



No. 11-054021- -00000-0000

Fecha: 2011-05-03 14:44:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 246

**SOLICITUD**  
**PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE N° \_\_\_\_\_

54. TÍTULO NUEVOS COMPUESTOS DE METALOCENO,  
CATALIZADORES QUE LOS COMPRENDEN, PROCESO PARA  
PRODUCIR UN POLÍMERO DE OLEFINA MEDIANTE EL USO DE  
LOS CATALIZADORES Y HOMO Y COPOLÍMEROS DE OLEFINA.

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. \_\_\_\_\_



No. 11-054021- -00000-0000

Fecha: 2011-05-03 14:44:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 246

**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, D-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 HOJA ANEXA**  
Dirección:  
Nacionalidad o domicilio:

5

**PCT (86)**

Solicitud Internacional No. PCT/US2008/014144 Fecha 31 de diciembre de 2008

Publicación Internacional No. WO 2010/077230 A1 Fecha 08 de julio de 2010

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

**7 Clasificación Internacional (51)** C08F 10/06

**8 Prioridad**

SI ☐ NO ☒

(33) País de Origen

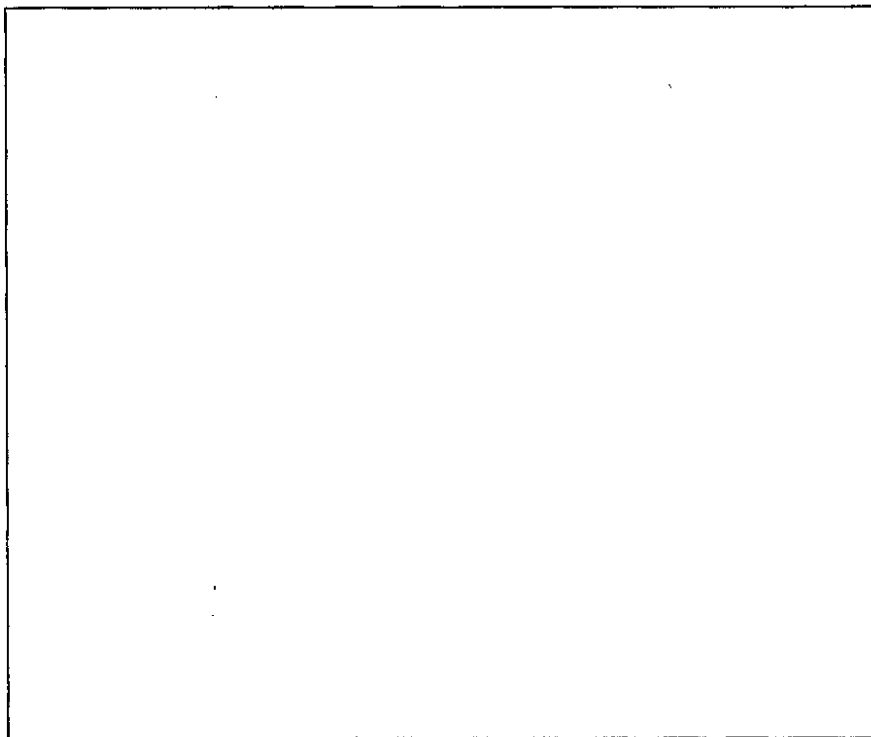
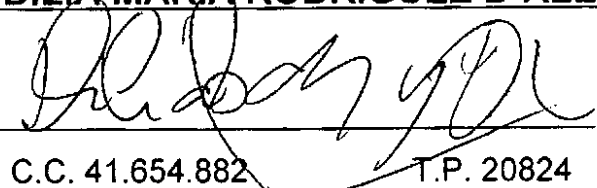
(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

**9 Comprobante de pago No.** 11-36011 // 11-36028 // 11-36087 // 11-36088 // 11-36089 // 11-36090 // 11-36190

**Fecha** 15 de abril de 2011

- ☐ 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

**11 FIGURA CARACTERÍSTICA****12 Solicito la concesión de la patente**NOMBRE: DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMANFIRMA: 

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

## ANEXOS

### INVENTORES

- 1.) **SELL, Thorsten**  
(Rudolf-Heilgers-Strasse 3, 67549 Worms, Alemania );
- 2.) **WINTER, Andreas**  
(An den Brunnengaerten 3, 6721 Neuleiningen, Alemania);
- 3.) **THORN, Matthew, Grant**  
(4858 Bridge Lane #5, Mason, Ohio 45040, Estados Unidos de América );
- 4.) **DIMESKA, Anita**  
(9759 Creekscape Lane, Apt. 922, Cincinnati, Ohio 45249, Estados Unidos de América );
- 5.) **LANGHAUSER, Franz**  
( Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg, Alemania ).

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036011

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR. PAGO       |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 431342063 | 15/04/2011 | 108.185.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO              | CONCEPTO                                   | Vr.UNDITARIO | Vr.CONCEPTO  |
|-------|-------------------------|--------------------------------------------|--------------|--------------|
| 1     | 50005-01-01 SOLICITUDES | 1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN | 571.000.00   | 571.000.00   |
|       |                         |                                            |              | \$571.000.00 |

SON: \*\*QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-054021-00000-0000

Fecha: 2011-05-03 14:44:06  
Tra. 11 PATENTE IYII  
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Eve: 378 FASENACIONALI  
Folios: 246

3

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: [www.sic.gov.co](http://www.sic.gov.co) e-mail: [info@sic.gov.co](mailto:info@sic.gov.co) Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:29

p-2910

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036028

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR PAGO        |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 431342063 | 15/04/2011 | 108.185.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

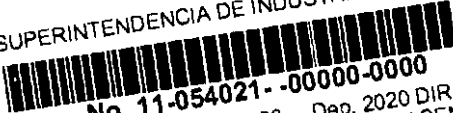
| CANT. | RENTISTICO                                          | CONCEPTO                           | Vr.UNDITARIO | Vr.CONCEPTO  |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|--------------|
| 1     | 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 500.000.00   | 500.000.00   |
|       |                                                     |                                    |              | \$500.000.00 |

SON: \*\*QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-054021- -00000-0000

Fecha: 2011-05-03 14:44:06  
Tra. 11 PATENTEIYII  
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Eve: 378 FASENACIONALI  
Folios: 246

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:30

2-2910

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036087

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR. PAGO       |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 431342063 | 15/04/2011 | 108.185.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO                                          | CONCEPTO                           | Vr. UNDITARIO | Vr. CONCEPTO |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------|
| 1     | 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 200.000.00    | 200.000.00   |
|       |                                                     |                                    |               | \$200.000.00 |

SON: \*\*DOSCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
  
No. 11-054021- -00000-0000  
Fecha: 2011-05-03 14:44:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 246

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036088

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR PAGO        |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 431342063 | 15/04/2011 | 108.185.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO                                          | CONCEPTO                           | Vr. UNDITARIO | Vr. CONCEPTO |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------|
| 1     | 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 200.000.00    | 200.000.00   |
|       |                                                     |                                    |               | \$200.000.00 |

SON: \*\*DOSCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
No. 11-054021 - 00000-0000  
Fecha: 2011-05-03 14:44:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 246

6

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Abril 15 de 2011 - 18:06:32

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036089

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR. PAGO       |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 431342063 | 15/04/2011 | 108.185.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO                                          | CONCEPTO                           | VR. UNDITARIO | VR. CONCEPTO |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------|
| 1     | 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 200.000.00    | 200.000.00   |
|       |                                                     |                                    |               | \$200.000.00 |

SON: \*\*DOSCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-054021- -00000-0000

Fecha: 2011-05-03 14:44:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Follos: 246

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:08:32

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036090

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR PAGO        |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 431342063 | 15/04/2011 | 108.185.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO                                          | CONCEPTO                           | Vr. UNIDITARIO | Vr. CONCEPTO |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------|
| 1     | 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 200.000.00     | 200.000.00   |
|       |                                                     |                                    |                | \$200.000.00 |

SON: \*\*DOSCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-054021 - 00000-0000

Fecha: 2011-05-03 14:44:06  
Tra. 11 PATENTEIYII  
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Eve: 378 FASENACIONALI  
Folios: 246

8

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: [www.sic.gov.co](http://www.sic.gov.co) e-mail: [info@sic.gov.co](mailto:info@sic.gov.co) Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Abril 15 de 2011 - 18:06:32

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
NIT : 800.176.089-2  
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036190

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

\*\*\* Soporte del Pago \*\*\*

| TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PAGO | VR. PAGO       |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 431342063 | 15/04/2011 | 108.185.000.00 |

\*\*\* Conceptos Pagados \*\*\*

| CANT. | RENTISTICO                                          | CONCEPTO                           | Vr. UNIDITARIO | Vr. CONCEPTO |
|-------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------|
| 1     | 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL | 99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS | 50.000.00      | 50.000.00    |
|       |                                                     |                                    |                | \$50.000.00  |

SON: \*\*CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE\*\*

Responsable: \_\_\_\_\_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. \_\_\_\_\_

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
No. 11-054021- -00000-0000  
Fecha: 2011-05-03 14:44:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 246

a

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:35

## RESUMEN

Se proporcionan ciertos compuestos metalloceno que, cuando se utilizan como un componente en un catalizador de polimerización soportado bajo condiciones de polimerización industrialmente relevantes, que proporciona polímeros o copolímeros de alta masa molar como copolímeros como polipropileno o propileno/etileno sin la necesidad de ningún sustituyente ramificado  $\alpha$  en cualquiera de las dos posiciones 2- disponibles de los ligandos indenilo. El sustituyente en la posición 2 de un ligando indenilo puede ser cualquier radical que comprende hidrógeno, metilo, o cualquier otro hidrocarburo  $C_2-C_{40}$  que no sea ramificado en la posición  $\alpha$ , y el sustituyente en la posición 2 del otro ligando indenilo puede ser cualquier radical de hidrocarburo  $C_5-C_{40}$  con la condición que este radical de hidrocarburo se ramifica en la posición  $\beta$  y que el átomo de carbono  $\beta$  es un átomo de carbono cuaternario y parte de un sistema de hidrocarburo monocíclico. Esta topología de metalloceno proporciona alto punto de fusión, homo-polipropileno de muy alta masa molar y copolímeros con base en propileno de muy alta masa molar. Adicionalmente, los niveles de actividad/productividad de los catalizadores comprenden los metallocenos de la presente invención que son excepcionalmente altos.

NUEVOS COMPUESTOS DE METALOCENO, CATALIZADORES QUE LOS  
COMPRENDE, PROCESO PARA PRODUCIR UN POLÍMERO DE OLEFINA MEDIANTE  
EL USO DE LOS CATALIZADORES, Y HOMO Y COPOLÍMEROS DE OLEFINA

5

ANTECEDENTE

Campo de la Invención

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

Antecedente de la Técnica

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

11

$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  simétrico  $\text{C}_8$  sindioespecífico, el  
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$  simétrico  $\text{C}_{2v}$  específico, y el  $\text{rac-Me}_2\text{C}(3\text{-iPr-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  simétrico  $\text{C}_2$  y  $(2\text{-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  para el polipropileno  
 elastomérico. Este efecto también se ha encontrado para el  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benz-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  simétrico  $\text{C}_2$  isoespecífico y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  [L. Resconi, C. Fritze, "Metallocene  
 Catalysts for Propylene Polymerization" In Polypropylene Handbook  
 (NPasquini, Ed.), ch. 2.2, Hanser Publishers, Munic 2005].  
 Mientras que la sustitución 2-Me de esta familia de catalizador  
 suprime la transferencia de  $\beta$ -hidrógeno al monómero de propileno  
 y así evita la formación del polímero de baja masa molar, este  
 falla en prevenir la transferencia de  $\beta$ -hidrógeno al comonómero  
 de etileno en el caso de la presencia de este último. Esta  
 transferencia de  $\beta$ -hidrógeno al comonómero de etileno llega a  
 ser el mecanismo de terminación de cadena favorecida y conduce a  
 la formación de los copolímeros de propileno-etileno de baja masa  
 molar [A. Tynys et al., Macromol. Chem. Phys. 2005, vol. 206, pp.  
 1043-1056: "Ethylene-Propylene Copolymerizations: Effect of  
 Metallocene Structure on Termination Reactions and Polymer  
 Microstructure"]. Se han encontrado de excepciones en algunos  
 zirconocenos con ligandos ricos en masa, tal como  $\text{rac-Me}_2\text{C}(3\text{-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  
 que muestra un incremento marcado en las masas  
 molares mediante la incorporación de etileno. Este catalizador,  
 sin embargo, tiene resultados en términos de la masa molar y la  
 actividad del homopolímero.

Otro requerimiento clave del catalizador de metaloceno es su  
 capacidad para producir polipropileno con un alto punto de

fusión. Esto es equivalente con un catalizador que tiene muy alta estereoespecificidad y regioselectividad. Dentro de la familia de catalizador  $\text{rac-}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{2-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-Ind})_2\text{-ZrCl}_2$ , la estereoespecificidad y regioselectividad se ha mejorado continuamente durante los últimos 15 años. La EP-A1 834 5 19 se relaciona con metallocenos del  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-4-Ar-ind})_2\text{ZrCl}_2$  para la producción de polipropilenos  $T_m$  altos rígidos con muy alta estereoregularidad y muy bajas cantidades de errores regio. Aunque no se prueba para su desempeño de copolimerización, los metallocenos descritos en la EP-A1 834 5 19 anticipan los patrones de sustitución en la posición 2 que se puede identificar finalmente como particularmente adecuado para la producción de copolímeros aleatorios de propileno/etileno cuando se combina con sustituyentes adicionales en ciertas posiciones. Sin embargo, los polipropilenos altamente estéreo y regio regulares no se obtienen bajo condiciones de proceso comercialmente relevantes y sufren de muy bajos niveles de actividad/productividad.

La US-A1 2001/0053833 describe metallocenos que tienen sustituyentes en la posición 2 que consiste de un anillo heteroaromático no sustituido o un anillo heteroaromático que tiene por lo menos un sustituyente unido al anillo. Tales catalizadores proporcionan copolímeros C3/C2 con razonablemente alta masa molar, pero falla en producir homopolímeros ricos en  $T_m$  bajo condiciones típicas para la producción a escala comercial, es decir en un soporte y a temperaturas de 60 ° C y más. También, las productividades de esta familia de catalizadores son insatisfactorias.

13

La WO 01/058970 se relaciona con copolímeros de impacto que tienen un alto punto de fusión y una alta masa molar de caucho, producida por catalizadores que comprenden metallocenos de la familia  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Alk-4-Ar-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . Se alcanzan altas masas molares en el caucho de propileno/etileno cuando ambos sustituyentes Alk tienen grupos 1-propilo. La WO 02/002576 describe metallocenos puenteados de la familia  $(2\text{-R-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  que tiene combinaciones particulares de los sustituyentes en la posición 2 de los ligandos indenilo y los sustituyentes en el anillo benceno. Un alto punto de fusión de polipropileno (PP) se ve favorecido si el grupo Ph exhibe un patrón de sustitución en las posiciones 3 y 5, particularmente en el caso de los sustituyentes butilo. Se logra una combinación de alto punto de fusión de homopolímero y alta masa molar de copolímero si los sustituyentes R en la posición 2 tienen grupos isopropilo. El resultado principal es la muy baja actividad/productividad de los catalizadores  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-R-4-Ar-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  si ambos ligandos R se ramifican en la posición  $\alpha$ . La WO 031002583 describe metallocenos puenteados de la familia  $(2\text{-R-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  que tiene combinaciones particulares de los sustituyentes en las posiciones 2 de los ligandos indenilo y los sustituyentes 4-Ph. Un alto punto de fusión PP se ve favorecido si el grupo Ph exhibe un patrón de sustitución en la posición 2, particularmente en el caso de sustituyentes bifenilo. Se logra una combinación de alto punto de fusión de homopolímero y alta masa molar de copolímero si ambos sustituyentes R en la posición 2 del ligando indenilo tienen grupos isopropilo. Un resultado

14

mayor es la muy baja actividad/productividad de los catalizadores  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-R-4-Ar-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  si ambos ligandos R se ramifican en la posición  $\alpha$ . Más aún, la alta masa molar posible de los homopolímeros producidos al utilizar tales catalizadores es relativamente baja lo que corresponde a los índices de flujo de fusión relativamente altos. Esto, a su vez excluye tales metalocenos de aplicaciones de abastecimiento tal como tuberías, película soplada, película moldeada e inyección para moldeo por soplado.

10

La EP-A2 1 250 365, WO 97/40075 y WO 031045551 se relacionan con sustituyentes que tienen metalocenos en la posición 2 de los ligandos indenilo con el imperativo que por lo menos uno de los ligandos en la posición 2 se ramifica o se cicliza en la posición  $\alpha$ . La WO 04/106351 se relaciona con sustituyentes que tienen metalocenos en la posición 2 de los ligandos indenilo con la condición que un ligando no se ramifica o se une mediante un átomo de carbono hibridado  $\text{sp}^2$  y el otro ligando se ramifica en la posición  $\alpha$ . Tales catalizadores proporcionan homopolímeros  $T_m$  altos y copolímeros de propileno/etileno de alta masa molar. Sin embargo, aún existen limitaciones con respecto a la actividad/productividad del catalizador y los índices más bajos de flujo de fusión de homopolímero alcanzables.

20

25 La PCT/US2007/022614, una aplicación copendiente por los actuales inventores, demuestra que los metalocenos tienen ligandos que se ramifican  $\beta$  en la posición 2 crea incrementos sorprendentes en la actividad del catalizador de metaloceno y

también crea productos con propiedades superiores inesperadas que conocen previamente los metallocenos. Los inventores ahora han descubierto una especie de los géneros revelados previamente que producen inesperadamente aún incrementos significativamente  
5 mayores en la actividad del catalizador y mejora las propiedades del producto.

En resumen, la deficiencia principal del sistema de catalizador soportado que comprende metallocenos de la técnica  
10 anterior mencionada anteriormente, es que no se ha encontrado que el catalizador, cuando se utiliza para la homopolimerización del propileno, proporciona polipropileno isotáctico con alto punto de fusión y muy alta masa molar (o muy bajo índices de flujo del punto de fusión) y que, cuando se utiliza para la  
15 copolimerización del propileno con etileno, proporciona copolímeros de propilenoetileno de alta masa molar, todos en muy alta productividad del catalizador. Como una consecuencia, cuando se compara con catalizadores Ziegler/Natta, la utilidad industrial de estos catalizadores se limita debido a que ciertas  
20 aplicaciones que requieren una combinación de un punto de fusión alto, un índice de flujo de fusión muy bajo, y/o un copolímero de alta masa molar o componentes de copolímero, tal como en copolímeros de impacto, no están disponibles en productividades competitivas en costos.

25

Un objeto de la presente invención es superar este resultado de los compuestos de metalloceno del estado de la técnica y para proporcionar metallocenos que incrementan las características

deseables tal como punto de fusión alto, homopolímeros de alta masa molar y copolímero de alta masa molar, y en productividades mayores cuando se utiliza como componentes de catalizadores soportados bajo condiciones de polimerización industrialmente  
5 relevantes a temperaturas desde 50 °C a 100 °C. Adicionalmente, las invenciones del ejemplo actual proporcionan estas ventajas al utilizar un metaloceno con las posiciones 2 simétricamente sustituidas en el grupo indenilo. Esto significativamente más costos efectivos, y por lo tanto más deseable, que los ejemplos  
10 comparativos que tienen sustitución asimétrica.

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

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

#### RESUMEN

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

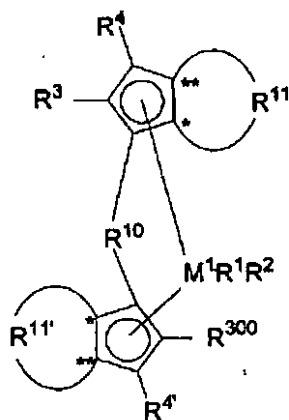
17

relevantes, proporciona homopolímeros o copolímeros de alta masa molar como copolímeros de polipropileno o propileno/etileno sin la necesidad de cualquier sustituyente ramificado en dos de las posiciones disponibles de los ligandos indenilo. El sustituyente en la posición 2 de un ligando indenilo puede ser cualquier radical que comprende hidrógeno, metilo, o cualquier otro hidrocarburo  $C_2-C_{40}$  que no se ramifica en la posición  $\alpha$ , y el sustituyente en la posición 2 del otro ligando indenilo puede ser cualquier radical de hidrocarburo  $C_5-C_{40}$  con la condición que este radical de hidrocarburo se ramifica en la posición  $\beta$  y que el átomo de carbono  $\beta$  es un átomo de carbono cuaternario y parte de un sistema de hidrocarburo monocíclico. Aún es más preferido, que los sustituyentes en la posición 2 de ambos ligandos indenilo son idénticos y son cualesquier radicales de hidrocarburo  $C_5-C_{40}$  con la condición que este radical de hidrocarburo se ramifica en la posición  $\beta$  y que el átomo de carbono  $\beta$  es un átomo de carbono cuaternario y parte de un sistema de hidrocarburo monocíclico. Esta topología de metalloceno proporciona un alto punto de fusión, copolímeros con base en propileno de muy alta masa molar y polipropileno de muy alta masa molar. Adicionalmente, los niveles de actividad/productividad de los catalizadores que comprenden los metallocenos de la presente invención son excepcionalmente altos.

Mientras que se describen varios metallocenos, por ejemplo, en la Publicación Estadounidense No. 2006/0116490, el mejoramiento en la polimerización de olefina que se logra por la

topología de metalloceno de la presente invención es nuevo e inesperado.

Una realización descrita aquí es un metalloceno puenteado que  
5 tiene la Fórmula general 1 que se muestra adelante:



(Fórmula 1)

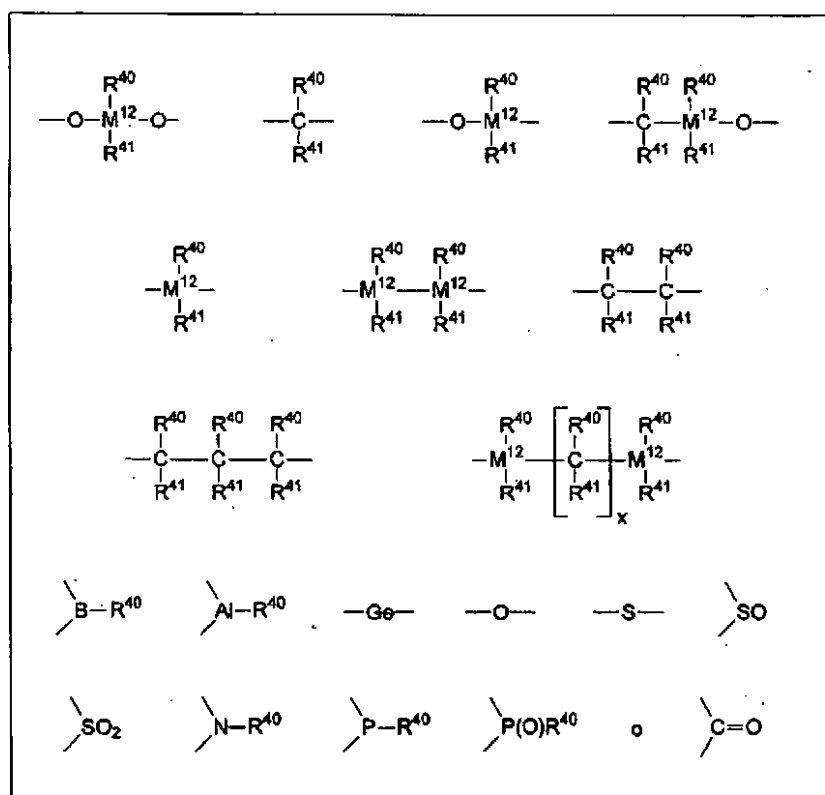
en donde  $M^1$  es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de  
10 Elementos,

$R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo  
que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a  
aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a  
15 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a  
aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a  
aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a  
aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de  
halógeno, o un grupo  $NR_2^{32}$ , en donde  $R^{32}$  es un grupo alquilo de 1  
20 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo arilo de 6 a  
aproximadamente 14 átomos de carbono, y en donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden  
formar uno o más sistemas de anillo,

19

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

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



10

en donde

$R^{40}$  y  $R^{41}$ , aún cuando lleva el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y pueden contener opcionalmente heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br, y se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1

20

a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, un grupo arilsililo, y un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y en donde y  $R^{40}$  junto con los átomos a los que se conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos,

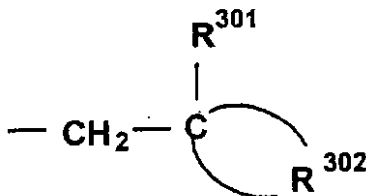
x es un entero de 1 a 18,

$M^{12}$  es sílice, germanio o estaño, y

$R^{10}$  puede ligar opcionalmente dos unidades de la Fórmula 1 una con la otra,

$R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo divalente  $C_2-C_{40}$  que junto con el anillo ciclopentadienilo forma un sistema de anillo saturado o no saturado adicional que tiene un tamaño de anillo desde 5 a 7 átomos, en donde  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  contiene opcionalmente los heteroátomos Si, Ge, N, P, O o S dentro del sistema de anillo fusionado en el anillo ciclopentadienilo, y

$R^{300}$  tiene la estructura



21

en donde  $R^{300}$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal seleccionado del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, en donde cada uno de los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br,

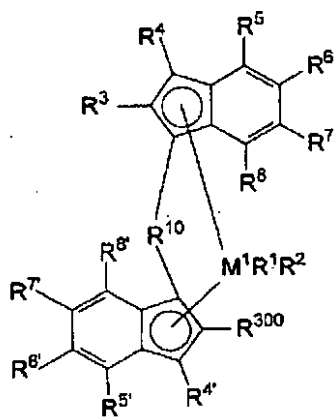
y en donde  $R^{302}$  es un grupo de hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste de un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un grupo alqueno sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y en donde aquellos grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener un átomo de halógeno como F, Cl o Br, y adicionalmente en donde  $R^{302}$  forma un anillo monocíclico con el átomo de carbono  $\beta$ .

