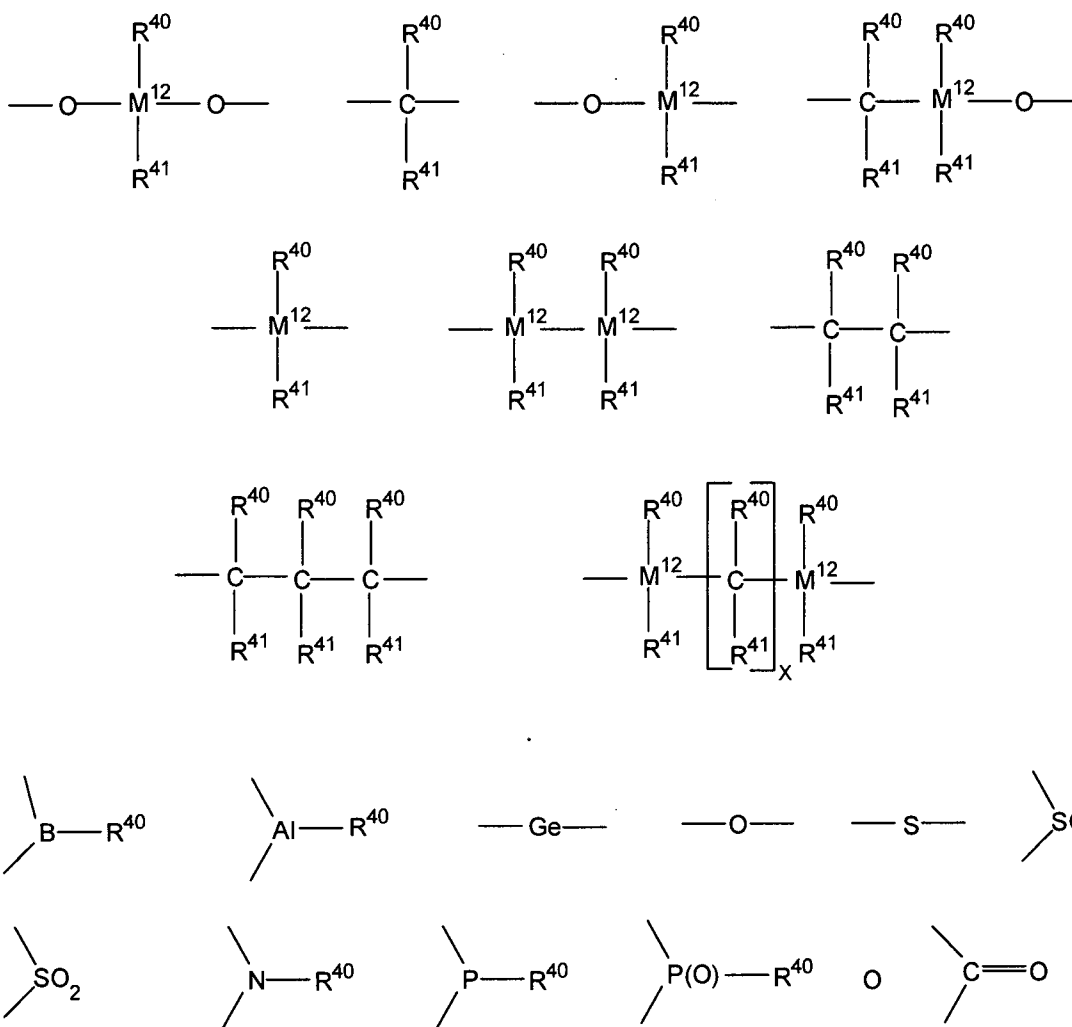
20

R⁵, R^{5'}, R⁸ y R^{8'} son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquenilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo sililaril sustituido o no sustituido, o un grupo (alquil)(silil)aril, y opcionalmente pueden estar halogenados y/o pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P.