$R^3$  tiene el significado de  $R^{300}$ , pero  $R^3$  no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ , o  $R^3$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al,

O, S, N, P, F, Cl o Br, o  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalqueno de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilarilalqueno de 9 a aproximadamente 40 átomos de carbono, con la condición que, en cualquier caso,  $R^3$  no se ramifica en la posición  $\alpha$ .

Otra realización describe aquí es un proceso para la polimerización de olefina que comprende poner en contacto uno o más olefinas cada una que tiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono bajo condiciones de reacción de polimerización de olefina con un sistema catalizador que incluye un componente de metalloceno puenteado que tiene la Fórmula 1 mostrada anteriormente.

Todavía otra realización descrita aquí es un metalloceno puenteado que tiene la Fórmula general la mostrada adelante:



Fórmula 1a

23

en donde  $M^1$  es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de Elementos,

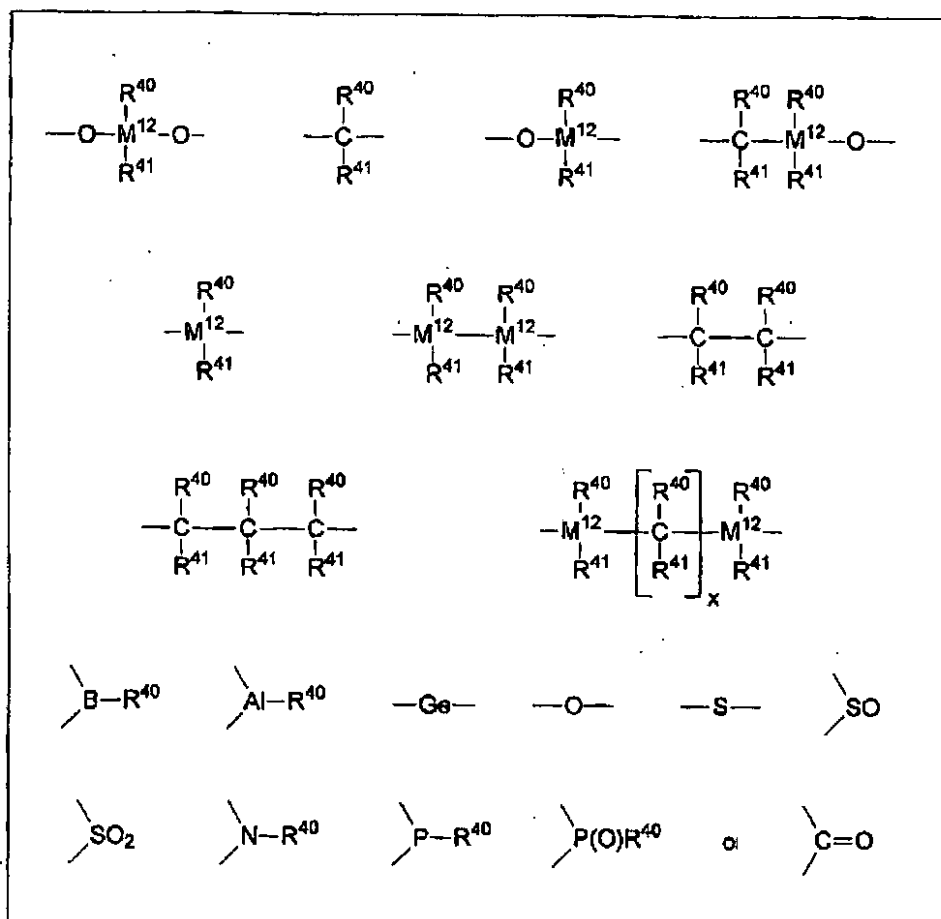
$R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo  
5 que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a  
aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a  
aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a  
aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a  
aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a  
10 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de  
halógeno, o un grupo  $NR_2^{32}$ , en donde  $R^{32}$  es un grupo alquilo de 1  
a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo arilo de 6 a  
aproximadamente 14 átomos de carbono y  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar uno  
o más sistemas de anillo,

15

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

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

24



en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$ , aún cuando lleva el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y pueden contener opcionalmente heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br, y son cada uno seleccionados del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alicil(aril)sililo, un grupo

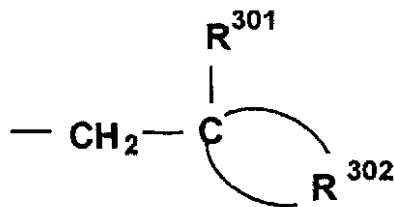
arilsililo, o un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono y en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$  junto con los átomos a los que se conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos,

5 x es un entero de 1 a 18,

M<sup>12</sup> es sílice, germanio o estaño, y

$R^{10}$  puede ligar opcionalmente dos unidades de la Fórmula 1 una a la otra, y

$R^{300}$  tiene la estructura:



en donde  $R^{301}$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal seleccionado del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, en donde los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br,

y en donde  $R^{302}$  es un grupo de hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste de un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un grupo alquenilo sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, E, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, en donde  $R^{302}$  forma un anillo monocíclico con el átomo de carbono  $\beta$ .

10  $R^3$  tiene el significado de  $R^{300}$ , pero  $R^3$  no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ , o  $R^3$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl o Br o  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste  
15 de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilarilalquenilo desde 9 a aproximadamente 40 átomos de carbono, con la condición que, en cualquier caso, no  
20 se ramifica en la posición  $\alpha$ ,

y en donde  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno seleccionados del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal o un grupo alquilsililo sustituido o  
25 no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo y en donde cada uno de los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener

27

átomos de halógeno como F, Cl o Br, y adicionalmente en donde los radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  o  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^7$ ,  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  o  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo.

5

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra las etapas individuales del proceso para producir los compuestos de metal de transición del compuesto  
10 metaloceno puenteado de la invención.

La Figura 2 es una fotografía del copolímero obtenido en el Ejemplo Comparativo 20.

15 La Figura 3 es una fotografía del copolímero obtenido en el Ejemplo 19.

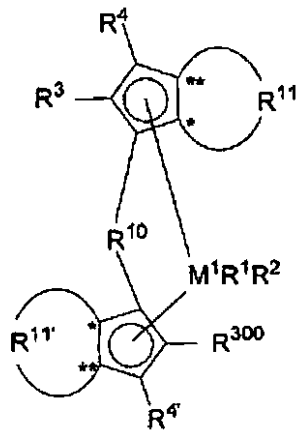
#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

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

28

menos un soporte y si se desea por lo menos un compuesto de metal y un componente aditivo adicional.

La primera realización de la invención se relaciona con un componente de metalloceno puenteado, sustituido de la Fórmula general 1 adelante,



(Fórmula 1)

en donde  $M^1$  es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de Elementos, preferiblemente zirconio o hafnio, y particularmente preferiblemente zirconio.

$R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo desde 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo  $NR_2^{32}$ , en donde  $R^{32}$  es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de

29

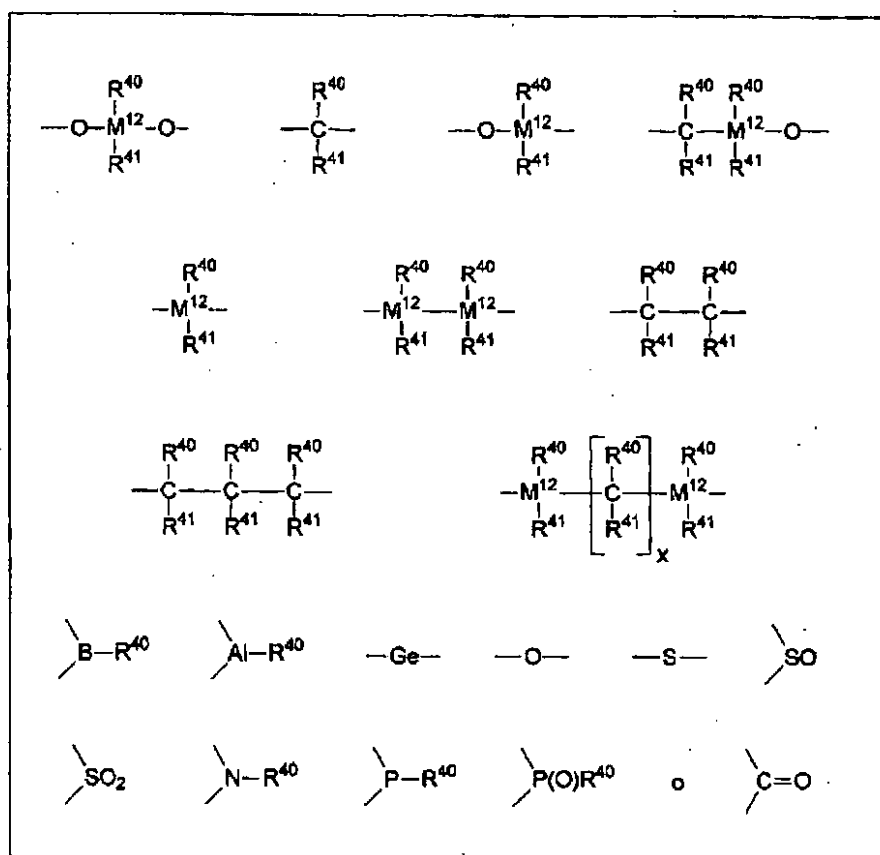
carbono y  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar uno o más sistemas de anillo. Preferiblemente,  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, o  $R^1$  y  $R^2$  juntos pueden formar uno o más sistemas de anillo. Particularmente preferiblemente,  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato.

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

30

grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alkyl(aril)sililo o un grupo arilsililo. Los grupos se pueden halogenar. Particularmente preferiblemente  $R^4$  y  $R^{4'}$  son ambos 5 hidrógeno.

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



10

en donde

$R^{40}$  y  $R^{41}$ , aún cuando llévale 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 15 aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a

21

aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o grupo arilsililo, o un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono.  $R^{40}$  y  $R^{41}$  junto con los átomos a los que se conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos o y/o pueden contener heteroátomos adicionales (es decir, sin átomos de carbono) como Si, B, Al, O, S, N o P o átomos de halógeno como Cl o Br,

x es un entero de 1 a 18,

$M^{12}$  es sílice, germanio o estaño, y

$R^{10}$  también puede ligar dos unidades de la Fórmula 1 una con la otra.

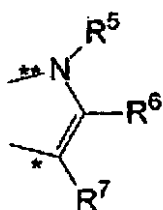
Preferiblemente,  $R^{10}$  es  $R^{40}R^{41}Si-$ ,  $R^{40}R^{41}Ge=$ ,  $R^{40}R^{41}C=$  o  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, en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

32

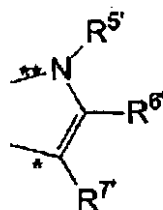
Particularmente preferiblemente, la unidad puenteada  $R^{10}$  es  $R^{40}R^{41}Si=$  o  $R^{40}R^{41}Ge=$ , en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$  son idénticos o diferentes y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, 5 ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropilo.

$R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo divalente  $C_2-C_{40}$  que junto con el anillo ciclopentadienilo forma 10 un sistema de anillo saturado o insaturado adicional que tiene un tamaño de anillo desde 5 a 7 átomos, en donde  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  puede contener los heteroátomos Si, Ge, N, P, O o S dentro del sistema de anillo fusionado en el anillo ciclopentadienilo. Preferiblemente, los grupos  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes 15 y son cada uno un grupo divalente seleccionado de aquellos dados en las Fórmulas 1,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\phi$  y  $\nu$  y la Fórmula 1',  $\beta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta'$ ,  $\phi'$ , y  $\nu'$ , respectivamente, en donde los asteriscos "\*" y "\*\*\*" en la Fórmula 1 y las Fórmulas 1 $\alpha$ - $\nu$  y 1 $\alpha'$ - $\nu'$ , respectivamente, denota los enlaces químicos unidos a  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  a los anillos 20 ciclopentadienilo. Para ilustración, si  $R^{11}$  se representa por la Fórmula 1 $\gamma$  y  $R^{11'}$  se representa por la Fórmula 1 $\gamma'$ , se obtiene entonces la estructura dada en la Fórmula 1a (ver adelante). Particularmente preferiblemente,  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y  $R^{11}$  es un grupo divalente de acuerdo con Fórmula 1 $\gamma$  y  $R^{11'}$  se selecciona de los grupos divalentes en las Fórmulas 1 $\alpha'$ ,  $\beta'$ , y  $\gamma'$  o  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y son grupos 25 divalentes de acuerdo con la Fórmula 1 $\alpha$  y 1 $\alpha'$  o Fórmula 1 $\beta$  y 1 $\beta'$

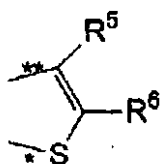
o Fórmula 1γ y γ' o la Fórmula 1δ y 1δ' o Fórmula 1ν y 1ν' o  
Fórmula φ y Fórmula φ', respectivamente,



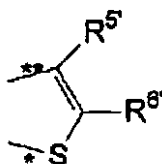
Fórmula 1α



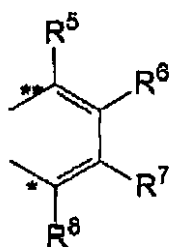
Fórmula 1α'



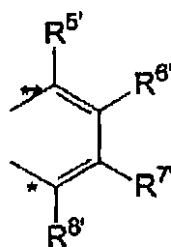
Fórmula 1β



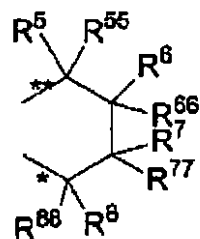
Fórmula 1β'



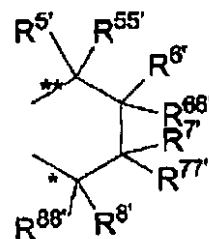
Fórmula 1γ



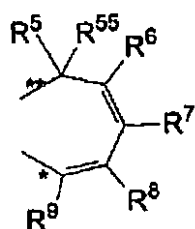
Fórmula 1γ'



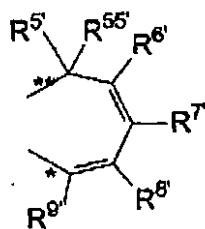
Fórmula 1δ



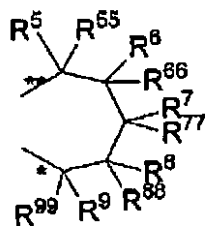
Fórmula 1δ'



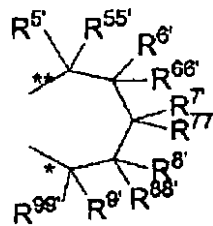
Fórmula Iφ



Fórmula Iφ'



Fórmula Iv



Fórmula Iv'

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

35

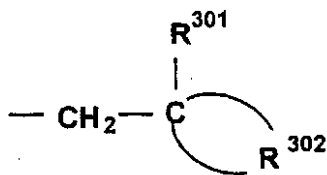
Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.

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

Particularmente preferiblemente,  $R^{55}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{77}$ ,  $R^{88}$  y  $R^{99}$  y también  $R^{55'}$ ,  $R^{66'}$ ,  $R^{77'}$ ,  $R^{88'}$  y  $R^{99'}$  son cada uno un átomo de hidrógeno  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  y también  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  y  $R^{9'}$  son idénticos y diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Los dos radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  juntos pueden formar un sistema de anillo o  $R^5$  y  $R^{5'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

36

R<sup>300</sup> es un grupo,



en donde R<sup>301</sup> es un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo alquilsililo, y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.

Preferiblemente R<sup>301</sup> es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a

3x

aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo, y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener 5 átomos de halógeno como F, Cl o Br.

Particularmente preferiblemente R301 es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, un grupo 10 arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y los grupos 15 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.

Más particularmente preferiblemente R301 es un grupo de hidrocarburo lineal o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 20 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono,

R<sup>302</sup> es un grupo de hidrocarburo que es construcción de un anillo monocíclico con el átomo de carbono  $\beta$ , por ejemplo un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a aproximadamente 25 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.

78

Preferiblemente R302 es un grupo de hidrocarburo que es construcción de un anillo monocíclico con el átomo de carbono  $\beta$ , por ejemplo un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a 5 aproximadamente 10 átomos de carbono, y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.

Particularmente preferiblemente R302 es un grupo de 10 hidrocarburo que es construcción de un anillo monocíclico con un átomo de carbono  $\beta$ , por ejemplo un grupo alquilo sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 7 átomos de carbono, y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, 15 con la condición que R<sup>300</sup> contiene más de 6 átomos de carbono.

R<sup>3</sup> se puede seleccionar del mismo conjunto que describe R<sup>300</sup> (pero R<sup>3</sup> no necesita ser idéntico a R<sup>300</sup>) o R<sup>3</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal 20 que se pueden halogenar 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 aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenoilo desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un 25 grupo alquilarilalquenoilo desde 9 a aproximadamente 40 átomos de carbono, con la condición que R<sup>3</sup> no es cíclico o ramificado en la posición  $\alpha$ .

39

Preferiblemente,  $R^3$  se selecciona del mismo conjunto que describe  $R^{300}$  (pero  $R^3$  no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ ) o  $R^3$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal desde 1 a &out 20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo alquilo desde 1 a 20 5 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalqueno desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilalqueno desde 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono con la condición que  $R^3$  no es cíclico o ramificado en la 10 posición  $\alpha$ .

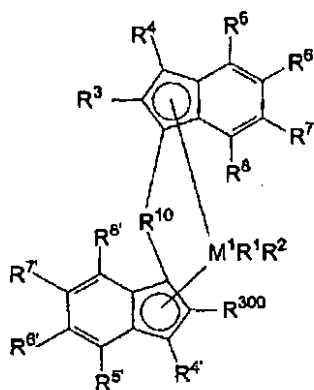
Más preferiblemente,  $R^3$  y  $R^{300}$  son idénticos o es un grupo metilo o un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono que se pueden halogenar, 15 un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo alquilalqueno de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono con la condición que  $R^3$  no es cíclico o ramificado en la posición  $\alpha$ .

20 Particularmente preferiblemente,  $R^3$  y  $R^{300}$  son idénticos con la condición que  $R^3$  y  $R^{300}$  contienen más de 6 átomos de carbono.

Preferiblemente, ninguno de  $R^3$  y  $R^{300}$ , o no son ambos cíclicos, en la alternativa, no se ramifican en la posición de 25 carbono  $\alpha$ .

40

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



Fórmula 1a

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

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

En el primer patrón de sustitución,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a

aproximadamente 40 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo. Los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener 5 átomos de halógeno como F, Cl o Br, y/o dos radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  o  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^7$ ,  $R^8$ , y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  o  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^{7'}$ ,  $R^8$  en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo.

Preferiblemente,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  10 son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un alquilsililo sustituido o no sustituido o grupo arilsililo, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, que puede contener uno o más heteroátomos como 15 Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y/o los dos radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  pueden formar un sistema de anillo saturado o insaturado.

20 Particularmente preferiblemente,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y/o los dos 25 radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  juntos pueden formar un sistema de anillo saturado o insaturado.

42

En el segundo patrón de sustitución,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo. Dos radicales adyacentes  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^7$  y  $R^8$  así como también  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo. Los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.  $R^5$  y  $R^{5'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Ellos puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.

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

u3

átomos de halógeno como F, Cl o Br.  $R^5$  y  $R^{5'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

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

20

Ejemplos no limitantes para los compuestos metalloceno particularmente preferidos de acuerdo con la Fórmula 1 y la se dan adelante:

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

44

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis-[(1-etilcilononil)metil]-4-(terc-bifenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclooctil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

us

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfneil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilcicloheptil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclononil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclooctil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclobutil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-  
propilciclopropil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclohexil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

u.b

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclooctil)~netil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

u7

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclooctil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

48

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

uq

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclononil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclooctil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil] zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilcicloheptil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclononil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclooctil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclobutil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopropil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclohexil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclopentil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-

25 zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilcicloheptil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

50

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4-(4-metilfenil-1-indenil)-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilmdiilbis[2-[(1-etilciclooctil)metil]-4-(4-metilfenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsiladiibis [2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-(4-metilfenil)-1-indenil]-

25 zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

51

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(3,5-dimetil-feil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

52

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclopentil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilmdiilbis[2-[(1-  
etilcicloheptil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-  
indenil]zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclononil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-  
etilciclooctil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-  
15 indenil]zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilcicloheptil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclononil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

53

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)etil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(4-trimesilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

54

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclopentil)metil]-4-(4-trimetilsilil)-1-  
indenil]zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilcicloheptil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclononil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclooctil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-  
indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-(4-trimetil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilcicloheptil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-  
indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclononil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-  
indenil]zirconio

55

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propil-  
ciclooctil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-  
indenil]zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclobutil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-  
indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopropil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-  
indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclohexil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclopentil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilcicloheptil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclopentil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilcicloheptil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclooctil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

56

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[1-propilcicloheptil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-(1-propilciclobutil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Dimetilsilandiilbis[2-[(5-etil-1,3-dioxan-5-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(2,2,5-trimetil-1,3-dioxan-5-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(2,2,-dimetil-5-etil-1,3-dioxan-5-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(3-metil-oxetan-3-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(3-etil-oxetan-3-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohex-3-en-1-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

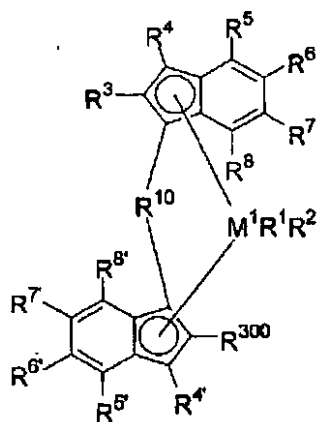
Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohex-3-en-1-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio,

57

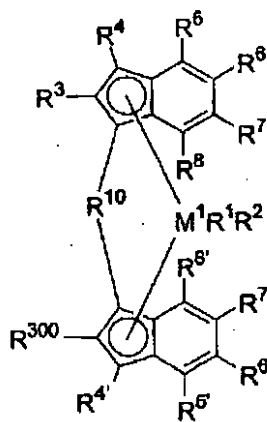
Así como también los análogos de compuestos zirconiodimetilo y zirconio-bifenolatos y zirconio-bisfenolatos.

En lugar de los compuestos metalloceno racémicos o pseudoracémicos puenteados quirales puros preferidos de las formulas 1 y 1a, mezclas de los metallocenos de las fórmulas 1 y 1a y los metallocenos meso o pseudomeso correspondientes se pueden utilizar en la preparación de catalizador. Sin embargo, la preparación de la forma racémico isoméricamente pura se prefiere especialmente para el uso de metallocenos en la polimerización de olefinas con poliolefinas isotácticas, debido a que la forma meso correspondiente puede producir polipropileno atáctico indeseado ("PP"). La forma racémica "isoméricamente pura" se entiende que significa una relación rac/meso de más de 5: 1 preferiblemente de por lo menos 10: 1, más preferido de por lo menos 15: 1 y más preferido de por lo menos 20:1.

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



Isómero rac/pseudoracémico



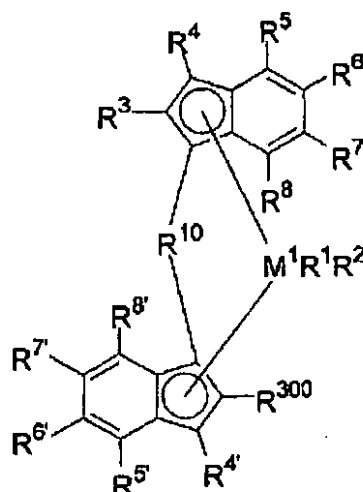
isómero meso/pseudomeso

58

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

5

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



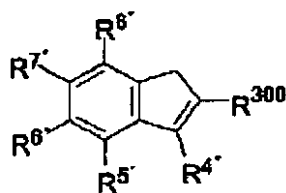
10

(Fórmula 1a)

En la que las variables R y M¹ tienen el significado especificado anteriormente, que incluye las realizaciones preferidas, que comprende las etapas de:

15

a) Desprotonación del compuesto de la Fórmula 2:

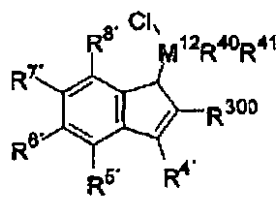


(Fórmula 2)

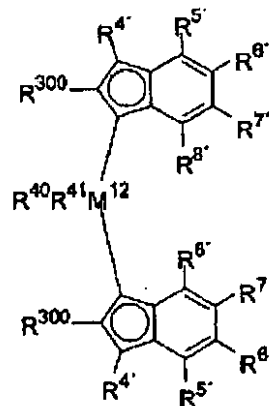
59

Con una base, en la que  $R^{300}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ , y  $R^{8'}$  tienen el significado especificado anteriormente.

b) Si  $R^{10}$  tiene el significado  $M^{12}R^{40}R^{41}$ , en donde  $M^{12}$ ,  $R^{40}$ , y  $R^{41}$  tienen los significados mencionados anteriormente, entonces la producción adicional procede mediante la reacción de los compuestos desprotonados de la etapa (a) con  $R^{40}R^{41}M^{12}X_2$  para formar el compuesto de la Fórmula 3 o Fórmula 4, dependiendo de las proporciones cuantitativas utilizadas, en donde  $R^{40}$ ,  $R^{41}$ , y  $M^{12}$  tienen los significados especificados anteriormente, y X puede ser igual o diferente y significa un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, bromo, o yodo, u otro grupo saliente, preferiblemente triflato, tosilato, o mesilato.



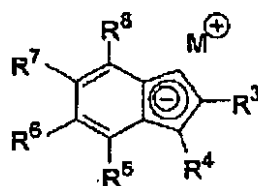
(Fórmula 3)



(Fórmula 4)

15

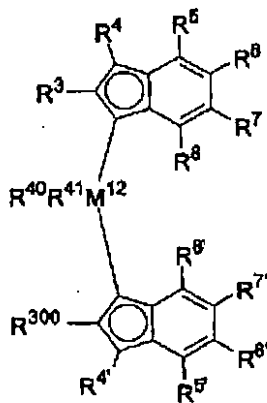
c) Después de la producción de indenos clorosilano o indenos clorogermano de la Fórmula 3, estos se hacen reaccionar con un compuesto de indeno de metal de la Fórmula 5



60

(Fórmula 5)

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



(Fórmula 6)

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

En la etapa (a), el compuesto de la Fórmula 2, por ejemplo, 2-(1-metil-ciclohexilmetil)-7-(4-terc-Butil-fenil)-1H-indeno en  
 15 un disolvente inerte, que consiste de uno o más hidrocarburos alifáticos o aromáticos y/o uno o más disolventes apróticos polares, se desprotona con una base fuerte, por ejemplo, n-butillitio. La desprotonación se lleva a cabo a temperaturas de -70°C a 80°C, y preferiblemente 0°C a 80°C. La sal de metal  
 20 resultante luego se hace reaccionar directamente, sin aislamiento adicional, en la etapa (b) con un compuesto de silicona o compuesto de germanio que contiene dos grupos salientes. La producción preferencial del compuesto de la Fórmula 3 o el 61

compuesto de la Fórmula 4 se puede lograr mediante el ajuste de las proporciones cuantitativas. Los compuestos de la Fórmula 3 se hacen reaccionar en la etapa (c) con un compuesto de metal-indenilo de la Fórmula 5. En la siguiente etapa (d), los  
5 bis(indenil)silanos de la Fórmula 4 o 6 se desprotonan doblemente con una base fuerte, tal como butilitio, en un disolvente inerte, que consiste de uno o más hidrocarburos aromáticos o alifáticos y/o uno o más disolventes apróticos polares, y se hace reaccionar la sal bislitio formada en esta forma, sin aislamiento,  
10 directamente con una fuente de Ti, Zr, o Hf para obtener el compuesto de la Fórmula 1a. La desprotonación se lleva a cabo a temperaturas de  $-70^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente  $0^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ . Dependiendo de la naturaleza del sistema de ligando de la Fórmula 4 o 6, los metalocenos se pueden aislar directamente de la mezcla  
15 de reacción con relaciones rac:meso o relaciones pseudo-rac:meso de más de 5: 1 preferiblemente de por lo menos 10: 1, más preferiblemente de por lo menos 15: 1 y más preferido de por lo menos 20: 1 o adicionalmente las etapas de separación rac:meso se han aplicado para alcanzar las relaciones rac:meso o las  
20 relaciones pseudo-rac:meso de por lo menos 5: 1 preferiblemente de por lo menos 10: 1, más preferido de por lo menos 15:1 y más preferido de por lo menos 20: 1 para obtener un catalizador adecuado.

25 En la Figura 1, las etapas individuales del proceso de la invención para producir los compuestos de metal de transición de las fórmulas 1a se muestra de nuevo una vez más para el ejemplo de una realización preferida.

62

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

5

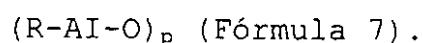
Un componente de cocatalizador adecuado que puede estar presente de acuerdo con la presente invención en el sistema catalizador comprende por lo menos un compuesto del tipo de un aluminoxano, un ácido Lewis o un compuesto iónico que reacciona con un metalloceno para convertir el último en un compuesto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

10

Los aluminoxanos son compuestos oxi de aluminio oligomérico o polimérico, que pueden existir en la forma de estructuras poliméricas lineales, cíclicas o ramificadas. Aunque las estructuras exactas de los aluminoxanos son todavía desconocidas, se acepta bien que los alquilaluminoxanos tengan la Fórmula general 7.

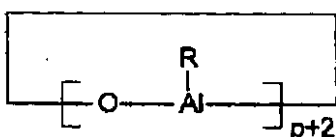
15

20



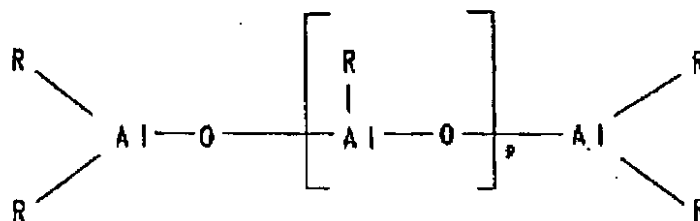
Ejemplos para estructuras cíclicas, lineales o caja de aluminoxanos se describen en las fórmulas 8,9 y 10:

25

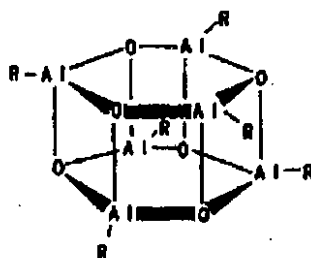


(Fórmula 8)

63



(Fórmula 9)



(Fórmula 10)

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

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

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

64

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

Independiente del método de preparación, todas las soluciones de aluminóxano tienen en común el contenido de la variable del compuesto de partida de aluminio que no reacciona que está presente en forma libre o como un aducto.

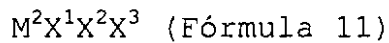
Adicionalmente, en lugar de los compuestos aluminóxano de la Fórmulas 7,8,9 o 10, también es posible utilizar aluminóxanos modificados en los que los radicales de hidrocarburo o los átomos de hidrógeno se han reemplazado parcialmente por radicales alcoxi, ariloxi, siloxi o amida.

Las cantidades de aluminóxano y metalloceno utilizadas en la preparación del sistema de catalizador soportado se puede variara dentro de un amplio rango. Sin embargo, se ha encontrado que es ventajoso utilizar el compuesto metalloceno de las fórmulas 1 o 1a y los compuestos aluminóxano en tales cantidades que la relación atómica del aluminio de los compuestos aluminóxano para el metal

de transición del compuesto metalloceno está en el rango de 10: 1 a 1000: 1, preferiblemente de 20:1 a 500: 1 y en particular en el rango de 30: 1 a 400: 1. En el caso de metilaluminoxano, se da preferencia a utilizar soluciones de tolueno  $\geq$  30% de resistencia, pero también es posible el uso de 10% de resistencia la solución.

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

10



en donde  $M^2$  es un elemento del grupo 13 de la Tabla Periódica de Elementos, en particular B, Al o Ga, preferiblemente B o Al,  $x^1$ ,  $x^2$  y  $x^3$  son iguales o diferentes y cada uno son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo cada una que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos para  $X^1$ ,  $X^2$  y  $X^3$  son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados tal como arilo o haloarilo como grupos fenilo, tolilo, bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo.

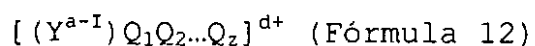
66

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

Se da particular preferencia a tris(pentafluorofenil)borano. 10 Como cocatalizador iónicos, se da preferencia a utilizar compuestos que contiene un anión no coordinado tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrafenilborato,  $\text{SbF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  o  $\text{ClO}_4$ . Los contraiones adecuados son catión de ácido Lewis o de ácido Broenstedt.

15 Como ácidos Broensted, se da particular preferencia a derivados anilina o amina protonados tal como metilamonio, anilina, dimetilamonio, dietilamonio, N-metil-anilina, difenilamonio, N,N-dimetilanilina, trimetilamonio, trietilamonio, 20 tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo- N,N-dimetilanilina o p-nitro-N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamonio, N,N-dimetilciclohexilamonio,

Los cationes de ácido Lewis adecuados son cationes de la 25 Fórmula 12



67

en donde Y es un elemento de los Grupos 1 a 16 de la Tabla Periódica de Elementos,  $Q_1$  a  $Q_z$  son grupos de carga únicamente negativa tal como alquilo  $C_1-C_{28}$ , arilo  $C_6-C_{15}$ , alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo, haloarilo cada una que tiene de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo y de 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo, los grupos cicloalquilo desde 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que a su vez puede llevar grupos alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono como sustituyentes, halógeno, grupos alcoxí desde 1 a 28 átomos de carbono, grupos ariloxi desde 6 a 15 átomos de carbono, grupos sililo o mercaptilo,

a es un entero de 1-6,

z es un entero de 0 a 5 y

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

Particularmente los cationes adecuados son cationes de carbonio tal como trifenilcarbenio, cationes de oxonio, cationes de sulfonio tal como tetrahidrotiofenio, cationes de fosfonio tal como trietilfosfonio, trifenilfosfonio y difenilfosfonio, y también complejos de metal de transición catiónicos tal como el catión de plata y el catión de 1,1'-dimetilferrocenio.

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

68

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

69

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

5

También es posible utilizar mezclas de todos los compuestos anteriores y posteriores que forman catión. Las mezclas preferidas comprenden alumixioxanos y un compuesto iónico, y/o un ácido Lewis.

10

Otros componentes de cocatalizador útiles son de forma similar compuestos borano o carborano tal como

7,8-dicarbaundecaborano(13),

15 undecahídrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborano,  
 dodecahídrido-1-fenil-1,3-dicarbanonaborano,  
 tri(butil)amonio decahídrido-8-etil-7,9-dicarbaundecaborato,  
 4-carbanonaborano(14),

bis(tri(butil)amonio)nonaborato,

20 bis(tri(butil)amonio)undecaborato,

bis(tri(butil)amonio)dodecaborato,

bis(tri(butil)amonio)decaclorodecaborato,

tri(butil)amonio-1-carbadecaborato,

tri(butil)amonio-1-carbadodecaborato,

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

tri(butil)amoniobis(nonahídrido-1,3-dicarbanonaborato)cobaltato  
 (III),

tri(butil)amonio

bis(undecahídrido-7,8-

dicarbaundecaborato)ferrato(III).

La cantidad de ácidos Lewis o compuestos iónicos que tienen cationes de ácido Lewis o de ácido Broensted es preferiblemente de 0. 1 a 20 equivalentes, preferiblemente de 1 a 10 equivalentes, con base en el compuesto metaloceno de las Fórmulas 1 o 1a.

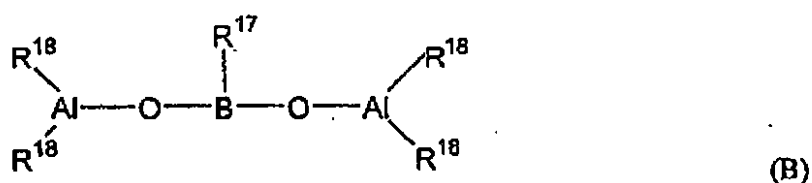
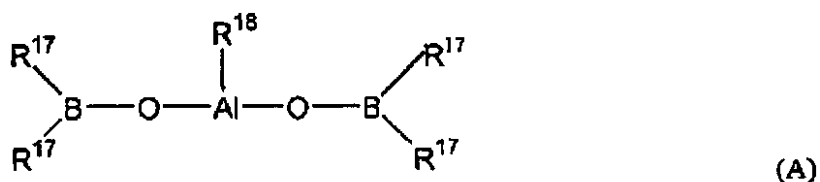
Las combinaciones de por lo menos una base Lewis con compuestos bimetálicos del tipo  $R_i^{17}M^3 (-O-M^3-R_j^{18})_v$ , o  $R_i^{18}M^3 (-O-M^3-R_j^{17})_v$ , (Fórmula 13), como se describe en la Solicitud de Patente WO 99/40129, son de forma similar importantes como sistemas de cocatalizador.

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

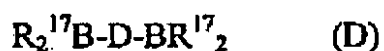
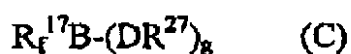
21

grupo  $-\text{OSiR}^{51}_3$ , en el que los grupos  $\text{R}^{17}$  son iguales o diferentes y tienen el mismo significado como  $\text{R}^{17}$ , es el mismo o diferente y representa un elemento del grupo principal III de la tabla Periódica de Elementos, i, j, y v cada uno permanece para un número completo 0, 1, o 2, y  $i + j + v$  no es igual a 0.

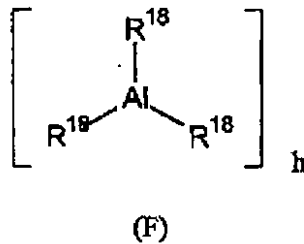
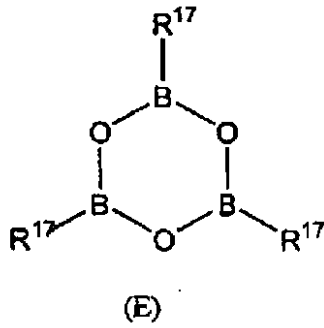
Los sistemas de cocatalizador adecuados de acuerdo con la Fórmula 13 son compuestos de las Fórmulas (A) y



10 en donde  $\text{R}^{17}$  y  $\text{R}^{18}$  tienen el significado como se especificó anteriormente. Adicionalmente, los compuestos que generalmente se relacionan como preferidos con respecto a aquellos formados por la reacción de por lo menos un compuesto de las fórmulas (C) y/o (D) y/o (E) con por lo menos un compuesto de la Fórmula (F).



22



En la que

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

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

f es un número completo de 0 a 3,

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

73

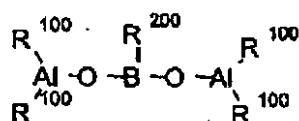
h es un número completo de 1 a 10.

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

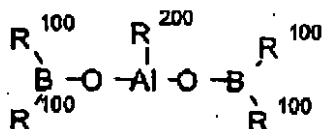
Los compuestos organometálicos de la Fórmula 14 son preferiblemente ácidos Lewis neutros, en los que  $M^4$  permanece para litio, magnesio, y/o aluminio, especialmente aluminio. Ejemplos compuestos organometálicos preferidos de la Fórmula 14 son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopreno aluminio, monocloruro de dimetil aluminio, monocloruro de aluminio, monocloruro de diisobutil aluminio, sesquicloruro de metil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, hidruro de dimetil aluminio, hidruro de aluminio, hidruro de diisopropil aluminio, dimetil aluminio(trimetilsilóxido), dimetil aluminio(trietilsilóxido), fenilalan, pentafluorofneilalan, y o-tolilalan.

El sistema de catalizador de la invención contiene un compuesto de organoboroaluminio, que contiene unidades de la Fórmula 13, como el compuesto químico cocatalíticamente activo. Se prefieren los compuestos de la Fórmula 13 en los que permanece boro o aluminio. Los compuestos que contienen unidades de la Fórmula 13 pueden estar presentes como monómeros o como oligómeros como lineales, cíclicos o caja. Dos o más compuestos químicos que contiene las unidades de la Fórmula 13 también pueden formar dímeros, trímeros, o combinaciones mayores entre ellos mismos mediante las interacciones de base y ácido Lewis.

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



(Fórmula 15)

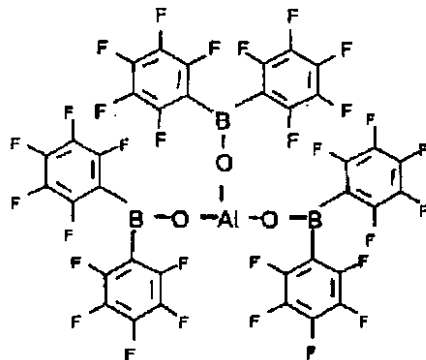
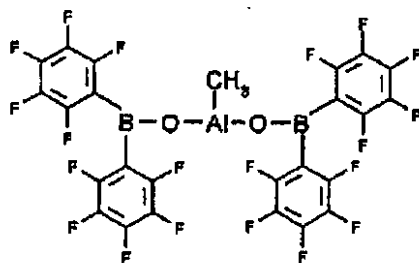
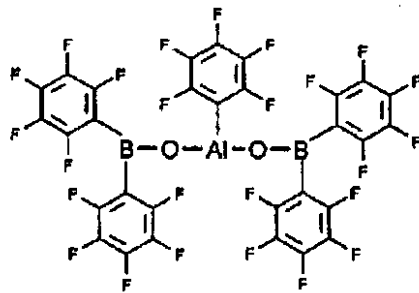
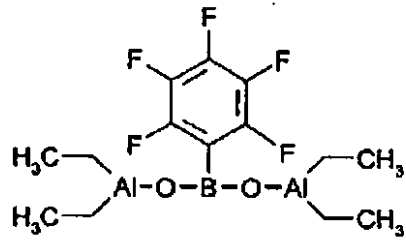
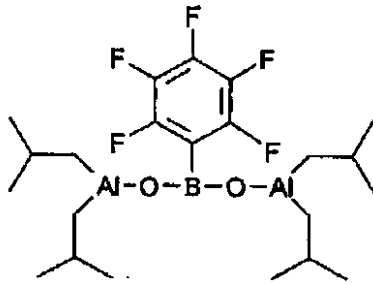
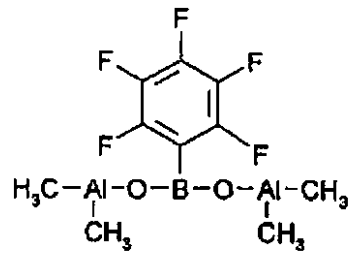


(Fórmula 16)

En la que  $R^{100}$  y  $R^{200}$  tienen el significado como los sustituyentes  $R^{17}$  y  $R^{18}$  en la Fórmula 13.

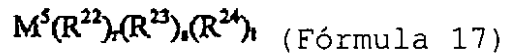
Ejemplos de los compuestos cocatalíticamente activos de las fórmulas 15 y 16 son

75



Los compuestos nombrados en la EP-A-924,223, DE 196 22 207.9, EP-A-60 1,830, EP-A-824,112, EPA- 824,113, WO 99/06,414, EP-A-8 11,627, WO 97/11,775, DE 196 06 167.9 y DE 198 04 970 se pueden utilizar como cocatalizadores adicionales, que pueden  
 5 estar presentes en una forma soportada o no soportada. La cantidad de cocatalizadores de la Fórmula 13 y/o 15 y/o 16 utilizados en el catalizador de la presente invención pueden variar de 0.1 a 500 equivalentes, preferiblemente de 1 a 300 equivalentes, más preferiblemente de 5 a 150 equivalentes, con  
 10 base en la cantidad utilizada del compuesto metalloceno de las Fórmulas 1 o 1a.

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



en donde

$M^5$  es un metal alcali, un metal alcalinotérreo o un metal  
 20 del Grupo 13 de la Tabla Periódica de Elementos,

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

xx

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

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

en donde este componente no es idéntico con los compuestos cocatalizadores mencionados anteriormente. También es posible utilizar mezclas de varios compuestos de metal de la Fórmula 17.

Entre los compuestos de metal de la Fórmula 17 se da preferencia a aquellos en los cuales  $M^5$  es litio, magnesio o aluminio y  $R^{23}$  y  $R^{24}$  son cada uno alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Particularmente los compuestos de metal preferidos de la Fórmula 17 son n-butillitio, n-butil-n-octilmagnesio, n-butil-n-heptilmagnesio, tri-n-hexilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio o sus mezclas.

Si se utiliza un compuesto de metal de la Fórmula 17, está preferiblemente presentes en el sistema de catalizador en tal una cantidad que la relación molar del metal de transición del

compuesto de metalloceno de las fórmulas 1 o 1a es de 800: 1 a 1: 1, en particular de 200: 1 a 2: 1.

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

Los óxidos inorgánicos adecuados, que se emplean preferiblemente se incluyen de la Tabla Periódica de Elementos de los Grupos 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13 y 14, los óxidos de metal tal como dióxido de sílice, óxido de aluminio, aluminosilicatos, zeolitas,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  o  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $ThO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $LiO_2$  u óxidos mezclados como óxidos  $Al/Si$ , óxidos  $Mg/Al$  u óxidos  $Al/Mg/Si$ . Otros materiales de soporte inorgánicos adecuados son  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$  y  $Al(NO_3)_3$ .

Los polvos de polímero adecuados son homopolímeros, copolímeros, polímeros reticulados o mezclas de polímero. Ejemplos de tales polímeros son polietileno, polipropileno, polibuteno, poliestireno, poliestireno reticulado de divinilbenceno, cloruro polivinilo, copolímero de acrilonitrilebutadienoestireno, poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliéster, poliacetal o alcohol polivinílico.

79

Los materiales de soporte preferidos tienen un área de superficie específica en el rango de 10 a 1000 m<sup>2</sup>/g de volumen de poro en el rango de 0.1 a 5 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño de partícula medio desde 1 a 500 µm. Se da preferencia a los soportes que tiene un  
5 área de superficie en el rango de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g de volumen de poro en el rango de 0.5 a 3.5 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño de partícula medio en el rango de 5 a 50 µm. Se da particular preferencia a soportes que tiene un área de superficie específica en el rango de 200 a 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el rango de 0.8 a 3.0  
10 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño de partícula medio desde 10 a 100 µm.

Los materiales de soporte se pueden pretratar térmicamente y/o químicamente con el fin de ajustar ciertas propiedades del portador tal como el contenido del grupo de agua y/o hidroxilo.

15 Si el material de soporte tiene un bajo contenido de humedad o contenido de disolvente residual, la deshidratación o secado antes de uso se puede omitir. Si este no es el caso, como cuando se utiliza gel de sílice como el material de soporte, la  
20 deshidratación y el secado es conveniente. La deshidratación térmica o el secado del material de soporte se puede llevar a cabo bajo presión reducida con o sin blanqueador de gas inerte simultáneo (nitrógeno). La temperatura de secado está en el rango de 80 °C a 1000 °C, preferiblemente de 150 °C a 800 °C y más  
25 preferido de 150 °C a 400° C. La duración del proceso de secado puede ser de 1 a 24 horas. Pero periodos de secado más cortos o más largos también son posibles.

80

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

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

Como se destacó anteriormente, los materiales de soporte orgánicos tal como polvos de polímero finamente divididos, también se pueden utilizar y deben, antes de uso, de forma

81

similar ser libres de cualquier humedad adherente, los residuos de disolvente u otras impurezas por medio de purificación apropiada y las operaciones de secado.

5        Se da preferencia a utilizar geles de sílice que tienen los parámetros definidos como materiales de soporte. Los grados de sílice secos por rociado, que exhiben inherentemente los poros meso y macro, las cavidades y canales se prefieren sobre los grados de sílice granulares.

10

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

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

25

Como un ejemplo, el proceso para preparar un sistema de catalizador soportado prepolimerizado y, si se desea, de flujo libre que comprende las siguientes etapas:

82

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

b) aplicar la mezcla de metalloceno/cocatalizador en un poro, preferiblemente inorgánico, si es necesario soporte pretratado térmicamente o químicamente,

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

d) aislar el sistema de catalizador soportado y

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

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

25 En una realización adicionalmente de esta invención el catalizador se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en la WO 06/60544 (una solicitud por los actuales inventores), WO 00/05277, WO 98/01481, US 7,355,058, US 7,193,100, US 6,492,292,

US 6,107,230 o US 6,355,594 utilizando por lo menos un compuesto de las fórmulas 1 o la como el componente metaloceno. Como un ejemplo, en la WO 06160544, se prepara un flujo libre y, si se desea, el sistema de catalizador soportado prepolimerizado que  
5 comprende las siguientes etapas:

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

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

c) aislar el sistema de catalizador soportado y

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

Así, como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la WO  
20 06/60544 para preparar un flujo libre y, si se desea, el sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte con una primera  
25 composición que incluye por lo menos un aluminóxano en un primer disolvente en una temperatura de aproximadamente 10 a 30°C seguido por mantener la mezcla a aproximadamente 20°C durante 0 a 12 horas, posteriormente calentar la mezcla resultante a una

84

temperatura de 30 a 200°C y mantener la mezcla a 30 a 200°C durante 30 minutos a 20 horas, opcionalmente seguido por remover todo o parte del primer disolvente y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,

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

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

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

      e) Aislar el sistema de catalizador soportado y

20        f) Opcionalmente prepolimerizar el sistema de catalizador de soporte resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado. Más específicamente, como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un sistema libre de flujo y, si se desea,  
25 sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

85

el proceso para preparar un sistema de catalizador soportado de flujo libre de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas:

- 5           a) Poner en contacto un material de soporte con una primera composición que incluye por lo menos 5 mmol de un aluminoxano o de una mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte en un primer disolvente en una temperatura de aproximadamente 20°C seguido por mantener la mezcla a aproximadamente 20°C durante  
10 0.15 a 2 horas, posteriormente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 160°C y mantener la mezcla a 50 a 160°C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por remover todo o parte del primer disolvente y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,
- 15           b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos 0.5 mmol de una segunda porción de un aluminoxano o de una mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte y por lo menos 0.1 mol% de la segunda porción empleada de un aluminoxano o de una mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte de por lo menos un  
20 metaloceno de la Fórmula 1 y/o la en un segundo disolvente o medio de suspensión en una temperatura de 20 a 50°C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas en una temperatura de 20 a 30°C,
- c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte  
25 cargado con aluminoxano producido en a), en una temperatura de 10 a 100°C y un tiempo de contacto de 1 minuto a 24 horas,
- d) Remover la parte principal del disolvente de la mezcla resultante y

86

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

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

En una realización preferida, como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un sistema de flujo libre y, si se desea, el sistema de catalizador de soporte prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

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

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

87

seguido por un tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas en una temperatura de 20 a 30° C,

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

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

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

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

15

En una realización más preferida, como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la WO 06160544 para preparar un sistema de flujo libre y, si se desea, sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

20

a) Poner en contacto un material de soporte de sílice térmicamente pretratado opcional con una pérdida de peso en secado (LOD) de 0.5 % en peso o menos y una pérdida de peso en ignición (LOI) de 1.0 % en peso o más con una primera composición  
25 que incluye por lo menos 10 ml de metilaluminóxano por g de material de soporte en tolueno en una temperatura de aproximadamente 20°C seguido por posteriormente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 110°C y mantener la mezcla

88

a 110°C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por remover todo o parte del tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,

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

      c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte  
15        cargado con metilaluminoxano producido en a), al pasar la suspensión o solución de impregnación b) a través del material de soporte cargado con metilaluminoxano en un flujo directo al utilizar una técnica de impregnación de humedad incipiente, en donde el volumen de la suspensión o solución de impregnación o el  
20        volumen de líquido total en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede 250% del volumen de poro total del material de soporte, en 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  
25        resultante y

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

89

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

5

En una realización preferida particular, como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un sistema de flujo libre y, si se desea, sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

10

a) Poner en contacto un material de sílice térmicamente pretratado opcional de soporte con una pérdida de peso en secado (LOD) de 0.3 % en peso o menos y una pérdida de peso en ignición (LOI) entre 1.5 y 3.5 % en peso, con por lo menos 10 mmol de metilaluminoxano por g de material de soporte en tolueno en una temperatura de aproximadamente 20°C seguido por posteriormente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 110°C y mantener la mezcla a 110°C durante 1 a 6 horas, opcionalmente por remover todo o parte del tolueno, y/o opcionalmente seguido por uno o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,

20

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

25

90

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte cargado con metilaluminóxano producido en a), al pasar la suspensión o solución de impregnación b) a través del material de soporte cargado con aluminóxano a) en un flujo directo o al  
5 utilizar una técnica de impregnación de humedad incipiente, en donde el volumen de la suspensión o solución de impregnación o el volumen de líquido total en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede 250% del volumen de poro total del material de soporte, en una temperatura de 10 a 100°C y un tiempo  
10 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 de soporte resultante con un disolvente adecuado, y/o secar el catalizador de soporte  
15 resultante en temperaturas de 30 a 60°C, y

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

20 De acuerdo con la presente invención, para preparar un sistema de flujo libre, si se desea, sistema de catalizador soportado prepolimerizado, en la etapa b) de las preparaciones de catalizador como se mencionó anteriormente, en lugar de un aluminóxano o una mezcla de aluminóxanos, por lo menos un  
25 compuesto alquilo de los elementos de los Grupos principales I a II de la Tabla Periódica, por ejemplo se puede utilizar un alquilo de magnesio, un alquilo de litio o un alquilo de aluminio como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutillaluminio,

91

triisopropilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tri-n-butylaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopreno aluminio, monocloruro de dimetil aluminio, monocloruro de aluminio, monocloruro de diisobutil aluminio, sesquicloruro de metil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, hidruro de dimetil aluminio, hidruro de aluminio, hidruro de diisopropil aluminio, dimetil aluminio(trimetilsilóxido), dimetil aluminio(trietilsilóxido), fenilalan, pentafluorofenilalan, y o-tolilalan. Los alquilos de aluminio preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio.