R⁶, R^{6'}, R⁷ y R^{7'} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un halógeno, un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede estar opcionalmente halogenado y/o pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo heteroarilo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a cerca de 10 átomos de

carbono, un átomo de halógeno, y un grupo NR_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

5 R^{10} es un grupo puente donde R^{10} se selecciona de:



Donde

R^{40} y R^{41} , aún cuando tengan el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que puede estar
5 opcionalmente halogenado y que puede contener heteroátomos seleccionados de Si, B, Al, O, S, N y P, donde el grupo hidrocarbonado se selecciona de un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo que 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi
10 de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilsilil sustituido o no sustituido, un grupo alquil (aril)(silil), un grupo arilsilil o un grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, o donde R^{40} y R^{41} junto con los átomos que los
15 conectan puede formar uno o más sistemas cíclicos,

x es un entero de 1 a 18,

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

R^{10} también puede unir dos unidades de la fórmula 1 la una a la otra.

d) Hacer reaccionar el compuesto de fórmula 1b con una base en
20 condiciones suficientes para alcanzar la doble deprotonación del compuesto de la fórmula 1b; y

e) Hacer reaccionar el compuesto doblemente deprotonado de la etapa (d) con un compuesto que tiene la fórmula M^1Cl_4 donde M^1 es circonio, titanio o hafnio, para proporcionar un compuesto metalloceno en puente sustancialmente del isomero racémico puro en 100% como se sintetizó.

5

24. El método de la reivindicación 23 en donde la base es n-butil litio

25. El método de la reivindicación 23 en donde las etapas (b) y (d) de deprotonación se llevan a cabo a una temperatura de cerca de $-70^{\circ}C$ a cerca de

10 $80^{\circ}C$.

26. El método de la reivindicación 23 en donde M^{12} es silicio y M^1 es circonio.

27. La composición del catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto metalloceno que tiene la fórmula 1 se selecciona del grupo que consiste de

15

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-difenil-indenil)circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-difenil-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-difenil-indenil)circonio;

- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- 5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- 10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclo heptilmetil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trifenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-bencil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- 15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-difenil-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;

- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexil metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2(1-adamantil)metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-1-furil)-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- 20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-bencil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;
- Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)circonio;;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)

5 circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)
circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)circonio

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)
circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)
circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)
circonio ;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)
circonio ;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)
circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propil -4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

15 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-metil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-etil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-propilo-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-i-propil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-butil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-s-butil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-pentil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-hexil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

10 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-n-heptil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)

15 circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

20 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(9-antracenil)indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-t-butil-metil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

5 Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-(1-furil)-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-bencil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio;

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilpropil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)

10 circonio; y,

Dicloruro de dimetilsilanodiilbis de (2-fenilbutil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil) circonio.

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.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) 1094-85N PCT

Box No. I TITLE OF INVENTION

RACEMOSELECTIVE SYNTHESIS OF ANSA-METALLOCENE COMPOUNDS, ANSA-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)*If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.*

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.)

SCHULTE, Joerg
Konrad-Brosswitz-Strasse 32
60487 Frankfurt
Germany

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
Germany

State (that is, country) 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: (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.)

SELL, Thorsten
Falkstrasse 84
60487 Frankfurt
Germany

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
Germany

State (that is, country) 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: (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.)

THORN, Matthew Grant
4858 Bridge Lane #5
Mason, OH 45040

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
United States

State (that is, country) 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: (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.)

WINTER, Andreas
An den Brunnengaerten 3
6721 Neuleininger
Germany

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
Germany

State (that is, country) 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

☒ 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: (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.) DIMESKA, Anita 9759 Creekscape Lane Apt. 922 Cincinnati, OH 45249	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: United States	State (that is, country) 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: (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.)	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) 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	
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.)	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) 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	
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.)	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) 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.	

Supplemental Box

If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.

1. If, in any of the Boxes, except Boxes Nos. VIII(i) to (v) for which a special continuation box is provided, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No." (indicate the number of the Box) and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:
 - (i) if more than one person is to be indicated as applicant and/or inventor and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. 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;
 - (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
 - (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
 - (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
 - (v) if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI.
2. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in certain designated States, as an application for a patent of addition, certificate of addition, inventor's certificate of addition or utility certificate of addition: in such a case, write the name or two-letter code of each designated State concerned and the indication "patent of addition," "certificate of addition," "inventor's certificate of addition" or "utility certificate of addition," the number of the parent application or parent patent or other parent grant and the date of grant of the parent patent or other parent grant or the date of filing of the parent application (Rules 4.11(a)(iii) and 49bis.1(a) or (b)).
3. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in the United States of America, as a continuation or continuation-in-part of an earlier application: in such a case, write "United States of America" or "US" and the indication "continuation" or "continuation-in-part" and the number and the filing date of the parent application (Rules 4.11(a)(iv) and 49bis.1(d)).