En una realización aún adicional de la presente invención se prepara un sistema de flujo libre, si se desea, el sistema de catalizador soportado prepolimerizado que comprende las siguientes etapas:

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

b) aplicar la mezcla de trialquilaluminio/ácido borínico en un poro, preferiblemente inorgánico, si es necesario soporte pretratado térmicamente o químicamente, que se trata antes con una como N,N-dietilbencilamina, N,N-dimetilbencilamina, N-bencildimetilamina, N-bencildietilamina, N-bencilbutilamina, N-bencil terc-butilamina, 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-etildi(bencil)amina,

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

d) preparar una mezcla de metaloceno/cocatalizador soportado en un disolvente adecuado o medio de suspensión, en donde el  
5 componente de metaloceno tiene una de las estructuras mencionadas anteriormente,

e) aislar el sistema de catalizador soportado y

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

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

25 Para una preactivación, el metaloceno en la forma de un sólido se disuelve en una solución del cocatalizador en un disolvente adecuado. También es posible disolver el metaloceno

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

La solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se combina posteriormente con un material de soporte inerte, usualmente gel de sílice, que está en la forma de un polvo seco o como una suspensión en uno de los disolventes mencionados anteriormente. El material de soporte se utiliza preferiblemente como polvo. La solución de metaloceno/cocatalizador preactivado o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se pueden agregar al material de soporte de carga inicial, o por lo tanto el material de soporte se puede introducir dentro de la solución inicialmente cargada.

El volumen de la solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador pueden exceder 100% del volumen de poro total del material de soporte utilizado o por lo tanto puede ser hasta 100% del volumen de poro total.

La temperatura en la cual la solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se pone en contacto con el material de soporte puede variar dentro de un rango de 0 °C a 100

94

°C. Sin, embargo también son posibles mayores o menores temperaturas.

Aunque el disolvente se remueve completamente en mayor parte  
5 del sistema de catalizador soportado, la mezcla se puede agitar  
y, si se desea, también calentar. Preferiblemente, se remueven la  
porción visible del disolvente y la porción en los poros del  
material de soporte. La remoción del disolvente se puede llevar a  
cabo en una forma convencional utilizando presión reducida y/o  
10 purga con gas inerte. Durante el proceso de secado, la mezcla se  
puede calentar hasta que se ha removido todo el disolvente, que  
usualmente toma de 1 a 3 horas en una temperatura preferida desde  
30 °C a 60 °C. El disolvente libre es la porción visible del  
disolvente en la mezcla. Para los procesos de la presente  
15 invención, el disolvente residual es la porción presente en los  
poros.

Como una alternativa para la remoción completa del  
disolvente, el sistema de catalizador de soporte también se seca  
20 hasta que solo se deja un cierto contenido de disolvente  
residual, con el disolvente libre que se ha removido  
completamente. Posteriormente, el sistema de catalizador  
soportado se puede lavar con un hidrocarburo de baja ebullición  
tal como pentano o hexano y se seca de nuevo.

25

El sistema de catalizador soportado preparado de acuerdo con  
la presente invención se puede utilizar directamente para la  
polimerización de las olefinas o se puede polimerizar con uno o

as

más monómeros olefínicos, con o sin el uso de hidrógeno como agente que regula la masa molar, antes de uso en un proceso de polimerización. El procedimiento para la prepolimerización de los sistemas de catalizador de soporte se describe en la WO 94/28034.

5

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

15

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

25

Se da preferencia a polimerizar olefinas 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

ab

de carbono, en particular de 1 a 10 átomos de carbono, y  $R^m$  y  $R^n$  junto con los átomos a los que se conectan pueden formar uno o más anillos.

5 Las olefinas adecuadas son 1-olefinas, por ejemplo eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4- metil- 1-penteno o 1-octeno, estireno, dienos tal como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etilnorbornadieno y olefinas cíclicas tal como norborneno, tetraciclododeceno o  
10 metilnorborneno. En el proceso de la presente invención, se da preferencia a homopolimerizar propeno o eteno o copolimerizar propeno con eteno y/o una o más 1-olefinas que tienen de 4 A 20 átomos de carbono, por ejemplo 1-buteno o hexeno, y/o uno o más dienos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo 1,4-  
15 butadieno, norbornadieno, etilidenenorborneno o etilnorbornadieno. Los copolímeros muy adecuados son copolímeros etenopropeno, copolímeros propeno- 1-penteno y terpolímeros etenepropeno- 1-buteno, eteno-propeno-1-penteno o eteno-propeno-1,4-hexadieno.

20

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

25

La polimerización se puede llevar a cabo en la solución, en masa, en suspensión o en la fase de gas, continuamente o en forma de tanda, en una o más etapas. Como un ejemplo, los copolímeros

97

de impacto se producen preferiblemente en más de una etapa. El contenido de copolímero aleatorio u homopolímero de tal un polímero se puede producir en a (a) las primeras o primera etapa y el contenido de caucho de polímero se puede producir en (a) 5 etapa o etapas consecutivas.

El sistema de catalizador soportado preparado de acuerdo con la presente invención se puede utilizar como único componente de catalizador para la polimerización de olefinas o preferiblemente 10 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 aluminio, alquilo magnesio o alquilo litio o un aluminoxano. El compuesto alquilo se agrega al monómero o medio de suspensión y sirve para liberar el monómero 15 de las sustancias, que pueden impartir la actividad catalítica. La cantidad de compuesto alquilo agregada depende de la calidad de los monómeros utilizados.

Para preparar polímeros de olefina que tiene una amplia 20 distribución de peso molecular o bimodal o un amplio rango de fusión bimodal, se recomienda utilizar un sistema de catalizador que comprende dos o más metallocenos diferentes y/o dos o más cocatalizadores diferentes. Alternativamente dos o más sistemas de catalizador diferentes de la presente invención se puede 25 utilizar como una mezcla.

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

El sistema de catalizador se puede suministrar al sistema de polimerización como un sólido o en la forma de una pasta o suspensión en un hidrocarburo o se puede tratar con componentes inertes, tal como parafinas, aceites, o ceras, para alcanzar una mejor medición. Si el sistema de catalizador se va a medir dentro de reactor junto con el monómero a ser polimerizado o la mezcla de monómero a ser polimerizada, la unidad de mezcla y la línea de medición se enfrían preferiblemente.

10

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

20 Los polímeros preparados utilizando el sistema de catalizador de la presente invención exhiben una morfología de partícula uniforme y no contienen partículas finas. No se obtienen aglomerados o depósitos en la polimerización utilizando el sistema de catalizador de la presente invención.

25

Los sistemas de catalizador de la presente invención dan polímeros tal como polipropileno que tiene alto peso molecular y

99

cubren un amplio rango de estereoespecificidad y regioespecificidad.

Los copolímeros que se pueden preparar utilizando el sistema de catalizador con base en metallocenos de la Fórmula 1 o la de la presente invención tienen una masa molar significativamente mayor comparado con la técnica anterior. Al mismo tiempo, se pueden preparar tales copolímeros utilizando el sistema de catalizador de la presente invención en una alta productividad y en parámetros de proceso industrialmente relevantes sin formación de depósitos.

Los polímeros preparados mediante el proceso de la presente invención son adecuados, en particular, para producir productos tal como fibras, filamentos, partes moldeadas por inyección, películas, láminas, tapas, empaques, botellas o grandes cuerpos huecos tal como tuberías con propiedades excelentes.

## EJEMPLOS

20

### Procedimientos Generales

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

100

Los metallocenos producidos se caracterizan mediante espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN utilizando un espectrómetro Bruker DMX 500, que opera a 500 MHz utilizando  $\text{CDCl}_3$  como el disolvente.

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

#### 1. Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) determinación de $M_w$ y

10  $M_w/M_n$

Un Waters Alliance/GPCV2000 equipado con un refractómetro, un viscómetro en línea capilarmente triple (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, Massachusetts, 01757 USA) y un detector  
15 dispersión de luz PD 2040 (Precision Detectors Inc., 34. Williams Way, Bellingham, MA, USA) se utiliza para la determinación de los datos de masa molar de las muestras. Se analizan 0.05 % en peso de las soluciones de las muestras en 1,2,4-triclorobenceno en una temperatura de 145 °C utilizando una columna de calidad de  
20 dispersión de luz Mezclada B (Polymer Labs 1110-6100LS) y una columna de guarda de Mezcla B (Polymer Labs 11 10-1 120). La masa molar de peso promedio ( $M_w$ ) y la relación de masa molar de peso promedio al número de masa molar promedio ( $M_w/M_n$ ) se calculan utilizando el procedimiento Estándar de Amplio % de  
25 emparejamiento Acumulado que está disponible en el módulo de software Waters Millenium 3.2 GPC.

#### 2. Espectroscopia de RMN de Polímeros

101

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

20 3. Calorimetría de barrido diferencial (DSC), determinación del punto de fusión del polímero  $T_m$

Se llevan a cabo mediciones DSC utilizando un Mettler Toledo DSC 822e (Mettler-Toledo Inc., 1900 Polaris Parkway, Columbus, OH, 43240, USA). Se pesan 4 mg de la muestra dentro de una bandeja de aluminio estándar y se somete al siguiente esquema de temperatura:

102

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

#### 10 4. Índice de Flujo de Fusión (WFR)

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

#### 5. Productividad

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

#### 6. Rendimiento

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

103

Se emplean las siguientes abreviaturas:

PP = polipropileno

MC = metaloceno

5 Cat = sistema de catalizador soportado

h = hora

$T_g$  = temperatura de transición de cristal en °C, determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC, ver condiciones anteriores)

10

#### 7. Pérdida en secado (LOD)/Pérdida en Ignición (LOI)

La Pérdida en Secado y la Pérdida en Ignición se determinan mediante medición termogravimétrica. La Pérdida en secado es la  
 15 pérdida de peso que experimenta el material de soporte al calentarlos desde temperatura ambiente a 300°C y se mantiene esta temperatura hasta que se obtiene un peso constante. La pérdida en secado es la pérdida de peso como se expresa en porcentaje del peso de material de soporte original. Posteriormente el material  
 20 de soporte se calienta de 300°C a 1000°C y se mantiene en esta temperatura hasta que se obtiene un peso constante. La Pérdida de Ignición se define como esta segunda pérdida de peso expresado como un porcentaje del peso estable encontrado en 300 C.

25 Como un ejemplo para ilustrar lo anterior, se calienta una muestra de 10 gramos (a temperatura ambiente) se calienta a 300 C en donde este mantiene un peso constante en aquella temperatura de 9 gramos. La Pérdida en Secado es 10.0%, que es:

104

$$100 \times \left( \frac{(10-9)}{10} \right)$$

La muestra luego se calienta adicionalmente a 1000 C en donde esta se mantiene en peso constante de 8.37 gramos. La Pérdida en Ignición es 7.0%, que es:

$$100 \times \left( \frac{(9-8.37)}{9} \right)$$

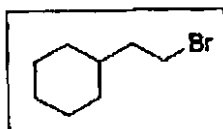
5

### Síntesis de metallocenos

#### Ejemplo comparativo 1:

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-(ciclohexilmetil)-4-(4-terc-bufenil)-1-indenil]-zirconio

#### (2-Bromo-etil)-ciclohexano



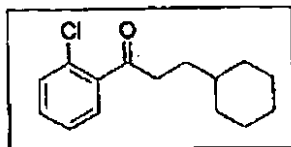
15 En un matraz de fondo redondo de 1L equipado con un condensador de reflujo de 164 g de ácido sulfúrico concentrado y 200 g de ácido bromhídrico (48 % en agua) se agregan posteriormente bajo enfriamiento con un baño de hielo a 88.7 g (0.693 mol) 2-ciclohexil-etanol. La mezcla se pone en reflujo durante 6 h y después de enfriar a temperatura ambiente esta se 20 vierte en 400 g de hielo. La fase acuosa se extrae con 400 ml de pentano. La capa orgánica se lava con una solución al 2 M de NaOH y con agua, se seca sobre sulfato de magnesio, y el disolvente se remueve in vacuo. El producto se destila in vacuo para producir 112.7 g (85 %) de (2-bromo-etil)-ciclohexano como un aceite 25 incoloro. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.40 (2H, t, CH<sub>2</sub>Br), 1.73-

105

1.61 (m, 7H), 2.44 (m, M), 1.26- 1.11 (m, 3H), 0.92- 0.84 (m, 2H) ppm.

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

5



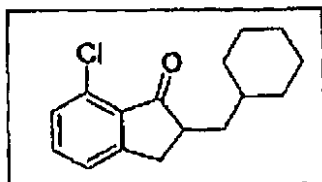
Se colocan 15.57 (640 mmol) de viruta de magnesio en un  
matraz de fondo redondo de 1L equipado con un embudo de goteo y  
un condensador de reflujo, y se agregan 50 ml de tetrahidrofurano  
(THF). El magnesio se graba ligeramente con unos pocos cristales  
de yodo y luego se agregan 2g de (2-bromo-etil)-ciclohexano y la  
mezcla se calienta localmente. Después del inicio de la formación  
Grignard el resto del (2-bromo-etil)-ciclohexano en 350 ml de THF  
(112.65 g en total, 589 mmol) se agregan dentro de un periodo de  
20 min. La mezcla se pone en reflujo durante 1.5 h y luego se  
enfria a temperatura ambiente. En un matraz de fondo redondo de  
2L separado 70.5 g (513 mmol) de 2-cloro-benzonitrilo y 156 mg  
(0.16 mol %) de yoduro de cobre (I) se disuelven en 130 ml de  
THF. La solución Grignard se agrega en forma de gotas durante un  
periodo de 30 min y la mezcla de reacción se pone en reflujo  
durante 3 h. Después de reposo durante la noche a temperatura  
ambiente, una mezcla de 190 ml de agua y 127 ml de ácido  
clorhídrico concentrado se agregan muy cuidadosamente, originando  
una reacción fuertemente exotérmica. La mezcla se agita a 50°C  
durante 1 h y las capas se separan. La capa acuosa se extrae dos

106

veces con 150 ml de tolueno cada una. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con ácido sulfúrico al 2 M, una vez con una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secado sobre sulfato de magnesio el disolvente se evapora in vacuo para producir 133.5 g (cant.) de la fenona deseada como aceite ligeramente claro.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.41- 7.14 (m, 4H, aromático), 2.91 (t, 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 1.71- 1.55, 1.28- 1.10, 0.93- 0.85 (3 x m, 13H) ppm.

10

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

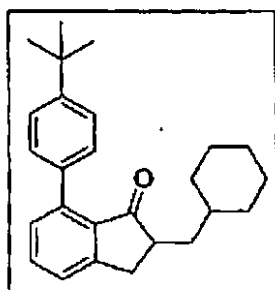


Se colocan 66 g (263 mmol) de 1-(2-Cloro-fenil)-3-ciclohexilpropan-1-ona, 77.5 g (2.1 eq.) de urotropina y 72.6 g (2.7 eq.) de anhídrido acético en un matraz de fondo redondo de 500 ml y la mezcla se agita a 80°C durante 4 h. Luego se agregan 100 ml de agua y 100 ml de NaOH al 2M y la mezcla se extrae dos veces con 200 ml de diclorometano cada una. La capa orgánica se lava dos veces con 100 ml de cloruro de amonio acuoso saturado y se seca sobre sulfato de magnesio. La cantidad de disolvente se reduce in vacuo a un total de 150 ml de volumen y la solución se agrega en forma de gotas durante un periodo de 2.5 h a 660 g de ácido sulfúrico concentrado caliente (70-75°C). Después de agitar durante un adicional de 30 min a 75°C la mezcla se le deja

107

reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se  
 vierte en aproximadamente 500 g de hielo y se extrae tres veces  
 con 150 ml de diclorometano cada una. La capa orgánica se lava  
 dos veces con 150 ml de una solución de bicarbonato de sodio  
 5 saturada y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio  
 saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el  
 disolvente se remueve in vacuo. El producto se purifica mediante  
 cromatografía de columna sobre sílice (heptano/diclorometano 5:  
 1) para producir 40.0 g (61 %) del producto deseado como un  
 10 aceite ligeramente blancuzco, que se cristaliza lentamente.  $^1\text{H}$ -  
 RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.42 (t, 1H, aromático), 7.29 (d, 1H,  
 aromático), 7.24 (d, 1H, aromático), 3.25 (dd, 1H, COCH), 2.71  
 (m, 2H, bencílico), 1.78- 0.87 (m, 13H, alifático) ppm.

15 7-(4-terc-butil-fenil)-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona

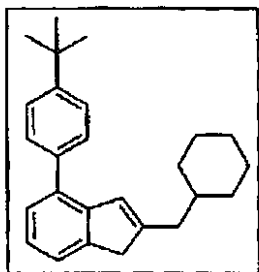


Se colocan 60 g (228 mmol) de 7-cloro-2-ciclohexilmetil-  
 indan-1-ona, 42 g (1.2 eq.) de ácido 4-terc-butyl-benceno  
 borónico, 53 g de carbonato de sodio, 750 ml de etilenglicol y  
 20 150 ml de agua en un matraz de fondo redondo de 2l equipado con  
 un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se  
 desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y recarga con  
 argón. Se agrega una solución de catalizador premezclado que  
 consiste de 103 mg (0.2 mol%) de acetato paladio, 3 ml de NaTPPTS  
 25 (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y 2 ml de agua y la mezcla se pone en

108

reflujo a 125°C hasta que se completa la conversión (aproximadamente 4 h). Se agregan 300 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces con 150 ml de tolueno cada una. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la evaporación del disolvente in vacuo produce 87.2 g (cant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.54 (t, 1H, aromático), 7.43, 7.38 (2 x d, 4H, aromático), 7.24 (m, 2H, aromático), 3.30 (m, 1H, COCH), 2.80- 2.67 (3 x m, 2H, bencílico), 1.85- 1.47 (m, 7H, alifático), 1.35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.27- 0.87 (m, 6H, alifático) ppm.

4-(4-terc-butil-fenil)-2-ciclohexilmetil-1H-indeno



15

Se disuelven 82.3 g (229 mmol) de 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona en 292 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 1l equipado con un condensador de reflujo. Se agregan 9.5 g (1.1 eq.) de hidruro de sodio. Luego se agregan 40 ml (4.3 eq.) de metanol a 50°C y la mezcla se agita durante 3 h a 50°C. Se agrega un adicional de 1g de hidruro de sodio y 5 ml de etanol y la mezcla se agita otras 2 h a 50°C. Se agrega ácido sulfúrico al 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico al 2M y una vez

25 orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico al 2M y una vez

109

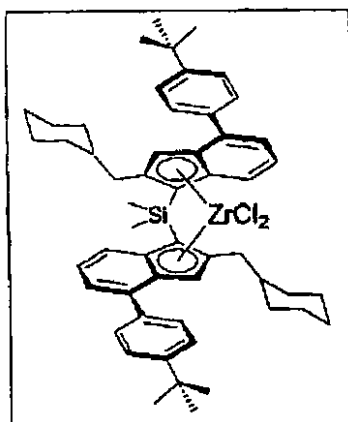
con una solución de cloruro de sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 350 ml de tolueno. Después de la adición de 0.7 g de ácido tolueno sulfónico la mezcla se calienta en reflujo utilizando una trampa

5 DeamStark hasta que el TLC muestra la conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio, la evaporación del disolvente y la cristalización de 800 ml de

10 etanol produce 67.3 g (86 %) del indeno deseado como cristales blancos.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.45, 7.33, 7.25, 7.14 (4 x m, 7H, aromático), 6.69 (s, 1H, =CH), 3.35 (s, 2H, bencílico), 2.34 (d, 2H, alifático), 1.71-1.50 (m, 6H, alifático), 1.39 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.24-0.87 (m, 5H, alifático) ppm.

15

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-(ciclohexilmetil)-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio



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

110

ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80°C. Después de enfriar a 40°C se agregan 3.5 ml (3.74 g, 29 mmol, 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60°C durante 8.5 h. La mezcla de disolvente se remueve in vacuo (pureza del ligando > 99 % de acuerdo con el análisis GC-) y el ligando se disuelve en 200 ml de dietiléter (suspensión amarillenta debido a LiCl). Se agregan 23.8 ml de butil litio (61.9 mmol, 1.07 eq. con respecto a "indeno", 2.6 M en tolueno) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego 7.1 g (30.5 mmol, 0.525 eq. con respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio se agrega en porciones. La suspensión amarilla naranja se agita durante 5 h a temperatura ambiente y el sólido se aísla mediante filtración. Se lava con 2 porciones de 30 ml de dietiléter cada una y se seca in vacuo produciendo 22.7 g del complejo crudo (rac/meso = 1.5:1, que contiene cloruro de litio). El complejo racémico se aísla mediante la cristalización funcional de tolueno. Rendimiento: 8.1 g (9 mmol, 31 %) como un polvo amarillo brillante. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61 (d, 2H, aromático), 7.57, 7.44 (2 x d, 8H, aromático), 7.36 (d, 2H, aromático), 7.22, 7.15, 7.07 (3 x m, 10H, aromático + tolueno), 6.94 (s, 2H, indenil-H), 2.64 ("dd", 2H, indenil-CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, tolueno) 2.13 ("dd", 2H, indenil-CH<sub>2</sub>), 1.75- 1.45 (m, 10H, alifático), 1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.31 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1.12- 0.76 (m, 12H, alifático) ppm.

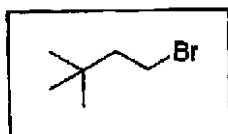
25

#### Ejemplo Comparativo 2:

111

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[(2-(2,2-dimetilpropil)-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

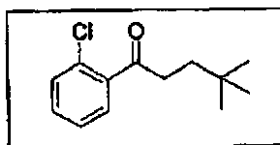
1-Bromo-3,3-dimetil-butano



5

En un matraz de fondo redondo de 1l equipado con un condensador de reflujo 232 g de ácido sulfúrico concentrado y 283 g de ácido bromhídrico (48 % en agua) se agregan sucesivamente bajo enfriamiento con un baño de hielo a 100 g (0.98 mol) de 3,3-dimetil-1-butanol. La mezcla se pone en reflujo durante 6 h y después de enfriar a temperatura ambiente, esta se vierte en 400 g de hielo. La fase acuosa se extrae con 400 ml de pentano. La capa orgánica se lava con una solución al 2 M de NaOH y con agua, se seca sobre sulfato de magnesio, y el disolvente se remueve in vacuo. El producto se destila in vacuo para producir 88.1 g (55 %) de 1-bromo-3,3-dimetil-butano como un aceite incoloro.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (s, 9H, t-Bu) ppm.

20 1-(2-cloro-fenil)-4,4-dimetil-pentan-1-ona

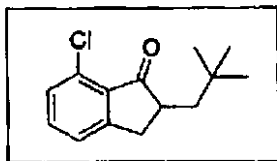


Se colocan 14.1 g (580 mmol) de viruta de magnesio en un matraz de fondo redondo de 1l equipado con un embudo de goteo y un condensador de reflujo, y se agregan 60 ml de THF. El magnesio se graba ligeramente con unos pocos cristales de yodo y luego se

agregan 2 g o de 1-bromo-3,3-dimetil-butano y la mezcla se calienta localmente. Después del inicio de la formación Grignard el resto del 1-bromo-3,3-dimetil-butano en 350 ml de THF (88.1 g en total, 533 mmol) se agregan dentro de un periodo de 20 min. La  
5 mezcla se pone en reflujo durante 1.5 h y luego se enfría a temperatura ambiente. En un matraz de fondo redondo de 2L separado 63.9 g (464 mmol) de 2- cloro-benzonitrilo y 14.1 mg (0.16 mol %) de yoduro de cobre (I) se disuelven en 265 ml de THF. La solución Grignard se agrega en forma de gotas durante un  
10 periodo de 30 min y la mezcla de reacción se pone en reflujo durante 3 h. Después de reposo durante la noche a temperatura ambiente, una mezcla de 190 ml de agua y 127 ml de ácido clorhídrico concentrado se agregan muy cuidadosamente, originando una reacción fuertemente exotérmica. La mezcla se agita a 50°C  
15 durante 1 h y las capas se separan. La capa acuosa se extrae dos veces con 150 ml de tolueno cada una. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con ácido sulfúrico al 2 M, una vez con una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secado  
20 sobre sulfato de magnesio el disolvente se evapora in vacuo para producir 103.8 g (cant.) de la fenona deseada como aceite ligeramente claro.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.41- 7.26 (m, 4H, aromático), 2.87 (m, 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 1.59 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -t-Bu), 0.90 (s, 9H, t-Bu) ppm.

25

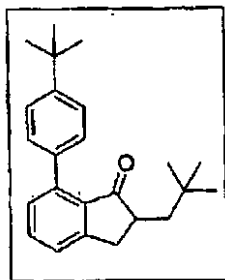
7-Cloro-2-(2.2-dimetilpropil)-indan- 1-ona



Se colocan 1.8 g (453 mmol) de 1-(2-Cloro-fenil)-4,4-dimetilpentan-1-ona, 133.4 g (2.1 eq.) de urotropina y 124.7 g (2.7 eq.) de anhídrido acético se colocan en un matraz de fondo redondo de 1000 ml y la mezcla se agita a 80°C durante 4 h. Luego se agregan 200 ml de agua y 200 ml de NaOH al 2M y la mezcla se extrae dos veces con 250 ml de diclorometano cada uno. La capa orgánica se lava dos veces con 150 ml de cloruro de amonio acuoso saturado y se seca sobre sulfato de magnesio. La cantidad de disolvente se reduce in vacuo a un total de 250 ml de volumen y la solución se agrega en forma de gotas durante un periodo de 2.5 h a 1000 g de (70- 75°C) ácido sulfúrico concentrado caliente. Después de agitar durante un adicional de 30 min a 75°C la mezcla se le deja reposar durante la noche a temperatura ambiente, La mezcla se vierte en aproximadamente 800 g de hielo y se extrae tres veces con 250 ml de diclorometano cada una. La capa orgánica se lava dos veces con 250 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con 200 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se remueve in vacuo. El producto se purifica mediante cromatografía de columna sobre sílice (heptano/diclorometano 1:1) para producir 79.4 g (74 %) del producto deseado como un aceite ligeramente blancuzco, que se cristaliza lentamente. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.44 (t, 1H, aromático), 7.30 (d, 1H, aromático), 7.27 (d, 1H, aromático), 3.38 (dd, 1H, COCN),

2.79, 2.60 (2 x m, 2H, bencílico), 2.10, 1.21 (2 x m, 1H, CH<sub>2</sub>-t-Bu), 0.90 (s, 9H, t-Bu) ppm.

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



5

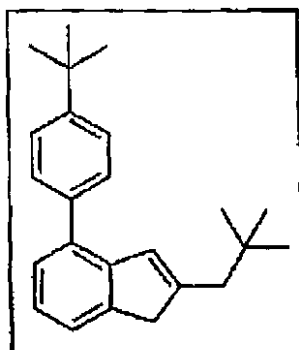
Se colocan 35 g (148 mmol) de 7-Cloro-2-(2,2-dimetil-propil)-indan-1-ona, 31.6 g (1.2 eq.) de ácido terc-butilfenil borónico, 34.5 g de carbonato de sodio, 438 ml de etilenglicol y 88 ml de agua se colocan en un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y se recarga con argón. Una solución de catalizador premezclada que consiste de 67 mg (0.2 mol %) de acetato paladio, 1.94 ml de NaTPPTS (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y se agrega 2 ml de agua y la mezcla se pone en reflujo a 125°C hasta que se completa la conversión (aproximadamente 4 h). Se agregan 100 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces con 100 ml de tolueno cada una. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. Se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora el disolvente in vacuo produciendo 58.82 g (cant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.58 (t, 1H, aromático), 7.48- 7.17 (m, 6H, aromático), 3.48 (m, 1H, (C=O)CH), 2.88, 2.63 (2 x m, 2H,

20

115

bencílico), 2.38 (s, 1 H), 2.13 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-t-Bu), 1.40 (s, 9H, Ph-t-Bu), 1.03 (s, 9H, CH<sub>2</sub>-t-Bu) ppm.

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



5

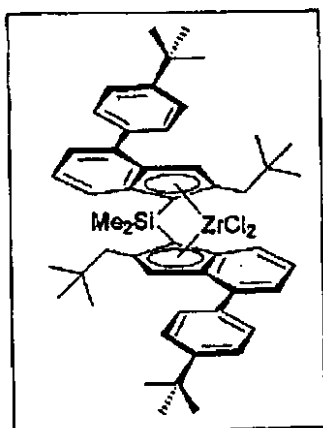
Se disuelven 50 g (150 mmol) de 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-(2,2-dimetilpropil)-indan-1-ona en 180 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un condensador de reflujo. Se agregan 6.22 g (1.1 eq.) de borohidruro de sodio. Luego se agregan 26.1 ml (4.3 eq.) a 50°C y la mezcla se agita durante 4 h a 50°C. Se agregan otros 3.1 g de borohidruro de sodio y 10.3 g de metanol y la mezcla se agita a 50°C durante la noche. Se agrega ácido sulfúrico al 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición 100 ml de agua las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con de ácido sulfúrico al 2M y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 300 ml de tolueno. Después de la adición 1 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se calienta en reflujo utilizando una trampa DeanStark hasta que el TLC muestra la conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub>, una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. Se seca sobre sulfato de magnesio, la evaporación del disolvente y la recristalización

116

de 500 ml de etanol produce 35.3 g (74 %) del indeno deseado como cristales blancos.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.47 (s, 4H, aromático), 7.34 (d, 1H, aromático), 7.25 (d, 1H, aromático), 7.16 (t, 1H, aromático), 6.72 (s, 1H, C=CH), 3.44 (s, 2H, bencílico), 2.36 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -t-Bu), 1.37 (s, 9H, Ph-t-Bu), 0.96 (s, 9H  $\text{CH}_2$ -t-Bu) ppm.

Diclorhidrato de dimetilsilandilbis[2-(2,2-dimetilpropil)-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil]zirconio

10



Se disuelven 2 g (6.28 mmol) 4-(4-terc-Butil-fenil)-2-(2,2-dimetilpropil)-1H-indeno en 34 ml de tolueno y 2 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Se agregan 2.64 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 6.6 mmol, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80°C. Después de enfriar a 40°C se agregan 405 mg (3.2 mol, 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60°C durante 17 h. El disolvente se remueve in vacuo y se agregan 20 ml de dietiléter. Se agregan 2.64 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 6.6 mmol, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de enfriar a temperatura ambiente 776 mg (3.3 mmol, 0.53 eq. con

112

respecto a "indeno") tetracloruro de zirconio se agregan en porciones. La suspensión naranja-amarilla se agita durante 5 h a temperatura ambiente y el complejo se aísla mediante filtración y se lava con dietiléter para producir 1.59 g del complejo crudo.

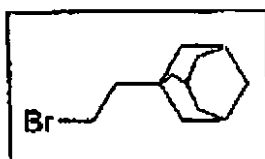
5 La forma racémica se aísla mediante la recristalización fraccional de tolueno. Rendimiento: 0.65 g (24 %) como un polvo amarillo brillante.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.62 (d, 2H, aromático), 7.58, 7.45 (2 x d, 8H, aromático), 7.37 (d, 2H, aromático), 7.23, 7.16, 7.08 (3 x m, 10H, aromático-1- tolueno),  
 10 6.93 (s, 2H, indenil-H), 2.64 (d, 2H, indenil- $\text{CH}_2$ ), 2.34 (s, tolueno), 2.15 (d, 2H, indenil- $\text{CH}_2$ ), 1.35 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (s, 18H, Ph-t-Bu), 0.83 (s, 18H,  $\text{CH}_2$ -t-Bu) ppm.

### Ejemplo Comparativo 3:

15

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-(1-adamantilmetil)-4-(4-terc-butilfenil- 1-indenil)]-zirconio

#### 1-(2-Bromo-etil)-adamantano



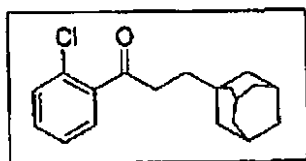
20

En un matraz de fondo redondo de 1l equipado con un condensador de reflujo 164 g de ácido sulfúrico concentrado y 200 g de ácido bromhídrico (48 % en agua) se agregan posteriormente bajo enfriamiento con un baño de hielo a 126.20 g (0.70 mol) de  
 25 2-(1-adamantil)etanol. La mezcla se pone en reflujo durante 6 h y después de enfriar a temperatura ambiente esta se vierte en 400 g

de hielo. La fase acuosa se extrae con 400 ml de pentano. La capa orgánica se lava con una solución al 2 M de NaOH y con agua, se seca sobre sulfato de magnesio, y el disolvente se remueve in vacuo. El producto se destila in vacuo para producir 153.2 g (90 %)

5 %) de (1-(2-Bromo-etil)-adamantano como un aceite incoloro.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.29 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.71 (t, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.56- 1.17 (m, 15H, alifático) ppm.

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



10

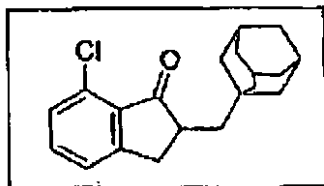
Se colocan 15.57 g (640 mmol) de viruta de magnesio en un matraz de fondo redondo de 1l equipado con un embudo de goteo y un condensador de reflujo, y se agregan 50 ml de THF. El magnesio se graba ligeramente con unos pocos cristales de yodo y luego se agregan 2 g de (1-(2-bromo-etil)-adamantano y la mezcla se calienta localmente. Después del inicio de la formación Grignard el resto del (1-(2-bromo-etil)-adamantano en 350 ml de THF (143.5 g en total, 590 mmol) se agregan dentro de un periodo de 20 min. La mezcla se pone en reflujo durante 1.5 h y luego se enfría a temperatura ambiente. En un matraz de fondo redondo de 2L separado 70.5 g (5 13 mmol) de 2-cloro-benzonitrilo y 156 mg (0.16 mol %) de yoduro de cobre (I) se disuelven en 130 ml de THF. La solución Grignard se agrega en forma de gotas durante un periodo de 30 min y la mezcla de reacción se pone en reflujo durante 3 h. Después de reposar durante la noche a temperatura ambiente, se agrega muy cuidadosamente una mezcla de 190 ml de

25

119

agua y 127 ml de ácido clorhídrico concentrado, originando una reacción fuertemente exotérmica. La mezcla se agita a 50°C durante 1 h y las capas se separan. La capa acuosa se extrae dos veces con 150 ml de tolueno cada una. Las capas orgánicas  
 5 combinadas se lavan dos veces con ácido sulfúrico al 2 M, una vez con una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se evapora in vacuo para producir 178.7 g (cant.) de la fenona deseada como aceite  
 10 ligeramente claro.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39- 7.12 (m; 4H, aromático), 2.55 (t, 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 1.40- 1.13 (m, 17H, alifático) ppm.

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

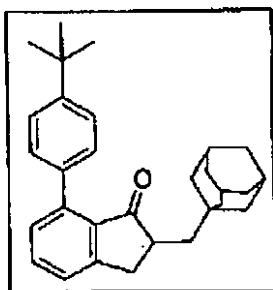


15 Se colocan 78.7 g (260 mmol) de 1-(2-Cloro-fenil)-3-(1-adamantil)-propan-1-ona, 77.5 g (2.1 eq.) de urotropina y 72.6 g (2.7 eq.) de anhídrido acético en un matraz de fondo redondo de 500 ml y la mezcla se agita a 80°C durante 4 h. Luego se agregan  
 20 100 ml de agua y 100 ml de NaOH al 2M y la mezcla se extrae dos veces con 200 ml de diclorometano cada una. La capa orgánica se lava dos veces con 100 ml de cloruro de amonio acuoso saturado y se seca sobre sulfato de magnesio. La cantidad de disolvente se reduce in vacuo a un total de 150 ml de volumen y la solución se  
 25 agrega en forma de gotas durante un periodo de 2.5 h a 660 g de (70- 75°C) ácido sulfúrico concentrado caliente. Después de

120

agitar durante un adicional de 30 min a 75°C la mezcla se le deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla Se vierte en aproximadamente 500 g de hielo y se extrae tres veces con 150 ml de diclorometano cada una. La capa orgánica se lava dos veces con 150 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se remueve in vacuo. El producto se purifica mediante cromatografía de columna sobre sílice (heptano 1 diclorometano 5:1) para producir 58 g (71 %) del producto deseado como un sólido vítreo ligeramente blancuzco.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (t, 1H, aromático), 7.27 (d, 1H, aromático), 7.21 (d, 1H, aromático), 3.37 (dd, 1H, COCH), 2.70 (m, 2H, bencílico), 1.36-1.18 (m, 17H, alifático) ppm.

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



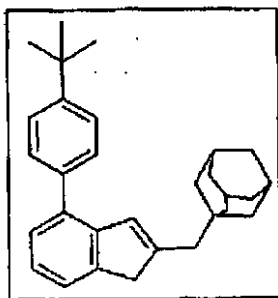
Se colocan 71.8 g (228 mmol) de 7-Cloro-2-(1-adamantilmetil)-indan-1-ona, 49 g (1.2 eq) de ácido 4-terc-butil-benceno borónico, 53 g de carbonato de sodio, 750 ml de etilenglicol y 150 de agua en un matraz de fondo redondo de 2l equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y se recarga con argón. Una solución de catalizador premezclada que consiste de 103 mg (0.2 mol %) de acetato paladio, 3 ml de

121

NaTPPTS (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y 2 ml de agua se agrega y la mezcla se ponen en reflujo a 125°C hasta que se completa la conversión (aproximadamente 6 m h). Se agregan 300 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces con 150 ml de tolueno cada una.

5 Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. Se seca sobre sulfato de magnesio y la evaporación del disolvente in vacuo produce 94.1 g (cant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =  
 10 7.52 (t, 1H, aromático), 7.41, 7.36 (2 x d, 4H, aromático), 7.2 1 (m, 2H, aromático), 3.37 (m, 1H, COCH), 2.77- 2.68 (m, 2H, bencílico), 1.42- 1.18 (m, 26H, alifático &  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

4-(4-terc-Butil-fenil)-2-(1-adamantilmetil-1H-indeno



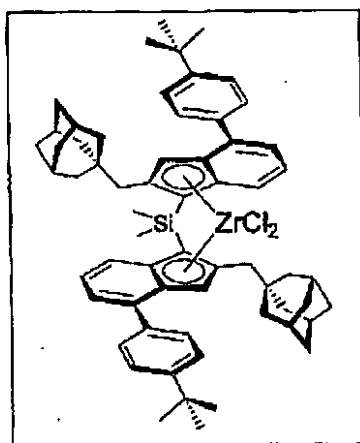
15

Se disuelven 94.0 g (228 mmol) de 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-(1-adamantilmetil)-indan-1-ona en 291 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 1l equipado con un condensador de reflujo. Se agregan 9.5 g (1.1 eq.) de borohidruro de sodio. Luego se agregan  
 20 40 ml (4.3 eq.) de metanol a 50°C y la mezcla se agita durante 6 h a 50°C. Se agrega ácido sulfúrico al 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico al 2M y una vez con una solución de cloruro de sodio

122

saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 350 ml de tolueno. Después de la adición de 0.7 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se calienta en reflujo utilizando una trampa DeanStark hasta que el TLC muestra la conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. Se seca sobre sulfato de magnesio, se evapora el disolvente y la cristalización a partir de 900 ml de etanol produce 76.9 g (85 %) del indeno deseado como cristales blancos.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.44, 7.32, 7.23, 7.12 (4 x m, 7H, aromático), 6.63 (s, 1H, =CH), 3.32 (s, 2H, bencílico), 2.29 (d, 2H, alifático), 1.69- 1.15 (m, 15H, alifático), 1.38 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-(1-adamantilmetil)-4-(4-terc-butilfenil)-indenil]-zirconio



Se disuelven 23 g (58 mmol) de 7-(4-terc-butil-fenil)-2-(1-adamantilmetil)-1H-indeno en 340 ml de tolueno y 20 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 1000 ml. Se agregan 24.4 ml de n-butil litio (2.6 M en tolueno, 63.4 mmol, 1.1 eq.) a temperatura ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80°C. Después de enfriar a 40°C se agregan 3.5 ml (3.74 g, 29 mmol, 0.5 eq.) de

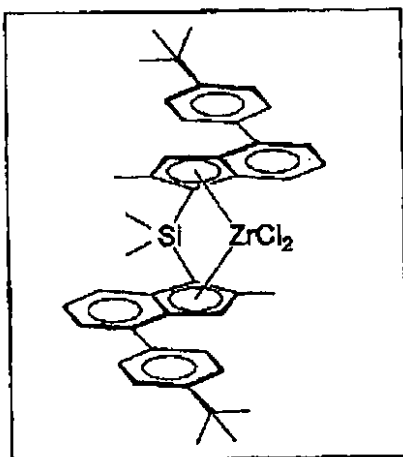
123

dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60° C durante 8.5 h. La mezcla de disolvente se remueve in vacuo (pureza del ligando > 94 % de acuerdo con análisis GC) y el ligando se disuelve en 200 ml de dietiléter (suspensión amarillenta debido a LiCl). Se agregan 23.8 ml de n-butil litio (61.9 mmol, 1.07 eq. con respecto a "indeno", 2.6 M en tolueno) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego se agregan 7.1 g (30.5 mmol, 0.525 eq. con respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio en porciones. La suspensión naranja-amarilla se agita durante la noche a temperatura ambiente y el sólido se aísla mediante filtración. Se lava con 2 porciones de 35 ml de dietiléter cada una y se seca in vacuo produciendo 25.1 g del complejo crudo (rac/meso = 1.6:1, que contiene cloruro de litio). El complejo racémico se aísla mediante la cristalización funcional de tolueno. Rendimiento: 9.8g (9.7 mmol, 33 %) como un polvo amarillo brillante. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.62 (d, 2H, aromático), 7.55, 7.42 (2 x d, 8H, aromático), 7.32 (d, 2H, aromático), 7.21, 7.15, 7.08 (3 x m, 10H, aromático + tolueno), 6.83 (s, 2H, indenil-H), 2.53 ("dd", 2H, indenil-CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, tolueno) 2.09 ("dd", 2H, indenil-CH<sub>2</sub>), 1.75- 1.15 (m, 30H, alifático), 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

#### Ejemplo Comparativo 4:

25 Diclorhidrato de dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

124



Se introducen 143 g (0.54 moles) de 2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-1-indeno en 2.4 L de tolueno y 143 mL de tetrahidrofurano, y 234 ml de una solución de n-butilitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después que se completa esta adición, la mezcla se calienta a 80°C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se le deja enfriar a 40°C, luego se agregan 33.6 g (0.26 moles) a dietildiclorosilano en forma de gotas a esta solución de reacción. La solución de reacción se agita durante tres horas a 60°C. Se enfría a temperatura ambiente, y luego 218 ml de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregan en forma de gotas. Después que se completa esta adición, la solución se calienta a 80°C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se le deja enfriar a temperatura ambiente, luego 71.1 g (0.305 moles) de tetracloruro de zirconio se agregan en porciones. La solución se agita durante dos horas a 45°C y el precipitado que se forma se separa mediante filtración a través de un filtro vítreo frito G3 y luego se lava cuidadosamente con 700 mL de porciones de tetrahidrofurano. El residuo seca en una bomba de vacío para aceite, y el producto se obtiene en una producción de 155 g (80%) y con una relación rac:meso de 1:1. Los isómeros se pueden

125

separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

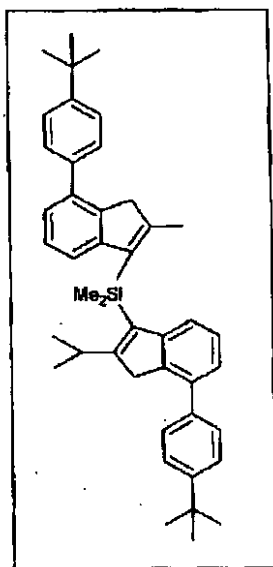
5        7.63-6.85 (m, 16H, arom-U), 2.44 (s, 3H, meso- $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 3H, rac- $\text{CH}_3$ ), 1.46 (s, 1 SH, meso- $\text{SiMe}_2$ ), 1.33-1.29 (m, 21H, terc-butilo, rac- $\text{SiMe}_2$ ), 1.23 (s, 1 SH, meso- $\text{CH}_3$ ).

Ejemplo Comparativo 5;

10

Diclorohidrato de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)zirconio

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



Se introducen 16.8 g (57.7 mmoles) de 2-isopropil-4-(4-terc-butilfenil)-1-indeno en 131 mL, de tolueno y 5.0 ml de THF, y  
20 21.5 ml de una solución de n-butililitio (2.68 M en tolueno) se agregan sin interrupción a temperatura ambiente. Después que se

126

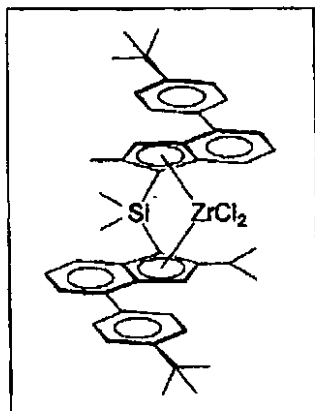
completa esta adición, la mezcla se calienta a 80°C y se agita durante una hora a esta temperatura. Luego se le deja enfriar a temperatura ambiente. La solución de reacción resultante se agrega en forma de gotas a una solución de 20.5 g (57.7 mmoles) de (2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil)dimetilclorosilano en 246 mL de tolueno durante un periodo de una hora. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego se agregan 60 ml de agua y las fases que se forman se separan. La fase orgánica se lava con 100 ml de agua y las fases acuosas combinadas se extraen dos veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Después de filtrar el sulfato de magnesio, el disolvente se remueve y el residuo se seca en una bomba de vacío para aceite. El producto deseado se aísla en una producción de 3 1.6 g (90%) (pureza: 90%).

<sup>1</sup>H-RMN (400 MMz, CDCl<sub>3</sub>):

7.51-7.1 (m, 14H, arom-H), 6.71, 6.62 (cada S, cada 1H, olefin-H-indeno), 3.35, 3.31 (cada S, cada 2H, CH<sub>2</sub>-H), 2.65 (m, 1H, CH-isopropil), 2.41 (S, 3H CH<sub>3</sub>-H), 1.35, 1.33 (cada S, cada 9H, terc-butil), 1.15 (d, 6H, isopropil-CH<sub>3</sub>), 0.2, 0.0 (cada d, cada 3H, SiCH<sub>3</sub>).

Diclorhidrato de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil)(2-isopropil-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio

127



Se introducen 36.6 g (60 nmoles) de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-1-indeno) en 366 ml de dietiléter, y 44.9 ml de una solución de n-butilítio (2.68 M en tolueno) se agregan sin interrupción a temperatura ambiente. Después que se completa esta adición, la mezcla se agita durante la noche a esta temperatura. Luego se enfría a 0°C y 14.0 g (60 nmoles) de tetracloruro de zirconio se agregan en porciones. A la mezcla se le deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante otras dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se separa mediante filtración a través de un filtro de vidrio frito G3 y se lava con dos porciones de 50 mL de tetrahidrofurano y con una porción de 70 ml de pentano. El residuo se seca en una bomba de vacío para aceite, y el producto se obtiene en una producción de 23.5 g (50%) y con una relación rac:meso 1:1. Los isómeros se pueden separar en una etapa posterior para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

$^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

7.7-6.9 (m, 14H, arom-H), 3.26 (m, 1H, CH-isopropil), 2.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 18H, terc-butil), 1.33, 1.32 (cada s, cada 3H, Si- $\text{CH}_3$ ), 1.08, 1.03 (cada d, cada 3H, isopropil- $\text{CH}_3$ ).

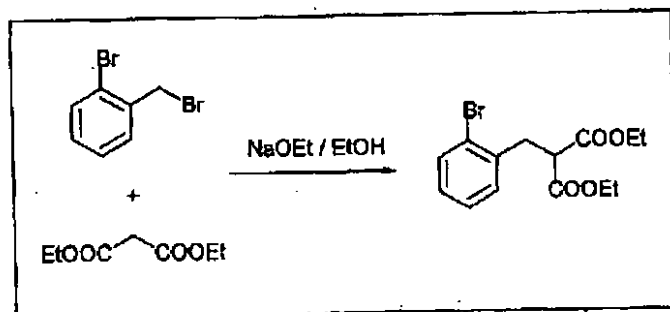
128

Ejemplo 6:

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2--[(1-metilciclohexil)metil]-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil]- zirconio

5

Dietiléster de ácido 2-(2-Bromo-bencil)-malónico



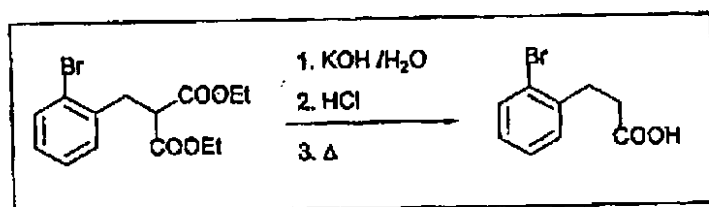
En un matraz de fondo redondo de 4 litros de cuatro cuellos equipado con un condensador de reflujo, entrada de gas, termómetro y agitador se colocan 2 litros de etanol. Una solución de etóxido de sodio en etanol se prepara al agregar gradualmente 25.5 g (1.11 mol) de corte de sodio en piezas pequeñas a la mezcla de reacción. En una temperatura de reacción de 40-45° C se adiciona sodio y la reacción se finaliza después de ~1.5 h. La solución se enfría a temperatura ambiente y se agregan 192.5 g (1.20 mol) de dietiléster de ácido malónico. La mezcla se agita a esta temperatura durante 15 minutos. Luego se agregan 250 g (1.00 mol) de bromuro de 2-bromobencilo por medio de un embudo de goteo en una forma que la temperatura de reacción se eleva a 40-45°C. Después que se completa la adición la mezcla de reacción se calienta en reflujo durante 3 h.