CONTINUATION OF BOX IV:

DILWORTH, PETER G.; BARRESE, ROCCO S.; POKALSKY, ANN R.; CALDERONE, ADRIAN T.; KAPLAN, GEORGE M.; TOMIC, JAKSHA C.; LENNA, LEO G., and FALLON, PETER, each of them of DILWORTH & BARRESE, LLP, 333 Earle Ovington Boulevard, Uniondale, New York 11553

147

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
30 April 2009 (30.04.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/054831 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 10/06 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/022613

(22) International Filing Date: 25 October 2007 (25.10.2007)

(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): SCHULTE, Joerg [DE/DE]; Konrad-Brosswitz-Strasse 32, 60487 Frankfurt (DE). SELL, Thorsten [DE/DE]; Falkstrasse 84, 60487 Frankfurt (DE). THORN, Matthew, Grant [US/US]; 4858 Bridge Lane #5, Mason, OH 45040 (US). WINTER, Andreas [DE/DE]; An den Brunnengaerten 3, 6721 Neuleiningen (DE). DIMESKA, Anita [US/US]; 9759 Creekscape Lane, Apt. 922, Cincinnati, OH 45249 (US).

(74) Agents: CALDERONE, Adrian, T. et al.; Dilworth & Barrese, LLP, 333 Earle Ovington Boulevard, Uniondale, NY 11553 (US).

(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.

(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: RACEMOSELECTIVE SYNTHESIS OF ANSA-METALLOCENE COMPOUNDS, ANSA-METALLOCENE COMPOUNDS, CATALYSTS COMPRISING THEM, PROCESS FOR PRODUCING AN OLEFIN POLYMER BY USE OF THE CATALYSTS, AND OLEFIN HOMO- AND COPOLYMERS

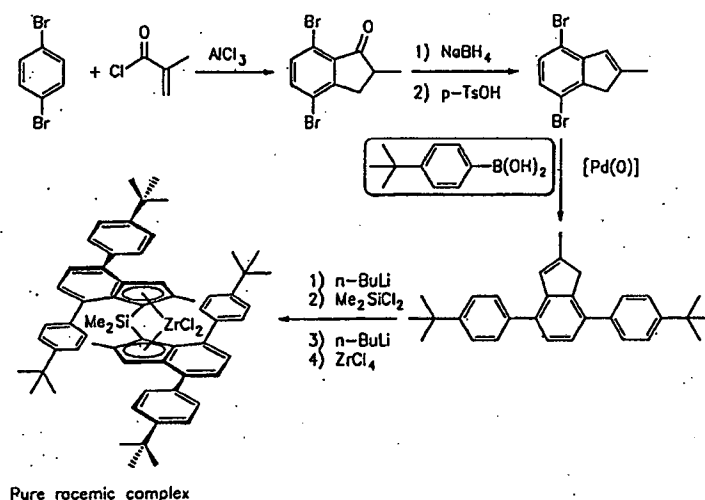


FIG. 2

(57) Abstract: A metallocene compound with the 4- and 7-positions on the indenyl moiety possessing large aromatic substituents is prepared in accordance with a method which produces substantially 100 percent racemic isomer. Advantageously, polymerisation catalysts including the metallocene of the invention provide superior olefin polymerisation results.

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):*

		Number of declarations
☐ 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	:

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

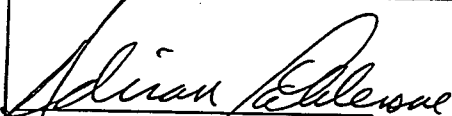
This international application contains:		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):		Number of items
(a) on paper, the following number of sheets:		1. ☐ fee calculation sheet		
request (including declaration and supplemental sheets)	6	2. ☐ original separate power of attorney		
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto)	56	3. ☐ original general power of attorney		
claims	27	4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:		
abstract	1	5. ☐ statement explaining lack of signature		
drawings	2	6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):		
Sub-total number of sheets	92	7. ☐ translation of international application into (language):		
sequence listing		8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material		
tables related thereto		9. ☐ sequence listing in electronic form (indicate type and number of carriers)		
(for both, actual number of sheets if filed on paper, whether or not also filed in electronic form; see (c) below)		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application):		
Total number of sheets	92	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter		
(b) ☐ only in electronic form (Section 801(a)(i))		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column		
(i) ☐ sequence listing		10. ☐ tables in electronic form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)		
(ii) ☐ tables related thereto		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application)		
(c) ☐ also in electronic form (Section 801(a)(ii))		(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater)		
(i) ☐ sequence listing		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column		
(ii) ☐ tables related thereto		11. ☒ other (specify): Form PTO-1382; AI Under Certificate of Express Mailing No. EV898944321		
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)				