Para trabajar, se destila la mayor parte del etanol, y se agregan 300 ml de agua al residuo. La fase acuosa se extrae con

300 y 2 veces con 150 ml de dietiléter. Las fases orgánicas combinadas se lavan con 200 ml de agua. El éter se remueve bajo presión reducida y el producto crudo se destila en un vacío en una presión de 1 mbar. Para obtener el dietiléster de ácido 2-(2-Bromobencil)-malónico puro (Rendimiento: 230 g, 70 %).  $^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.50 (m, 1H, aromático), 7.22 (m, 1H, aromático), 7.17 (m, 1H, aromático), 7.06 (m, 1H, aromático), 4.13 (m, 4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.82 (t, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ ), 3.31 (d, 2H,  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ ), 1.18 (t, 6H,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

10

Ácido 3-(2-bromo-fenil)-propiónico



Un matraz de fondo redondo de 2 litros de 4 cuellos equipado con un condensador de reflujo, termómetro y agitador, se carga con 230 g (0,70 mol) de dietiléster de ácido 2-(2-Bromo-bencil)-malónico y se colocan en un baño de aceite. Una solución de 225.8 g (4.02 mol) de hidróxido de potasio en 225 ml de agua se agrega lentamente con agitación. La temperatura de la reacción se monitorea cuidadosamente y la adición de la solución de hidróxido de potasio se interrumpe tan pronto cuando inicia la reacción significativamente exotérmica. La temperatura se eleva hasta 80°C. La solución de hidróxido de potasio restante se agrega tan pronto cuando la reacción inicial inicia a subsistir. Puede ocurrir que no se observe cambio en la temperatura mientras se agrega la solución de hidróxido de potasio. Sin esto ocurre, la mezcla de reacción se calienta cuidadosamente y lentamente a

130

80°C. La reacción exotérmica puede iniciar repentinamente. Tan pronto como la reacción inicial comienza a subsistir, la mezcla de reacción se calienta a 100 °C y se agita durante 6 h a esta temperatura.

5

Para separar la mayoría del etanol, se agregan 225 ml de agua y aproximadamente la mitad del volumen total se remueve en un evaporador rotatorio en un vacío. Después de esto 200 ml de agua se agregan de nuevo y el ácido clorhídrico concentrado se  
10 agrega cuidadosamente (la neutralización es exotérmica) hasta que la solución es fuertemente acídica. Se precipita ácido 2-(2-Bromo-bencil)-malónico. El ácido se filtra en una frita y se lava con agua hasta que el lavado con agua tiene un pH de aproximadamente 3- 4.

15

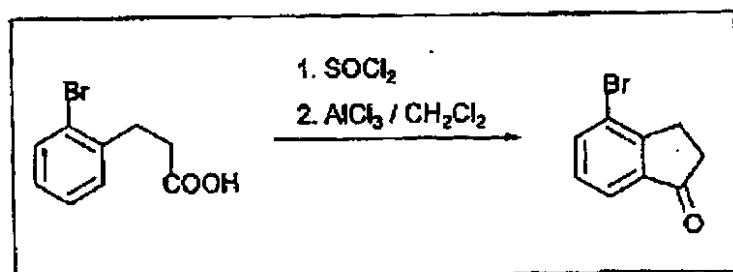
El ácido dicarboxílico se seca bajo presión reducida, se transfiere en un matraz de fondo redondo con una entrada de gas adecuada y un contador "bouble". El matraz se sumerge dentro de un baño de aceite a 165°C y se deja hasta que se detiene la  
20 evolución del gas. Después de aproximadamente 20 minutos se forma un aceite amarillo que se puede solidificar en temperaturas menores. El producto crudo se disuelve en 400 ml de Etanol y se coloca en refrigerador a -30 °C. El ácido 3-(2-Bromo-fenil)-propiónico se precipita durante la noche y se filtra. Un cultivo  
25 adicional del producto puro se puede recuperar del filtrado al remover aproximadamente 3/4 del etanol y ganar enfriar la solución restante a -30°C durante la noche (Rendimiento combinado: 128.2 g, 80 %).

131

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.53 (m, 1H, aromático), 7.28- 7.20 (m, 2H, aromático), 7.07 (m, 1H, aromático), 3.06 (t, 2H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ ), 2.70 (t, 2H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ ).

5

4-Bromo-indan- 1-ona

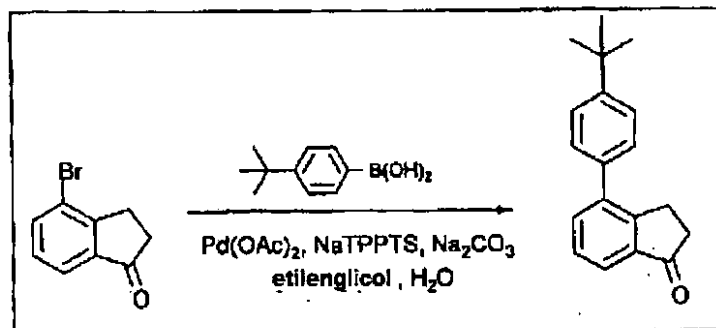


Se colocan 128.2 g (0.559 mol) de ácido 3-(2-Bromofenil)-propiónico en un matraz de fondo redondo de 2 cuellos con entrada de gas y agitador. Se agregan 133.2 g (1.12 mol) de cloruro de tionilo y la mezcla se calienta bajo reflujo durante 2 h con agitación en una atmósfera de argón y el exceso de cloruro de tionilo se remueve en un vacío. El aceite amarillo resultante se disuelve en 700 ml de cloruro de metileno, se enfría a 0°C y 82.0 g (0.615 mol) de cloruro de aluminio anhidro se agrega en porciones pequeñas. La mezcla de reacción se agita a 0°C durante 2 h y luego se hidroliza al verterla cuidadosamente en hielo molido. La capa orgánica se separa. La capa acuosa se acidifica con ácido clorhídrico concentrado y se extrae dos veces con cloruro de metileno. Las capas orgánicas combinadas se lavan una vez con 2 M de HCl, una vez con agua, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se remueve bajo presión reducida (10.0 g, 87 %).

132

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.75 (m, 1H, aromático), 7.70 (m, 1H, aromático), 7.27 (m, 1H, aromático), 3.08 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.72 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ).

5 4-(4-terc-Butil-fenil)-indan- 1-ona

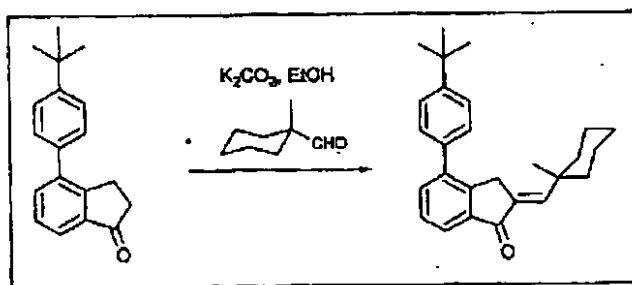


Se colocan 22.9 g (0.109 mol) de 4-Bromo-indan- 1-ona, 23.1 g (0.130 mol) de ácido 4-terc-butilfenilborónico, 23.0 g (0.217 mmol) de carbonato de sodio, 67 ml de agua y 357 ml de etilenglicol dentro de un matraz de fondo redondo con condensador de reflujo y agitador. El matraz se evacua y se rellena con argón tres veces para remover cualquier oxígeno. Se premezclan 49 mg (0.22 mmol) de acetato de paladio (II) y 1.4 ml (0.87 mmol) de una solución al 0.6 M de NaTPPTS (tris-sodiotrifetilfosfina-3,3',3"- trisulfonato) se premezclan en 2 ml de agua y se agregan a la mezcla de reacción que se calienta posteriormente en reflujo. El progreso de la reacción se monitorea por medio de TLC. Se debe lograr conversión completa dentro de 3.5 a 5 horas. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se agregan agua y tolueno hasta que se forman dos fases claramente discernibles. Las capas se separan y la fase acuosa se extrae tres veces con tolueno. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con una solución de cloruro de sodio saturada, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y el disolvente se remueve en un vacío para

producir un producto aceitoso. La pureza determinada GC del producto crudo es 92 %. El producto puro se puede obtener al tratar el residuo aceitoso con 3 5 ml de etanol a temperatura ambiente. El 4-(4-terc-Butil-fenil)-indan-1-ona se precipita y se  
 5 filtra. El filtrado aún contiene cantidades significativas del producto que se puede aislar al evaporar el filtrado hasta secado mezclándolo con 50 ml de heptano y se almacena la mezcla a -30 °C durante la noche. El filtrado se filtra, se lava con dos porciones de (-30°C) heptano frío y se seca en un vacío  
 10 (Rendimiento combinado: 23.71 g, 82 96;).

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.75 (m, 1H, aromático), 7.59 (m, 1H, aromático), 7.48 (m, 2H, aromático), 7.44 (m, 1H, aromático), 7.39 (m, 2H, aromático), 3.16 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.68 (m,  
 15 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.37 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

Condensación de Aldol entre 4-(4-terc-butil-fenil)- indan-1-ona y 1-metil-ciclohexanocarbaldehído

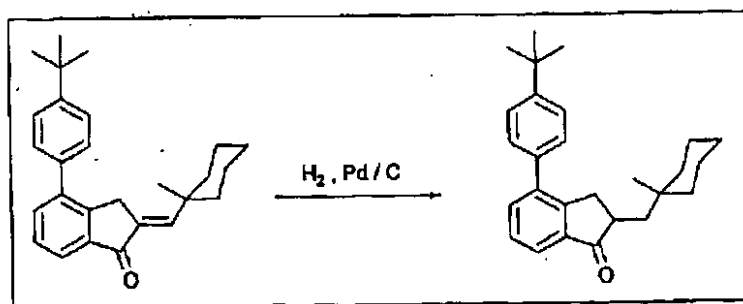


20 Se colocan 18.35 g (69.4 mmol) de 4-(4-tercbutil- fenil)-indan-1-ona, 9.20 g (72.9 mmol) de 1-metil-ciclohexilcarbaldehído, 12.85 g (93.0 mmol) de carbonato de potasio y 184 ml de etanol dentro de un matraz de fondo redondo. La mezcla se calienta a una temperatura de 76- 78°C con agitación  
 25 durante 54 h. Se agrega 10 % de ácido clorhídrico hasta que no se

134

observa evolución de gas en ninguna parte y las sales precipitadas se disuelven al agregar suficiente agua para disolverlas. La fase acuosa se extrae dos veces con 175 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  y el disolvente se remueve en un vacío para producir 26.03 g del producto crudo. El producto crudo se utiliza como está para las etapas posteriores.

10 Hidrogenación de ciclohexanocarbaldehído de 4-(4-terc-butil-fenil)-2-[(1-metilciclohexil)metileno]-indan-1-ona



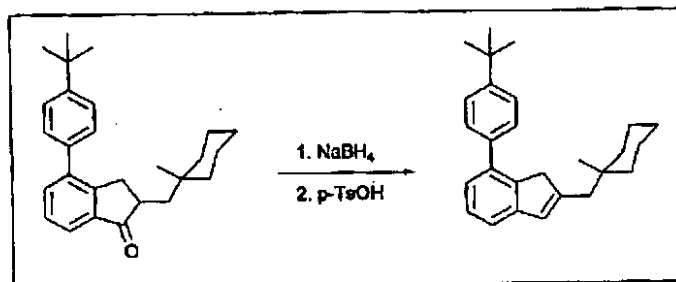
Se disuelven 28.62 g de 4-(4- metilciclohexilmetileno)-indan- 1-ona crudo (GC: ~83 % de pureza) en 286 ml de acetato de etilo en un matraz con entrada de gas y agitador. Se agregan 2 g de paladio sobre carbono activado (10 % en peso de paladio). El sistema se evacua y se rellana con argón tres veces para remover el oxígeno y luego se evacua y se rellena con hidrógeno tres veces. Se inicia el agitador y la mezcla de reacción se agita vigorosamente para ayudar a la difusión del gas de hidrógeno gas en la mezcla de reacción líquida. La retoma de hidrógeno se monitorea y se continúa agitando hasta que cesa la retoma de hidrógeno. Filtrar la mezcla de reacción cruda sobre un filtro de papel y remover el disolvente en un vacío deja 4(4-terc-butilfenil)- 2-(1-metil-ciclohexilmetil)-indan-1-ona crudo (rendimiento 27.99 g, GC: ~84 % de pureza). El producto crudo

135

obtenido se utiliza sin purificación adicional para secuencia de reducción/eliminación posterior.

7-(4-terc-butil-fenil)-2-[(1-metilciclohexil)metil]-1H-

5 indeno



Se cargan 27.9 g de 4-(4-tercbutil- fenil)-2-[(1- metilciclo  
hexil) metil]-indan- 1-ona (~ 83 % de pureza), 2.82 g (74:5 mmol)  
de NaBH<sub>4</sub> y 70.5 ml de tolueno en un matraz equipado con  
10 condensador de reflujo, embudo de goteo y barra de agitación  
magnética. La mezcla se calienta 50°C y se agregan lentamente 14  
ml de metanol con agitación y se continúa agitando durante 2.5 h  
para asegurar una reacción completa. El exceso de NaBH<sub>4</sub> se  
hidroliza cuidadosamente con aproximadamente 40 ml de 2n de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
15 La fase orgánica se separa y la fase acuosa se lava con otros 35  
ml de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se extraen dos  
veces con 2n de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se secan sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. La mayor  
parte del disolvente se remueve en un vacío y se reemplaza  
mediante tolueno fresco hasta un volumen total de 100 ml y se  
20 agregan 0.3 g de ácido p-toluenosulfónico. El matraz de reacción  
se fija con un separador de agua y la mezcla de reacción se  
calienta en reflujo durante 1.5 h. La conversión se puede  
monitorear mediante TLC. Una vez se completa la deshidratación,  
la solución se lava con una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y se seca  
25 sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se remueve vigorosamente en un

136

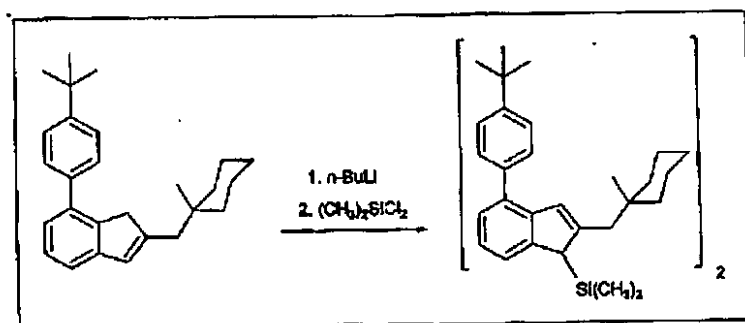
vacío y se obtiene 25.85 g de un aceite café. La purificación del indeno se lleva a cabo por medio de cromatografía de columna. Rendimiento 18.85 g (~ 85 %) de 7-(4-terc-Butil-fenil)-2-[(1-metilciclohexil)metil]-1H-indeno.

5

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.48-7.44 (m, 4H, aromático), 7.29 (m, 1H, aromático), 7.25 (m, 1H, aromático), 7.13 (m, 1H, aromático), 6.56 (s, 1H, =CH, 3.47 (s, 2H, bencílico), 2.38 (s, 2H, alifático), 1.55- 1.2 (br m, 10H, alifático), 1.37 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

10

Bis[4-(4-terc-butyl-fenil)-2-[(1-metilciclohexil)metil]-1H-inden-1-il]-dimetil-silano



15

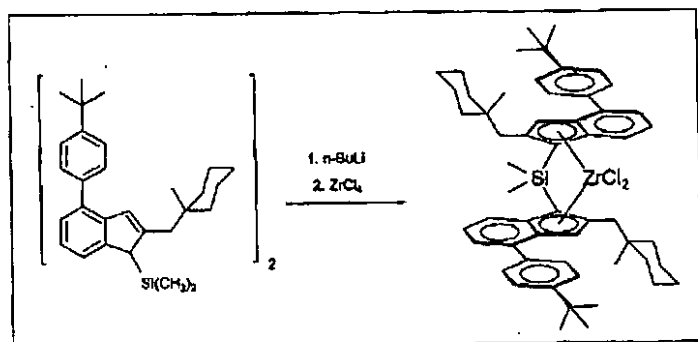
Se disuelven 24.4 g (68.0 mmol) de 7-(4-terc-Butil-fenil)-S-((1-metil ciclohexil)metil)-1H-indeno en 414 ml de tolueno y 122 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 1000 ml Se agregan 28.6 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la solución se agita a 80°C. Después de enfriar a 40°C se agregan 4.13 ml (0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60°C durante 20 h. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 250 ml de agua y las fases se separan. La capa acuosa se extrae una vez con 100 ml de tolueno y las capas orgánicas

20

137

combinadas se lavan una vez con 200 ml de solución saturada de NaCl, se secan sobre sulfato de magnesio y el disolvente se evapora en un vacío. El producto crudo se purifica por medio de cromatografía de columna para producir 16.8 g (64 %) de una  
 5 mezcla isomérica del producto deseado.  $^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.51- 7.14 (múltiple m's, 14H, aromático), 6.82 y 6.80 (2 x s, 2H, =CH), 3.94 y 3.85 (2 x s, 2H, CH-SiMe<sub>2</sub>), 2.53/2.35 y 2.38/2.21 (2 x [12 x "d"], 4H, CH<sub>2</sub>-), 1.51- 1.16 (múltiple m's, 20 H, alifático), 1.382 y 1.376 (2 x s, 18H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.85 y  
 10 0.80 (2 x s, 6H, CH<sub>3</sub>), -0.08, -0.28 y -0.52 (3 x s, 6H, SiCH<sub>3</sub>).

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio



15 A 9.2 g (1 1.8 mmol) de Bis[4-(4- terc-butil-fenil)-2- [(1-metilciclohexil)metil]- 1H-inden- 1-il]- dimetilsilano se agregan 92 ml de dietiléter seco en un matraz de fondo redondo de 250 ml. Aproximadamente 20 minutos después de agregar 9.8 ml de n-butillitio (2.5 M en tolueno, 2.05 eq.) a temperatura ambiente la  
 20 suspensión inicial se transforma en una solución naranja clara. La mezcla se agita durante la noche en esta temperatura y luego se enfría a 0°C. Se agregan 2.77 g (1 eq.) de tetracloruro de zirconio y después se calienta a temperatura ambiente se continúa agitando durante 5 h. La mezcla de reacción cruda se filtra sobre

138

una frita G4 y el residuo se lava dos veces con 10 ml de dietiléter. La torta de filtro se extrae una vez con 30 ml, una vez con 20, una vez con 15 y una vez con 10 ml de tolueno caliente, del filtrado se obtienen 2.95 g del metaloceno con un  
 5 relación rac/meso de 5: 1. Para el enriquecimiento r/m adicional el producto se cristaliza a partir de tolueno.  $^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.61 (m, 2 H, aromático), 7.53 (m, 4H, aromático), 7.40 (m, 2 + 4H, aromático), 7.33 (m, 2H, aromático), 7.05 (m, 2H, aromático), 6.91 (s, 2H, indenil-H), 2.65 y 2.23 (2  
 10 x "d", 2 x 2H, indenil- $\text{CH}_2$ ), 1.48- 1.08 (múltiple m's, 20 H, anillo), 1.35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ si) y 1.32 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 0.75 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

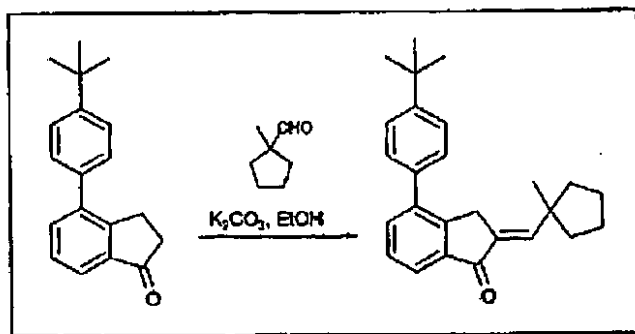
#### Ejemplo 7

15

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Condensación de aldol entre 4-(4-terc-butil-fenil)-indan-1-ona y 1-metil-ciclopentanocarbaldehído

20

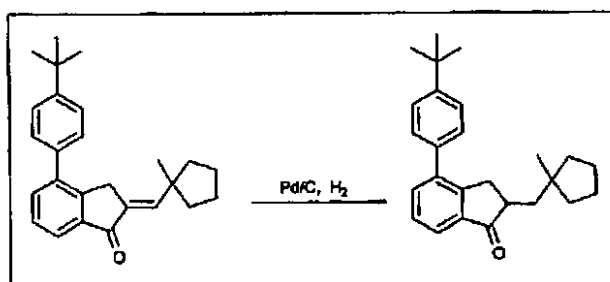


Se colocan 15.4 g (58.3 mmol) de 4-(4-terc-butilfenil)-indan-1-ona, 6.9 g (61.5 mmol) de 1-metil-ciclopentilcarbaldehído, 10.8 g (78.1 mmol) de carbonato de

139

potasio y 160 ml de etanol en un matraz de fondo redondo. La mezcla se calienta a una temperatura de 76-78°C con agitación durante 50 h. Se agrega 10 % de ácido clorhídrico hasta que no se observa evolución de gas en ninguna parte y las sales precipitadas se disuelven al agregar suficiente agua para disolverlas. La fase acuosa se extrae dos veces con 150 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  y el disolvente se remueve en un vacío para producir 21.1 g del producto crudo. El producto crudo se utiliza como está para etapas posteriores.

Hidrogenación de 4-(4-terc-butil-fenil)-2-[(1-metilciclopentil)metileno]-indan-1-ona

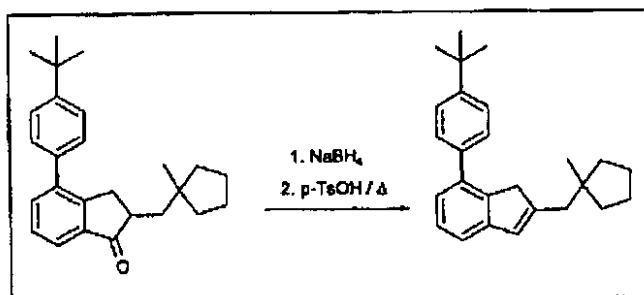


Se disuelven 21.0 g de 4-(4-terc-butilfenil)- 2-(1-metil-ciclohexilmetileno)-indan-1-ona crudo (GC: ~83 % de pureza) en 220 ml de acetato de etilo en un matraz con entrada de gas y agitador. Se agregan 1.5 g de paladio sobre carbono activado (10 % en peso de paladio). El sistema se evacua y se rellena con argón tres veces para remover el oxígeno y luego se evacua y se rellena con hidrógeno tres veces. El agitador se inicia y la mezcla de reacción se agita vigorosamente para ayudar a la difusión del gas de hidrógeno en la mezcla de reacción líquida. La retoma de hidrógeno se monitorea y se continua agitando hasta que cesa la retoma de hidrógeno. Filtrar la mezcla de reacción

140

cruda sobre un filtro de papel y remover el disolvente en un vacío deja 4-(4-terc-butil-fenil)-2-((1-metilciclohexil)metil)-indan-1-ona crudo (rendimiento 19.9 g, GC: ~86 % de pureza). El producto crudo obtenido se utiliza sin purificación adicional para la secuencia de reducción/eliminación posterior.

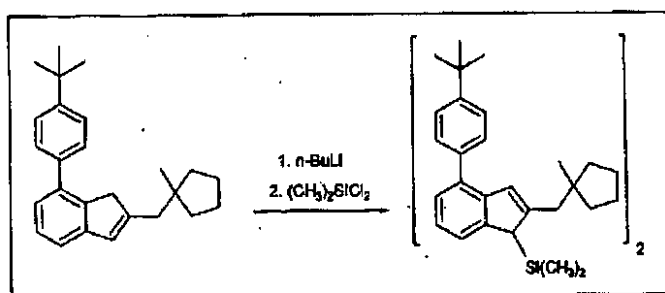
7-(4-terc-Butil-fenil)-2-[(1-metilciclompentil)metil]-1H-indeno



Se cargan 19.5 g de 4-(4-terc-butylfenil)-2-[(1-metilciclopentil) metil]-indan-1-ona crudo (~ 86 % pureza), 2.06 g (54.5 mmol) de NaBH<sub>4</sub> y 52 ml de tolueno en un matraz equipado con condensador de reflujo, embudo de goteo y barra de agitación magnética. La mezcla se calienta a 50°C y se agregan lentamente 10 ml de metanol con agitación y se continúa agitando durante 2.5 h para asegurar una reacción completa. El exceso de NaBH<sub>4</sub> se hidroliza cuidadosamente con aproximadamente 30 ml de 2n de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se lava con otros 26 ml de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se extraen dos veces con 2n de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se secan sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. La mayor parte del disolvente se remueve en un vacío y se reemplaza por tolueno fresco hasta un volumen total de 75 ml y se agregan 0.22 g de ácido p-toluenosulfónico. El matraz de reacción se fija con un separador de agua y la mezcla de reacción se calienta en reflujo durante 1.5 h. La conversión se puede monitorear mediante

TLC. Una vez se completa la deshidratación, la solución se lava con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro. El disolvente se remueve vigorosamente en un vacío y se obtiene un aceite café. La purificación del indeno se lleva a cabo por medio de cromatografía de columna. Rendimiento: 13.8 g (- 86 %) de 7-(4-terc-Butil-fenil)-2-[(1-metilciclopentil)metil]-1H-indeno.

Bis[4-(4-terc-butyl-fenil)-2-[(1-metilciclopentil)metil]-1H-inden-1-il]-dimetil-silano

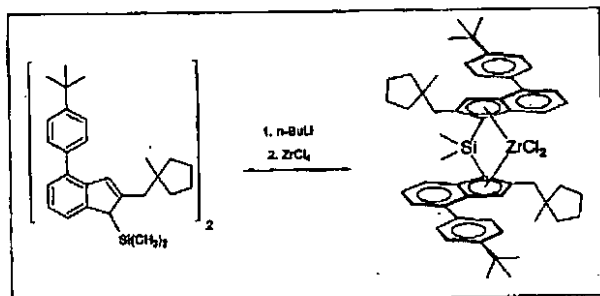


Se disuelven 13 g (37.7 mmol) de 7-(4-terc- Butil-fenil)-2-((1-metilciclopentil)metil)-1H-indeno en 228 ml de tolueno y 67 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Se agregan 15.8 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la solución se agita 1 h a 80°C. Después de enfriar a 40°C se agregan 2.27 ml (0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60°C durante 20 h. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 120 ml de agua y las fases se separan. La capa acuosa se extrae una vez con 60 ml de tolueno y las capas orgánicas combinadas se lavan una vez con 100 ml de solución saturada de  $\text{NaCl}$ , se secan sobre sulfato de magnesio y el disolvente se evapora en un vacío. El producto crudo se purifica por medio de

142

cromatografía de columna para producir 9.4 g (67 %) del producto deseado.

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]zirconio



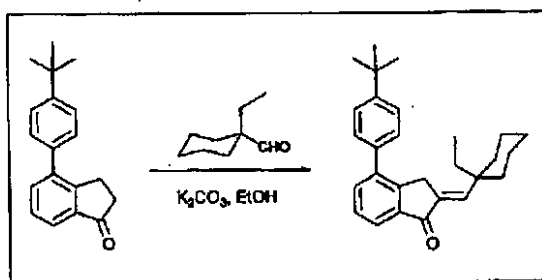
A 9.0 g (12.1 mmol) de Bis[4-(4-terc-butyl-fenil)-2-[(1-metil-ciclopentil)-metil]-1H-inden- 1-il]dimetil- silano se agregan 94 ml de dietiléter seco en un matraz de fondo redondo de 250 ml. Aproximadamente 20 minutos después de agregar 9.9 ml de n-butillitio (2.5 M en tolueno, 2.05 eq.) a temperatura ambiente la suspensión inicial se transforma en una solución naranja clara. La mezcla se agita durante la noche a esta temperatura y luego se enfría 0°C. Se agregan 2.82 g (1 eq.) de tetracloruro de zirconio y después se calienta a temperatura ambiente se continúa la agitación durante 5 h. La mezcla de reacción cruda se filtra sobre una frita G4 y el residuo se lava dos veces con 10 ml de dietiléter. La torta de filtro se extrae una vez con 30 ml, una vez con 20, una vez con 15 y una vez con 10 ml de tolueno caliente, se obtienen del filtrado 2.95 g del metaloceno con una relación rac/meso de 4:1. Para enriquecimiento r/m adicional el producto se cristaliza a partir de tolueno.

Ejemplo 8:

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclohexil)metil]-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

5

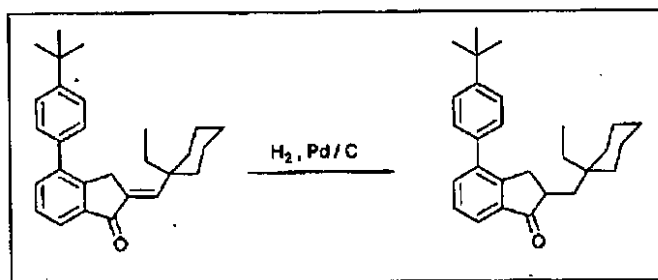
Condensación de aldol entre 4-(4-terc-butil-fenil)-indan- 1-  
ona y 1-etilciclohexanocarbaldehído



Se colocan 18.6 g (70.4 mmol) de 4-(4-terc-butilfenil)-  
10 indan-1-ona, 10.3 g (73.5 mmol) de 1-etilciclohexilcarbaldehído,  
13.0 g (94.1 mmol) de carbonato de potasio y 160 ml de etanol  
dentro de un matraz de fondo redondo. La mezcla se calienta a una  
temperatura de 76- 78°C con agitación durante 50 h. Se agrega 10  
15 % de ácido clorhídrico hasta que no se observa evolución de gas  
en ninguna parte y las sales precipitadas se disuelven al agregar  
suficiente agua para disolverlas. La fase acuosa se extrae dos  
veces con 150 ml de cloruro de metileno Las fases orgánicas  
combinadas se secan sobre  $MgSO_4$  y el disolvente se remueve en un  
vacío para producir 25.9 g del producto crudo. El producto crudo  
20 se utiliza como está para las etapas posteriores.

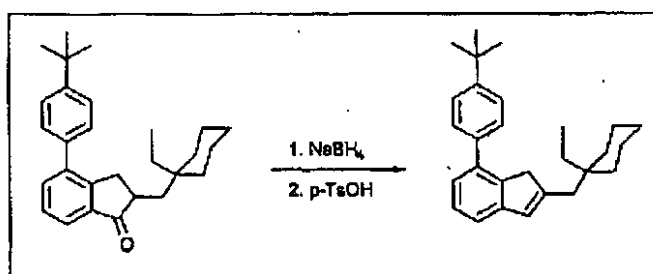
Hidrogenación de 4-(4-terc-butil-fenil)-2-[(1-  
etilciclohexil)metileno]-indan-1-ona

144



Se disuelven 25.0 g de 4-(4-terc-butyl- fenil)-2-(1-  
 etilciclohexilmetileno)- indan- 1- ona crudo (GC: ~83 % de  
 pureza) en 250 ml de acetato de etilo en un matraz con entrada de  
 5 gas y agitador. Se agregan 1.75 de paladio sobre carbono activado  
 (10 % en peso de paladio). El sistema se evacua y se rellena con  
 argón tres veces para remover el oxígeno y luego se evacua y se  
 rellena con hidrógeno tres veces. El agitador se inicia y la  
 mezcla de reacción se agita vigorosamente para ayudar a la  
 10 difusión del gas de hidrógeno en la mezcla de reacción líquida.  
 La retoma de hidrógeno se monitorea y se continua agitando hasta  
 que cesa la retoma de hidrógeno. Filtrar la mezcla de reacción  
 cruda sobre un filtro de papel y remover el disolvente en un  
 vacío deja 4-(4-terc-butyl-fenil)-2-(1-etil-ciclohexilmetil)-  
 15 indan-1-on crudo (rendimiento 24.4 g, GC: ~82 % de pureza). El  
 producto crudo obtenido se utiliza sin purificación adicional  
 para la secuencia de reducción/eliminación posterior.

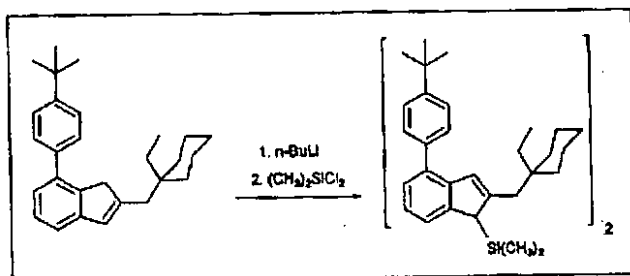
7-(4-terc-Butil-fenil)-2-(1-etilciclohexil)metil]-1H-indeno



Se cargan 24.0 g de 4-(4-terc-butilfenil)-2-[(1-etilciclohexil)metil]-indan-1-ona crudo (~ 82 % de pureza), 2.4 g (63.4 mmol) de NaBH<sub>4</sub> y 60 ml de tolueno en un matraz equipado con condensador de reflujo, embudo de goteo y barra de agitación magnética. La mezcla se calienta a 50°C y se agregan lentamente 12 ml de metanol con agitación y se continúa agitando durante 2.5 h para asegurar una reacción completa. El exceso de NaBH<sub>4</sub> se hidroliza cuidadosamente con aproximadamente 35 ml de 2n de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se lava con otros 30 ml de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se extraen dos veces con 2n de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se secan sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. La mayor parte del disolvente se remueve en un vacío y se reemplaza por tolueno fresco hasta un volumen total de 90 ml y se agregan 0.26 g de ácido p-toluenosulfónico. El matraz de reacción se fija con un separador de agua y la mezcla de reacción se calienta en reflujo durante 1.5 h. La conversión se puede monitorear mediante TLC. Una vez se completa la deshidratación, la solución se lava con una solución saturada de NaCO<sub>3</sub> y se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se remueve vigorosamente en un vacío y se obtiene 22.4 g de un aceite café. La purificación del indeno se lleva a cabo por medio de cromatografía de columna. Rendimiento: 15.3 g (~ 81 %) de 7-(4-terc-Butil-fenil)-2-[(1-etilciclohexil)metil]-1H-indeno.

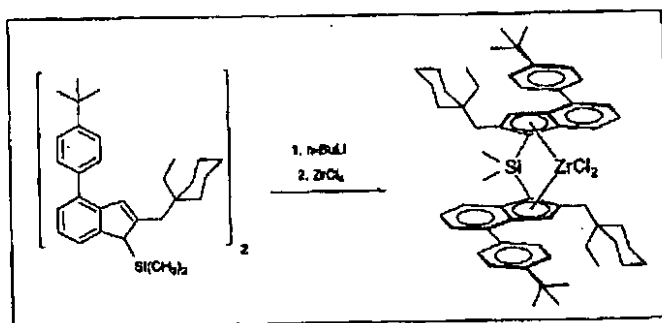
25 Bis[4-(4-terc-butil-fenil)-2-[(1-etilciclohexil)metil]-1H-inden-1-il]-dimetil-silano

m6



Se disuelven 15 g (40.3 mmol) de 7-(4-terc- Butil-fenil)-2-  
 ((1-etil ciclohexil)metil)-1H-indeno en 245 ml de tolueno y 72 ml  
 de THF en un matraz de fondo redondo de 1000 ml. Se agregan a  
 5 temperatura ambiente 16.9 ml de n-butillitio (2.5 M en tolueno,  
 1.05 eq.) y la solución se agita 1 h a 80°C. Después de enfriar a  
 40°C se agregan 2.43 ml (0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una  
 porción y la mezcla se agita a 60°C durante 20 h. Después de  
 enfriar a temperatura ambiente se agregan 150 ml de agua y las  
 10 fases se separan. La capa acuosa se extrae una vez con 60 ml de  
 tolueno y las capas orgánicas combinadas se lavan una vez con 150  
 ml de solución saturada de NaCl, se secan sobre sulfato de  
 magnesio y el disolvente se evapora en un vacío. El producto  
 crudo se purifica por medio de cromatografía de columna para  
 15 producir 10.0 g (62 %) del producto deseado.

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil-1-indenil)]-zirconio



20 A 9.8 g (12.2 mmol) de 1 Bis[4-(4-terc-butil-fenil)- 2-[(1-etilciclohexil)metil]- 1H-inden-1-il]-dimetilsilano se agregan 95

147

ml de dietiléter seco en un matraz de fondo redondo de 250 ml. Aproximadamente 20 minutos después de agregar 10.0 ml de n-butillitio (2.5 M en tolueno, 2.05 eq.) a temperatura ambiente la suspensión inicial se transforma en una solución naranja clara.

- 5 La mezcla se agita durante la noche a esta temperatura y luego se enfría 0°C. Se agregan 2.84 g (1 eq.) de tetracloruro de zirconio y después se calienta a temperatura ambiente se continúa la agitación durante 5 h. La mezcla de reacción cruda se filtra sobre un fritta G4 y el residuo se lava dos veces con 10 ml de
- 10 dietiléter. La torta de filtro se extrae una vez con 30 ml, una vez con 20, una vez con 15 y una vez con 10 ml de tolueno caliente, del filtrado se obtienen 2.80 g de metaloceno con una relación rac/meso de 5:1. Para enriquecimiento r/m adicional el producto se cristaliza a partir de tolueno.

15

Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano:

Ejemplo 9:

- 20 A una suspensión agitada de 293 g de sílice (Grace XP02 107, se seca a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 1500 ml de tolueno se agrega lentamente 300 ml de una solución 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante
- 25 la adición la temperatura no puede exceder 30° C. Después que se completa la adición, la mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente y se separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de tolueno de 1500 ml y tres porciones

148

de isohexano de 1500 ml y se seca en vacío en peso constante. Se obtiene la sílice tratada con metilaluminoxano como un polvo de flujo libre en una producción de 408 g.

5 Ejemplo 10:

No existe Ejemplo 10 en esta solicitud. Con el fin de hacerlo más fácil para el lector para correlacionar los metallocenos hechos en los Ejemplos 1 a 8, a los catalizadores hechos en los Ejemplos 11 a 18, se omite el ejemplo 10. De esta  
10 forma, el metalloceno del Ejemplo 1 se utiliza para preparar el catalizador en el Ejemplo 11, de forma similar, el metalloceno del Ejemplo Comparativo 4 ahora se utiliza para producir el catalizador del Ejemplo Comparativo 14, etc.

15 Preparación de los catalizadores de metalloceno sorportador:

Ejemplo Comparativo 11:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de cristal fijo como una  
20 columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualquier bolsillo de aire de la columna. El exceso tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 326 mg de diclorhidrato de  
25 rac-dimetilsilanodiilbis(2-(ciclohexilmetil)-4-(4-terc-butil-fenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 1) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle

149

Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de  
5 aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita vigorosamente y cuidadosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se  
10 filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un redimiento de 12.0 g.

15 Ejemplo Comparativo 12:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de  
20 tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 307 mg de diclorhidrato de rac- dimetilsilanodiilbis(2-(terc-butilmetil)-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio preparado en el Ejemplo  
25 Comparativo 2) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente

durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita vigorosamente y cuidadosamente por medio de una espátula, El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en una producción de 11.4 g.

#### Ejemplo Comparativo 13:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 363 mg de diclorhidrato de rac-Dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantilmetil)-4-(4-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 3) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja.

151

luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosamente y vigorosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en una producción de 11.8 g.

#### Ejemplo Comparativo 14:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de vidrio fijo como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 267 mg de diclorhidrato de rac-Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4-ter-butilfenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 4) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice

tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita vigorosamente y cuidadosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en una producción de 11.9 g.

#### Ejemplo Comparativo 15:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 277 mg de diclorhidrato de rac-Dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 5) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice

tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita vigorosamente y cuidadosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 ml) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en una producción de 11.9 g.

#### Ejemplo 16:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 336 mg de diclorhidrato de rac-Dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]zirconio (preparado en el Ejemplo 6) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra

154

lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita vigorosamente y cuidadosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en una producción de 11.6 g.

10

## Ejemplo 17:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 326 ng de diclorhidrato de rac-Dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio (preparado en el Ejemplo 7) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la

superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita vigorosamente y cuidadosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en una producción de 11.3 g.

10

## Ejemplo 18:

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 9 en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 346 mg de diclorhidrato de rac-Dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]zirconio (preparado en el Ejemplo 8) se mezclan con 27 ml de tolueno y 13.6 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la

20

25

sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita vigorosamente y cuidadosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava  
5 dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en una producción de 11.5 g.

#### Ejemplo 19:

10

El lector notará que en los resultados comparados en las tablas, el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 20 se separan de las comparaciones hechas entre todos los otros Ejemplos de la invención y Ejemplo Comparativos. La razón para esto es que los  
15 catalizadores para el Ejemplo de la invención 18 y Ejemplo Comparativo 19 se preparan mediante un proceso especial previamente revelado por los inventores en la Patente Estadounidense 7,169,864 que ha demostrado que incrementa la actividad de los catalizadores de metalloceno durante métodos de  
20 preparación estándar. Sería inexacto comparar los catalizadores hechos por el método '864 con aquellos hechos por los métodos de preparación de metalloceno estándar.

A una suspensión agitada de 100 g de sílice (Grace XP08001,  
25 se seca a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.5 % en peso) en 480 ml de tolueno se agrega lentamente 250 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Por

157

razones de seguridad no se relaciona la eficacia del proceso o el catalizador, durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después que se completa la adición, la mezcla se agita durante media hora a temperatura ambiente y luego se calienta y se le deja poner en reflujo durante cuatro horas. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente se separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de tolueno de 500 ml y tres porciones de isohexano de 500 ml y se seca en vacío en peso constante. La sílice tratada con metilaluminoxano se obtiene como un polvo de flujo libre en una producción de 180 g.

Se colocan 10.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 336 mg de diclorhidrato de rac-Dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(terc-butil)-1-indenil]-zirconio (preparado en el Ejemplo 6) se mezclan con 10 ml de tolueno y 33.4 ml de una solución de 10% en peso de triisobutilaluminio en heptano (Akzo Nobel). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita

cuidadosamente y vigorosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como polvo de flujo libre en una producción de 12 g.

#### Ejemplo Comparativo 20:

10 A una suspensión agitada de 100 g de sílice (Grace XP0800 1, se seca a 1 80°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.5 % en peso) en 480 ml de tolueno se agrega lentamente 250 ml de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante 15 la adición la temperatura no puede exceder 30°C. Después que se completa la adición, la mezcla se agita durante media hora a temperatura ambiente y luego se calienta y se le deja poner en reflujo durante cuatro horas. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente se separa mediante filtración. El residuo 20 se lava con dos porciones de tolueno de 500 ml y tres porciones de isohexano de 500 ml y se seca en vacío en peso constante. la sílice tratada con metilaluminoxano se obtiene como un polvo de flujo libre en una producción de 180 g.

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

159

cualesquier bolsillos de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración dejando una superficie lisa. En un matraz separado 326 mg de diclorhidrato de rac-Dimetilsilanodiilbis(2-(ciclohexilmetil-4-(4-ter-butil-fenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 1) se mezclan con 10 ml de tolueno y 33.4 ml de una solución al 10% en peso de triisobutilaluminio en heptano (Akzo Nobel). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la superficie de la sílice tratada con metilaluminoxano y se filtra lentamente dentro de aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la superficie de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosamente y vigorosamente por medio de una espátula. El catalizador luego se le deja disminuir durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno en peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre en una producción de 11.8 g.

20

#### Polimerizaciones:

El procedimiento de polimerización (homo y copolimerización de propileno en tanda):

25

Un autoclave de 5 dm<sup>3</sup> purgado con nitrógeno y seco equipado con un agitador se carga con si se desea 100 g de glóbulo de semilla de polímero de metaloceno. Opcionalmente, una cierta

160

cantidad de hidrógeno se mide en Triisobutilaluminio ( $1 \text{ cm}^3$  de una solución de 10% en peso en heptano), propileno líquido (la mitad de la cantidad total utilizada para la corrida), y opcionalmente, una cierta cantidad de etileno se mide en y la  
5 mezcla se agita durante por lo menos 5 minutos (velocidad de agitador 200 rpm) a  $20^\circ \text{C}$ . El catalizador de metalloceno soportado se suspende en  $5 \text{ cm}^3$  de aceite blanco, se inyecta con propileno líquido (la mitad de la cantidad total utilizada para la corrida). El reactor se calienta a la temperatura de corrida  
10 internamente medida ( $65, 60$  o  $30^\circ \text{C}$ ) dentro de 11 minutos. La reacción de polimerización se le deja proceder en la temperatura de corrida durante 15 o 60 minutos. Durante las corridas de copolimerización de 60 min la presión del reactor se mantienen mediante la alimentación continua de etileno y propileno. La  
15 polimerización se detiene al liberar el monómero y enfriar reactor. El polímero se descarga y se seca bajo presión reducida.

Tabla 1: Polimerizaciones

161

| Poli. Ejemplo | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Tiempo [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador/hora] |
|---------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|--------------------|---------------------|-------------|-----------------------------------------------|
| 1             | Comp 11        | -       | 1838   | -      | 61               | 65                 | 60                  | 478         | 7,800                                         |
| 2             | Comp 11        | 50      | 1837   | -      | 55               | 65                 | 60                  | 1117        | 19,900                                        |
| 3             | Comp 11        | -       | 1192   | 25     | 30               | 60                 | 60                  | 183         | 6,100                                         |
| 4             | Comp 11        | -       | 1182   | 38     | 30               | 60                 | 60                  | 135         | 4,500                                         |
| 5             | Comp 11        | -       | 1836   | 60     | 75               | 65                 | 15                  | 190         | 10,100                                        |
| 6             | Comp 11        | -       | 1185   | 75     | 30               | 60                 | 60                  | 108         | 3,600                                         |
| 7             | Comp 11        | -       | 1115   | 110    | 30               | 60                 | 60                  | 98          | 3,300                                         |
| 8             | Comp 11        | -       | 1767   | 120    | 75               | 65                 | 15                  | 195         | 10,400                                        |
| 9             | Comp 11        | -       | 1700   | 180    | 75               | 65                 | 15                  | 210         | 11,200                                        |
| 10            | Comp 11        | -       | 55     | 100    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 11            | Comp 11        | -       | 55     | 125    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 12            | Comp 11        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 13            | Comp 12        | -       | 1837   | -      | 105              | 65                 | 60                  | 422         | 4,000                                         |
| 14            | Comp 12        | 50      | 1836   | -      | 26               | 65                 | 60                  | 457         | 17,500                                        |
| 15            | Comp 12        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 16            | Comp 13        | -       | 1837   | -      | 97               | 65                 | 60                  | 410         | 4,200                                         |
| 17            | Comp 13        | 50      | 1836   | -      | 30               | 65                 | 60                  | 490         | 17,500                                        |
| 18            | Comp 13        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 19            | Comp 14        | -       | 1830   | -      | 105              | 65                 | 60                  | 517         | 4,920                                         |
| 20            | Comp 14        | 50      | 1830   | -      | 56               | 65                 | 60                  | 667         | 11,910                                        |
| 21            | Comp 14        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 22            | Comp 15        | -       | 1836   | -      | 104              | 65                 | 60                  | 215         | 2,070                                         |
| 23            | Comp 15        | 50      | 1834   | -      | 61               | 65                 | 60                  | 581         | 9,520                                         |
| 24            | Comp 15        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 25            | El 16          | -       | 1830   | -      | 100              | 65                 | 60                  | 820         | 8,200                                         |
| 26            | El 16          | 50      | 1831   | -      | 41               | 65                 | 60                  | 1125        | 27,400                                        |
| 27            | El 16          | -       | 1189   | 25     | 30               | 60                 | 60                  | 242         | 8,050                                         |
| 28            | El 16          | -       | 1240   | 40     | 30               | 60                 | 60                  | 238         | 7,900                                         |
| 29            | El 16          | -       | 1845   | 60     | 75               | 65                 | 15                  | 211         | 11,250                                        |
| 30            | El 16          | -       | 1264   | 80     | 32               | 60                 | 60                  | 206         | 6,400                                         |
| 31            | El 16          | -       | 1010   | 100    | 28               | 60                 | 60                  | 188         | 6,700                                         |
| 32            | El 16          | -       | 1800   | 120    | 75               | 65                 | 15                  | 248         | 13,200                                        |
| 33            | El 16          | -       | 1610   | 170    | 75               | 65                 | 15                  | 296         | 15,800                                        |
| 34            | El 16          | -       | 55     | 100    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 35            | El 16          | -       | 55     | 125    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 36            | El 16          | -       | 55     | 142    | 50               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 37            | El 17          | -       | 1820   | -      | 98               | 65                 | 60                  | 808         | 8,100                                         |
| 38            | El 17          | 50      | 1835   | -      | 40               | 65                 | 60                  | 1013        | 25,300                                        |
| 39            | El 17          | -       | 55     | 142    | 30               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 40            | El 18          | -       | 1800   | -      | 100              | 65                 | 60                  | 790         | 7,900                                         |
| 41            | El 18          | 50      | 1820   | -      | 39               | 65                 | 60                  | 824         | 21,100                                        |
| 42            | El 18          | -       | 55     | 142    | 30               | 60                 | 60                  |             |                                               |
| 43            | El 19          | -       | 1835   | -      | 45               | 65                 | 60                  | 443         | 9,800                                         |
| 44            | El 19          | 50      | 1835   | -      | 15               | 65                 | 60                  | 923         | 61,500                                        |
| 45            | El 19          | -       | 55     | 142    | 30               | 60                 | 60                  | 260         | 8,700                                         |
| 46            | El 19          | -       | 1809   | 60     | 50               | 65                 | 15                  | 173         | 13,850                                        |

|    |         |    |      |     |    |    |    |     |        |
|----|---------|----|------|-----|----|----|----|-----|--------|
| 47 | El 19   | -  | 1752 | 120 | 50 | 65 | 15 | 245 | 19,600 |
| 48 | El 19   | -  | 1696 | 180 | 30 | 65 | 15 | 175 | 23,000 |
| 49 | El 19   | -  | 1628 | 240 | 30 | 65 | 5  | 145 | 58,000 |
| 50 | El 19   | 14 | 234  | 558 | 30 | 65 | 45 | 320 | 14,200 |
| 51 | El 19   | 25 | 1806 | 60  | 50 | 65 | 15 | 250 | 20,000 |
| 52 | El 19   | 25 | 1749 | 120 | 50 | 65 | 15 | 285 | 22,800 |
| 53 | El 19   | 25 | 1697 | 180 | 30 | 65 | 15 | 170 | 36,000 |
| 54 | El 19   | 25 | 1630 | 240 | 30 | 65 | 5  | 140 | 56,000 |
| 55 | El 19   | 25 | 1224 | 5   | 51 | 70 | 15 | 333 | 26,300 |
| 56 | El 19   | 25 | 1225 | 15  | 51 | 70 | 15 | 314 | 24,500 |
| 57 | El 19   | 25 | 1225 | 25  | 52 | 70 | 15 | 276 | 21,200 |
| 58 | Ex 19   | 25 | 1223 | 35  | 53 | 70 | 15 | 283 | 21,200 |
| 59 | Comp 20 | -  | 1830 | -   | 45 | 65 | 60 | 362 | 8,000  |
| 60 | Comp 20 | 50 | 1840 | -   | 16 | 65 | 60 | 518 | 32,400 |
| 61 | Comp 20 | -  | 55   | 142 | 30 | 60 | 60 |     |        |