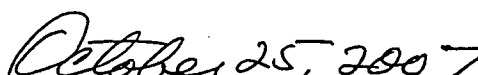
Figure of the drawings which should accompany the abstract: Fig. 2

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 T. Calderone
Reg. No.: 31,746


October 25, 2007

For receiving Office use only		2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
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 /	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:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/09682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 44 06 109 A (WITCO GMBH) 31 August 1995 (1995-08-31) cited in the application page 5 -page 8	1-6
Y	DE 37 42 934 A (HOECHST AG) 29 June 1989 (1989-06-29) cited in the application column 3; example 3	1-6
Y	US 5 017 714 A (WELBORN JR HOWARD C) 21 May 1991 (1991-05-21) cited in the application column 17 -column 18; example 7	1-6
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 2001

Date of mailing of the international search report

09/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

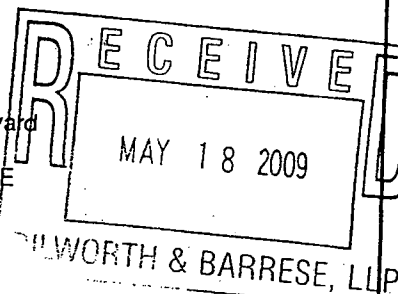
Bader, K

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
AVAILABILITY OF THE PUBLICATION
OF THE INTERNATIONAL APPLICATION

To:

CALDERONE, Adrian, T.
Dilworth & Barrese, LLP
333 Earle Ovington Boulevard
Uniondale, NY 11553
ETATS-UNIS D'AMERIQUEDate of mailing (day/month/year)
30 April 2009 (30.04.2009)Applicant's or agent's file reference
1094-85N PCT

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/US2007/022613International filing date (day/month/year)
25 October 2007 (25.10.2007)

Priority date (day/month/year)

Applicant

NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V. et al

The applicant is hereby notified that the International Bureau:

☒ has published the above-indicated international application on 30 April 2009 (30.04.2009) under
No. WO 2009/054831☐ has republished the above-indicated international application on under
No. WOFor an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48)
or (88) (as the case may be) on the front page of the published international application.A copy of the international application is available for viewing and downloading on WIPO's website at the following address:
www.wipo.int/pctdb (in the appropriate field of the structured search, enter the PCT or WO number).The applicant may also obtain a paper copy of the published international application from the International Bureau by sending an e-mail to
patentscope@wipo.int or by submitting a written request to the contact details provided below.The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Ellen Moyse

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail: pt02.pct@wipo.int

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 17488/064WO1	FOR FURTHER ACTION	See item 4 below
International application No. PCT/US2007/022613	International filing date (day/month/year) 25 October 2007 (25.10.2007)	Priority date (day/month/year)
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).

	Date of issuance of this report 27 April 2010 (27.04.2010)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Ellen Moyse
Facsimile No. +41 22 338 82 70	e-mail: pt02.pct@wipo.int

153

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

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/US2007/022613

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. C08F10/06 C08F4/6592

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/US2007/022613

Box No. I - 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:

155

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2007/022613

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	<u>1-27</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-27</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-27</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

156

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/US2007/022613

Re Item V.

1. Reference is made to the following documents:

D1 : EP 1 209 165 A3 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 4 August 2004 (2004-08-04)

D2 : US 6 380 334 B1 (KUCHTA MATTHEW C [US] ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30)

D3 : WO 02/18397 A (BASELL POLYPROPYLEN GMBH [DE]; SCHULTE JOERG [DE]; BINGEL CARSTEN [DE]) 7 March 2002 (2002-03-07)2.2

1. Novelty

Document D1, which is considered to represent the most relevant state of the art, discloses (the references in parentheses applying to this document):

in claim 1 a bridged metallocene compound. The substituents in 4 and 7 position of indenyl are selected from alkyl, aryl, NR_2 , SR, OSiR_3 , SiR_3 or PR_2 . The selection of aryl for the 4 and 7 position is regarded to be a double selection from two independent lists and therefore the subject matter of present claim 1 is regarded to be novel over D1.

2. Inventive Step

The subject matter of claim 1 of the present application differs from D1 in that the 4 and 7 position have to be substituted with an aryl substituent.

The technical effect related to said difference is that substantially pure racemic isomer is obtained due to the steric effects.

The objective technical problem to be solved is to provide a method for synthesizing a substantially pure racemic isomer of a metallocene.

None of the cited prior art documents suggest to use substituents in the 4 and 7 position in order to obtain preferably the racemic isomer.

RE VIII

Claim 18 a product claim refers back to a method claim. The applicant is invited to remove the inconsistency.

CORRECTED VERSION

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BERGMAN, Jeffrey S.
Osha · Liang LLP
909 Fannin Street, Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

06 April 2010 (06.04.2010)

Applicant's or agent's file reference

17488/064WO1

International application No.

PCT/US2007/022613

International filing date (day/month/year)

25 October 2007 (25.10.2007)

IMPORTANT NOTIFICATION

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, CV.
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

DE

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 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

Tang Xiaofan

Facsimile No. +41 22 338 89 65

e-mail pt02.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 02

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2007/022613

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BERGMAN, Jeffrey S.
Osha · Liang LLP
909 Fannin Street, Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

19 February 2010 (19.02.2010)

Applicant's or agent's file reference

17488/064WO1

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2007/022613

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

LUMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH
Gottlieb Daimler Str. 8
68165 Mannheim
Germany

State of Nationality

DE

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 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

Taylor Sean

Facsimile No. +41 22 338 89 65

e-mail pt02.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 02

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2007/022613

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BERGMAN, Jeffrey S.
Osha · Liang LLP
909 Fannin Street, Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

11 November 2009 (11.11.2009)

Applicant's or agent's file reference

17488/064WO1

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2007/022613

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

BERGMAN, Jeffrey 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

Facsimile No. +41 22 338 89 65

e-mail pt02.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 02

160

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF DECISION CONCERNING REQUEST FOR RECTIFICATION

(PCT Rule 91.3(a) and (d))

To:

DILWORTH & BARRESE LLP
Attn. Calderone, Arian T.
333 Earle Ovington Blvd.
Uniondale, New York 11553
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing
(day/month/year)

06/06/2008

Applicant's or agent's file reference

1094-85N PCT

REPLY DUE

NONE

However, see last paragraph below

International application N°

PCT/US2007/022613

International filing date
(day/month/year)

25/10/2007

Applicant

NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V.

The applicant is hereby notified that this International Searching Authority has considered the request for rectification of obvious errors in the international application/in other papers submitted by the applicant to this Authority, and that it has decided:

1. a. ☒ to authorize the rectification:

☒ as requested by the applicant.

☐ to the extent set forth below*:

b. ☒ The rectification will be or has been taken into account for the purposes of the international search (Rule 43.6bis (a)).

☐ The rectification has not been taken into account because it was authorized by this Authority after this Authority has begun to draw up the international search report (Rule 43.6bis (b)).

2. ☐ to refuse to authorize the rectification or part of it for the following reasons*:

A copy of this notification, together with a copy of the applicant's request for rectification, has been sent to the receiving Office and to the International Bureau.

* If the authorization of the rectification has been refused in whole or in part, the applicant may request the International Bureau, within two months from the date of the refusal and subject to the payment of a special fee, to publish the request for rectification and the reasons for refusal by this Authority and any further brief comments that may be submitted by the applicant together with the international application. See rule 91.3(d) and, for the amount of the fee, see the PCT Applicant's Guide, Volume I, Annex B2(1B).

Name and mailing address of the International Searching Authority



European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Corine Le Bolloch

161

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062415- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 15:04:20 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 161

S

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 062415
	Solicitud internacional	PCT/US2007/022613
	Fecha inicio fase nacional	25/05/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

207150

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...

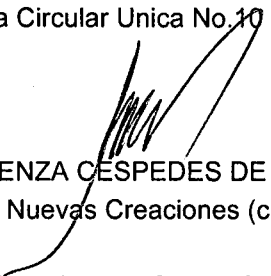


Continuación radicado No: 10 062415



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

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