162

Tabla 2: Propiedades del polímero

| Poli. Ejemplo | Catalizador de Ejemplo | C2 [% en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|---------------|------------------------|----------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 1             | Comp 11                | -              | 151        | 0.14             | 0.4           | 846         | 3.4   |
| 2             | Comp 11                | -              | 151        | 11               | 34            | 235         | 2.6   |
| 3             | Comp 11                | 1.3            | 140        | 0.2              | 0.9           | 582         | 2.7   |
| 4             | Comp 11                | 1.7            | 137        | 0.3              | 1.2           | 544         | 2.5   |
| 5             | Comp 11                | 2.1            | 135        | 0.5              | 1.7           | 523         | 2.9   |
| 6             | Comp 11                | 3.8            | 123        | 0.8              | 3.0           | 413         | 2.6   |
| 7             | Comp 11                | 5.7            | 111        | 0.6              | 2.5           | 454         | 2.9   |
| 8             | Comp 11                | 4.3            | 118        | 0.8              | 3.1           | 422         | 2.9   |
| 9             | Comp 11                | 6.5            | 103        | 0.4              | 1.5           | 491         | 2.8   |
| 10            | Comp 11                | 39.7           | amorfo     | 6.9              | 21            | 280         | 2.7   |
| 11            | Comp 11                | 49.1           | amorfo     | 11.5             | 35            | 188         | 2.8   |
| 12            | Comp 11                | 56.0           | amorfo     | 16.7             | 51.5          | 166         | 2.6   |
| 13            | Comp 12                | -              | 151        | < 0.1            | 0.2           | 763         | 2.7   |
| 14            | Comp 12                | -              | 150        | 18               | 55            | 172         | 2.3   |
| 15            | Comp 12                | 57.1           | amorfo     | 0.5              | 1.7           | 440         | 2.7   |
| 16            | Comp 13                | -              | 152        | < 0.1            | < 0.1         | 920         | 2.6   |
| 17            | Comp 13                | -              | 153        | 11               | 30            | 241         | 2.6   |
| 18            | Comp 13                | 56.0           | amorfo     | < 0.1            | 0.2           | 760         | 2.7   |
| 19            | Comp 14                |                | 151        | 0.35             | 1.8           | 730         | 4.0   |
| 20            | Comp 14                |                | 151        | 4.3              | 12            | 216         | 3.9   |
| 21            | Comp 14                | 49.5           | amorfo     | 25.4             | 81.0          | 170         | 3.3   |
| 22            | Comp 15                | -              | 153        | 1.2              | 4.0           | 387         | 2.8   |
| 23            | Comp 15                | -              | 155        | 45.3             | 152           | 146         | 2.4   |
| 24            | Comp 15                | 53.2           | amorfo     | 0.2              | 0.7           | 632         | 2.9   |
| 25            | Ej. 16                 | -              | 152        | < 0.1            | < 0.1         | 910         | 2.9   |
| 26            | Ej. 16                 | -              | 153        | 11               | 35            | 232         | 2.8   |
| 27            | Ej. 16                 | 1.4            | 140        | 0.1              | 0.3           | 682         | 2.8   |
| 28            | Ej. 16                 | 1.5            | 138        | 0.1              | 0.4           | 678         | 2.5   |
| 29            | Ej. 16                 | 2.4            | 133        | 0.1              | 0.3           | 692         | 3.1   |
| 30            | Ej. 16                 | 4.1            | 121        | 0.2              | 0.4           | 659         | 2.7   |
| 31            | Ej. 16                 | 6.0            | 110        | 0.1              | 0.3           | 684         | 2.6   |
| 32            | Ej. 16                 | 4.5            | 118        | 0.2              | 0.4           | 649         | 2.6   |
| 33            | Ej. 16                 | 7.2            | 102        | 0.1              | 0.3           | 662         | 2.6   |
| 34            | Ej. 16                 | 41.3           | amorfo     | 0.1              | 0.4           | 659         | 2.9   |
| 35            | Ej. 16                 | 51.9           | amorfo     | 0.2              | 0.8           | 614         | 2.5   |
| 36            | Ej. 16                 | 56.0           | amorfo     | 0.1              | 0.6           | 676         | 2.7   |
| 37            | Ej. 17                 | -              | 153        | 0.1              | 0.2           | 683         | 2.8   |
| 38            | Ej. 17                 | -              | 153        | 16               | 61            | 202         | 2.9   |
| 39            | Ej. 17                 | 54.0           | amorfo     | 0.2              | 0.7           | 646         | 2.9   |
| 40            | Ej. 18                 | -              | 151        | 0.2              | 0.8           | 629         | 2.6   |
| 41            | Ej. 18                 | -              | 152        | 21               | 76            | 189         | 3.3   |
| 42            | Ej. 18                 | 52.1           | amorfo     | 0.2              | 0.7           | 648         | 3.1   |

| Poli.<br>Ejemplo | Catalizador<br>de<br>Ejemplo | C2<br>[% en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16<br>[g/10'] | MPR 5<br>[g/10'] | Mw<br>[kg/mol] | Mw/Mn |
|------------------|------------------------------|-------------------|------------|---------------------|------------------|----------------|-------|
| 43               | Ej. 19                       | -                 | 153        | < 0.1               | 0.3              | 726            | 3.2   |
| 44               | Ej. 19                       | -                 | 153        | 15                  | -                | 215            | 2.9   |
| 45               | Ej. 19                       | 55.3              | amorfo     | 0.1                 | 0.4              | 682            | 2.8   |
| 46               | Ej. 19                       | 2.1               | 133        | 0.12                | 0.6              | 581            | 2.7   |
| 47               | Ej. 19                       | 6.8               | 118        | 0.1                 | 0.5              | 568            | 2.5   |
| 48               | Ej. 19                       | 10.1              | 102        | 0.1                 | 0.3              | 606            | 3.2   |
| 49               | Ej. 19                       | 12.4              | 92         | 0.1                 | 0.4              | 641            | 2.7   |
| 50               | Ej. 19                       | 57.4              | -          | 0.1                 | 0.4              | 709            | 2.9   |
| 51               | Ej. 19                       | 2.3               | 134        | 8.8                 | 31               | 267            | 2.7   |
| 52               | Ej. 19                       | 4.3               | 119        | 2.5                 | 9.4              | 306            | 3.3   |
| 53               | Ej. 19                       | 7.1               | 103        | 1.6                 | 7.4              | 355            | 3.3   |
| 54               | Ej. 19                       | 9.3               | 91         | 1.4                 | 4.7              | 382            | 3.2   |
| 55               | Ej. 19                       | 0.4               | 153        | 15                  | -                | 209            | 2.7   |
| 56               | Ej. 19                       | 1.2               | 147        | 12                  | -                | 210            | 2.8   |
| 57               | Ej. 19                       | 2.0               | 142        | 10                  | -                | 227            | 2.8   |
| 58               | Ej. 19                       | 2.8               | 139        | 9                   | -                | 232            | 2.9   |
| 59               | Comp 20                      | -                 | 151        | 0.1                 | 0.4              | 729            | 3.5   |
| 60               | Comp 20                      | -                 | 151        | 12                  | 37               | 225            | 2.8   |
| 61               | Comp 20                      | 56.0              | amorfo     | 18                  | 55               | 149            | 2.9   |

164

Tabla 3  
propileno, Hidrógeno NO, Etileno NO

| Corrida de prueba | Catalizador Ejemplo | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hora] | C2 [wt%] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|---------------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|-----------------------------------------------|----------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 1                 | Comp 11             | -       | 1838   | -      | 61               | 65                | 60                  | 478         | 7,800                                         | -        | 151        | 0.14             | 0.4           | 846         | 3.4   |
| 13                | Comp 12             | -       | 1837   | -      | 105              | 65                | 60                  | 422         | 4,000                                         | -        | 151        | < 0.1            | 0.2           | 763         | 2.7   |
| 16                | Comp 13             | -       | 1837   | -      | 97               | 65                | 60                  | 410         | 4,200                                         | -        | 152        | < 0.1            | < 0.1         | 920         | 2.6   |
| 19                | Comp 14             | -       | 1830   | -      | 105              | 65                | 60                  | 517         | 4,920                                         | -        | 151        | 0.35             | 1.8           | 730         | 4.0   |
| 22                | Comp 15             | -       | 1836   | -      | 104              | 65                | 60                  | 215         | 2,070                                         | -        | 153        | 1.2              | 4.0           | 387         | 2.8   |
| 25                | Ej 16               | -       | 1830   | -      | 100              | 65                | 60                  | 820         | 8,200                                         | -        | 152        | < 0.1            | < 0.1         | 910         | 2.9   |
| 37                | Ej 17               | -       | 1820   | -      | 98               | 65                | 60                  | 808         | 8,100                                         | -        | 153        | 0.1              | 0.2           | 683         | 2.8   |
| 40                | Ej 18               | -       | 1800   | -      | 100              | 65                | 60                  | 790         | 7,900                                         | -        | 151        | 0.2              | 0.8           | 629         | 2.6   |
|                   |                     |         |        |        |                  |                   |                     |             |                                               |          |            |                  |               |             |       |
| 43                | Ej 19               | -       | 1835   | -      | 45               | 65                | 60                  | 443         | 9,800                                         | -        | 153        | < 0.1            | 0.3           | 726         | 3.2   |
| 59                | Comp 20             | -       | 1830   | -      | 45               | 65                | 60                  | 362         | 8,000                                         | -        | 151        | 0.1              | 0.4           | 729         | 3.5   |

165

Tabla 4  
 propileno, Hidrógeno, Etileno NO

| Corrida de prueba | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalyst [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Yield [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hora] | C2 [Nen peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|----------------|---------|--------|--------|---------------|-------------------|---------------------|-----------|-----------------------------------------------|---------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 2                 | Comp 11        | 50      | 1837   | -      | 55            | 65                | 60                  | 1117      | 19,900                                        | -             | 151        | 11               | 34            | 235         | 2.6   |
| 14                | Comp 12        | 50      | 1836   | -      | 26            | 65                | 60                  | 457       | 17,500                                        | -             | 150        | 18               | 55            | 172         | 2.3   |
| 17                | Comp 13        | 50      | 1836   | -      | 30            | 65                | 60                  | 490       | 17,500                                        | -             | 153        | 11               | 30            | 241         | 2.6   |
| 20                | Comp 14        | 50      | 1830   | -      | 56            | 65                | 60                  | 667       | 11,910                                        | -             | 151        | 4.3              | 12            | 216         | 3.9   |
| 23                | Comp 15        | 50      | 1834   | -      | 61            | 65                | 60                  | 581       | 9,520                                         | -             | 155        | 45.3             | 152           | 146         | 2.4   |
| 26                | Eq 16          | 50      | 1831   | -      | 41            | 65                | 60                  | 1125      | 27,400                                        | -             | 153        | 11               | 35            | 232         | 2.8   |
| 38                | Eq 17          | 50      | 1835   | -      | 40            | 65                | 60                  | 1013      | 25,300                                        | -             | 153        | 16               | 61            | 202         | 2.9   |
| 41                | Eq 18          | 50      | 1820   | -      | 39            | 65                | 60                  | 824       | 21,100                                        | -             | 152        | 21               | 76            | 189         | 3.3   |
|                   |                |         |        |        |               |                   |                     |           |                                               |               |            |                  |               |             |       |
| 44                | Eq 19          | 50      | 1835   | -      | 15            | 65                | 60                  | 923       | 61,500                                        | -             | 153        | 15               | -             | 215         | 2.9   |
| 60                | Comp 20        | 50      | 1840   | -      | 16            | 65                | 60                  | 518       | 32,400                                        | -             | 151        | 12               | 37            | 225         | 2.8   |

166

Tabla 5

Relación de Propileno/Etileno-48 Sin hidrógeno

| Corrida de prueba | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Yield [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hora] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-----------|-----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 3                 | Comp 11        | -       | 1192   | 25     | 30               | 60                | 60                  | 183       | 6,100                                         | 1.3          | 140        | 0.2              | 0.9           | 582         | 2.7   |
| 27                | Ex 16          | -       | 1189   | 25     | 30               | 60                | 60                  | 242       | 8,050                                         | 1.4          | 140        | 0.1              | 0.3           | 682         | 2.8   |
|                   |                |         |        |        |                  |                   |                     |           |                                               |              |            |                  |               |             |       |
|                   |                |         |        |        |                  |                   |                     |           |                                               |              |            |                  |               |             |       |

Tabla 6

Relación de Propileno/Etileno-31 Sin hidrógeno

| Corrida de prueba | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polym. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Yield [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hora] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-----------|-----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 4                 | Comp 11        | -       | 1182   | 38     | 30               | 60                | 60                  | 135       | 4,500                                         | 1.7          | 137        | 0.3              | 1.2           | 544         | 2.5   |
| 28                | Ex 16          | -       | 1240   | 40     | 30               | 60                | 60                  | 238       | 7,900                                         | 1.5          | 138        | 0.1              | 0.4           | 678         | 2.5   |
|                   |                |         |        |        |                  |                   |                     |           |                                               |              |            |                  |               |             |       |
| 5                 | Comp 11        | -       | 1836   | 60     | 75               | 65                | 15                  | 190       | 10,100                                        | 2.1          | 135        | 0.5              | 1.7           | 523         | 2.9   |
| 29                | Ex 16          | -       | 1845   | 60     | 75               | 65                | 15                  | 211       | 11,250                                        | 2.4          | 133        | 0.1              | 0.3           | 692         | 3.1   |

167

Tabla 7  
Relación de Propileno/Etileno, 16 Sin Hidrógeno

| Corrida de prueba | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hor] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 6                 | Comp 11        |         | 1185   | 75     | 30               | 60                | 60                  | 108         | 3,600                                        | 3.8          | 123        | 0.8              | 3.0           | 413         | 2.6   |
| 30                | Ex 16          | -       | 1264   | 80     | 32               | 60                | 60                  | 206         | 6,400                                        | 4.1          | 121        | 0.2              | 0.4           | 659         | 2.7   |

Tabla 8  
Relación de Propileno/Etileno, 15 Sin Hidrógeno

| Corrida de prueba | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hor] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 8                 | Comp 11        | -       | 1767   | 120    | 75               | 65                | 15                  | 195         | 10,400                                       | 4.3          | 118        | 0.8              | 3.1           | 422         | 2.9   |
| 32                | Ex 16          | -       | 1800   | 120    | 75               | 65                | 15                  | 248         | 13,200                                       | 4.5          | 118        | 0.2              | 0.4           | 649         | 2.6   |

Tabla 9  
Relación de Propileno/Etileno, 10 Sin Hidrógeno

| Corrida de prueba | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hor] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 7                 | Comp 11        | -       | 1115   | 110    | 30               | 60                | 60                  | 98          | 3,300                                        | 5.7          | 111        | 0.6              | 2.5           | 454         | 2.9   |
| 31                | Ex 16          | -       | 1010   | 100    | 28               | 60                | 60                  | 188         | 6,700                                        | 6.0          | 110        | 0.1              | 0.3           | 684         | 2.6   |

168

Tabla 10  
Relación de Propileno/Etileno- 9.4, Sin Hidrógeno

| Corrida de prueba | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hor] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|-------------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 9                 | Comp 11        | -       | 1700   | 180    | 75               | 65                | 15                  | 210         | 11,200                                       | 6.5          | 103        | 0.4              | 1.5           | 491         | 2.8   |
| 33                | Ex 16          | -       | 1610   | 170    | 75               | 65                | 15                  | 296         | 15,800                                       | 7.2          | 102        | 0.1              | 0.3           | 662         | 2.6   |

Tabla 11  
Relación de Propileno/Etileno- 0.55, Sin Hidrógeno

| Pol. Ejemplo | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hor] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|--------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 10           | Comp 11        | -       | 55     | 100    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 39.7         | amorfo     | 6.9              | 21            | 280         | 2.7   |
| 34           | Ex 16          | -       | 55     | 100    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 41.3         | amorfo     | 0.1              | 0.4           | 659         | 2.9   |

Tabla 12  
Relación de Propileno/Etileno- 0.44, Sin Hidrógeno

| Pol. Ejemplo | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hor] | C2 [en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|--------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 11           | Comp 11        | -       | 55     | 125    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 49.1         | amorfo     | 11.5             | 35            | 188         | 2.8   |
| 35           | Ex 16          | -       | 55     | 125    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 51.9         | amorfo     | 0.2              | 0.8           | 614         | 2.5   |

169

Tabla 13  
Relación de Propileno/Etileno-38, Sin Hidrógeno

| Poli. Ejemplo | Catalizador de | H2 [mg] | C3 [g] | C2 [g] | Catalizador [mg] | Polim. Temp. [°C] | Polim. Tiempo [min] | Rendim. [g] | Productividad [g polímero/g catalizador*hor] | C2 [%en peso] | Tm [deg C] | MFR 2.16 [g/10'] | MFR 5 [g/10'] | Mw [kg/mol] | Mw/Mn |
|---------------|----------------|---------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------|-------------|----------------------------------------------|---------------|------------|------------------|---------------|-------------|-------|
| 12            | Comp 11        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 56.0          | amorfo     | 16.7             | 51.5          | 166         | 2.6   |
| 15            | Comp 12        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 57.1          | amorfo     | 0.5              | 1.7           | 440         | 2.7   |
| 18            | Comp 13        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 56.0          | amorfo     | <0.1             | 0.2           | 760         | 2.7   |
| 21            | Comp 14        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 49.5          | amorfo     | 25.4             | 81.0          | 170         | 3.3   |
| 24            | Comp 15        | -       | 55     | 142    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 53.2          | amorfo     | 0.2              | 0.7           | 632         | 2.9   |
| 36            | Eq. 16         | -       | 55     | 142    | 50               | 60                | 60                  |             |                                              | 56.0          | amorfo     | 0.1              | 0.6           | 676         | 2.7   |
| 39            | Eq. 17         | -       | 55     | 142    | 30               | 60                | 60                  |             |                                              | 54.0          | amorfo     | 0.2              | 0.7           | 646         | 2.9   |
| 42            | Eq. 18         | -       | 55     | 142    | 30               | 60                | 60                  |             |                                              | 52.1          | amorfo     | 0.2              | 0.7           | 648         | 3.1   |
|               |                |         |        |        |                  |                   |                     |             |                                              |               |            |                  |               |             |       |
| 45            | Eq. 19         | -       | 55     | 142    | 30               | 60                | 60                  | 260         | 8,700                                        | 55.3          | amorfo     | 0.1              | 0.4           | 682         | 2.8   |
| 61            | Comp 20        | -       | 55     | 142    | 30               | 60                | 60                  |             |                                              | 56.0          | amorfo     | 18               | 55            | 149         | 2.9   |

ok

La Tabla 1 y la Tabla 2 representan los datos brutos presentados por las corridas de prueba de polimerización sesenta y uno. Las tablas restantes 3- 13 rompen aquellos datos mediante la relación de propileno a etileno (o si este es un homopolímero de propileno) y si el hidrógeno se utiliza en el proceso de polimerización. Solo aquellos resultados se pueden comparar directamente, en donde esencialmente se aplican las mismas condiciones de polimerización, como temperatura, tiempo de polimerización etc. Adicionalmente muchas de las tablas contienen dos conjuntos de datos que no son comparables uno con el otro. Las diferencias entre aquellos conjuntos de datos es la forma en la que se desarrolla la preparación del catalizador. Como se explicó anteriormente, los catalizadores de los Ejemplos Comparativos 11- 15 y Ejemplos 16- 18 se preparan mediante el procedimiento de preparación de catalizador diferente que el Ejemplo Comparativo 20 y Ejemplo 19 y se reflejan diferentes condiciones de polimerización mediante estos conjuntos de datos. Estos conjuntos de datos solo se pueden comparar entre ellos mismos.

20

#### Homopolímeros de propileno

#### Análisis 1: Producción de polímeros de Propileno sin el comonómero etileno y sin hidrógeno.

25

La Tabla 3 muestra los resultados de cuatro catalizadores de Metaloceno experimentales que conforma los requerimientos de la invención comparado con seis ejemplos Comparativos.

171

Las comparaciones del catalizador individual del primer conjunto de resultados comparables entre las muestras de la invención 16, 17 y 18 y ejemplos Comparativos 11 a 15 muestran en general una mayor actividad de todos los catalizadores de la invención sobre los catalizadores comparativos. Aún el catalizador inventivo con la más baja productividad (Ej. 18) muestra un incremento de 13% en la actividad comparado con la actividad mayor del catalizador comparativo (Comp. 11). Cuando los puntos de fusión se comparan es obvio que se obtienen puntos de fusión similares, y el punto de fusión mayor de 153°C se obtiene mediante un ejemplo de la invención (Ej. 17) así como también mediante un ejemplo comparativo (Comp. 15). La comparación directa de estos dos ejemplos muestra que la actividad del ejemplo de la invención 17 es casi cuatro veces mayor que la actividad del ejemplo comparativo 15. Debido a que el peso molecular del ejemplo de la invención 17 es casi dos veces tan alto como el ejemplo comparativo 15, esta es una mejora dramática.

20

Una comparación general del peso molecular muestra que los pesos moleculares mayores de 920 kg/mol y 910 kg/mol se alcanzan mediante el ejemplo Comparativo 13 y el ejemplo de la invención 16, respectivamente. Estos pesos moleculares se pueden considerar dentro del error experimental. Al mismo tiempo la actividad del ejemplo de la invención 16 es casi dos veces tan alta como la actividad del ejemplo Comparativo 13, mientras que el punto de fusión de estos dos ejemplos son 152°C.

172

También es más importante notar que los metallocenos de los Ejemplos Comparativos 1 a 3, y los catalizadores correspondientes de los Ejemplos Comparativos 11 a 13, caerá bajo las reivindicaciones de la solicitud de patente copendiente del inventor PCT/US2007/022614 (la "solicitud género "), que los inventores, inter alia, han dirigido al género de los hidrocarburos ramificados  $\beta$  en la posición 2, pero este Ejemplo comparativo no cae dentro de las reivindicaciones de la solicitud de especie actual. La Tabla 3 muestra que, en el caso del propileno sin un moderador de hidrógeno, los catalizadores de especie de la actual invención, en promedio, tienen un sorprendente 51.2% más activos que los catalizadores comparativos reivindicados bajo la solicitud género. Adicionalmente, los catalizadores de especie de la presente invención también demuestran las propiedades más deseables de un  $T_m$  mayor y los valores MFR 2.16 y MFR5 sobre los catalizadores probados que caerán bajo las reivindicaciones de la solicitud de género copendiente.

20

La superioridad de los catalizadores de la invención de especie actual sobre los catalizadores de la solicitud género se demuestra de nuevo cuando se introduce hidrógeno como un moderador. En este caso, la Tabla 4 muestra que la actividad del catalizador de especie se incrementa el catalizador de especie de la presente invención, en promedio, un 34.4% remarcable sobre aquellos del catalizador de la solicitud género. Una vez de nuevo, los productos del catalizador de especie de la actual

173

invención muestra las mejoras en las propiedades deseables de un  $T_m$  y los valores MFR 2.16 y MFR 5 sobre aquellos productos hechos del catalizador de la solicitud género (ver también Análisis 2).

5 El segundo conjunto de resultados comparables consiste del catalizador derivado del ejemplo 19 y ejemplo Comparativo 20. La preparación del catalizador de estos dos catalizadores difiere de uno de los resultados ya discutidos y por lo tanto ellos necesitan ser comparados separadamente. Claramente se puede ver  
10 que el ejemplo de la invención muestra un desempeño superior comparado con el ejemplo Comparativo 20. La productividad del Ejemplo de la invención 19 es cerca de 22% de incremento comparado con el ejemplo de comparación 20, mientras que los pesos moleculares y los valores MFR son comparables. El punto de  
15 fusión del ejemplo de la invención de 153°C es dos grados mayor que uno del ejemplo Comparativo 20.

Por lo tanto, independiente del procedimiento para la preparación del catalizador este puede ver que el ejemplo de la  
20 invención muestra mejoras dramáticas sobre los ejemplos Comparativos.

Análisis 2: Producción de polímeros de Propileno sin el comonómero de etileno y con la presencia de hidrógeno

25

La Tabla 4 muestra los resultados de cuatro catalizadores de Metaloceno experimentales para los requerimientos de la invención comparado con seis ejemplos Comparativos. Sin embargo, en este

caso, se agrega hidrógeno durante el proceso de polimerización para mejorar la productividad del catalizador y para regular el Peso Molecular.

5 Las comparaciones del catalizador individual del primer conjunto de resultados comparables entre las muestras de la invención 16, 17 y 18 y ejemplos Comparativos 11 a 15 muestran en general una mayor actividad de todos los catalizadores de la invención sobre los catalizadores comparativos. Aún el catalizador de la invención con la productividad menor (Ej. 18) muestra un incremento de 6 % en la actividad comparado con la actividad mayor del catalizador comparativo (Comp. 11), mientras que el ejemplo de la invención 16 aún exhibe un incremento de 37% en la productividad sobre el ejemplo Comparativo 11. Esta es una mejora dramática, cuando se comparan los pesos moleculares, el peso molecular mayor de los ejemplos Comparativos se da con 241 kg/mol para el ejemplo Comparativo 13, mientras que el peso molecular mayor de los ejemplos de la invención es 232 kg/mol del ejemplo 16. Estos valores se pueden considerar iguales dentro del error experimental, el ejemplo de la invención 16 se alcanza en un peso molecular similar, pero en un nivel de productividad mucho mayor (56 % de incremento comparado con Comp. 13). El punto de fusión para este conjunto de resultados comparables varía entre 150 y 155°C. El catalizador inventivo no solo muestra una actividad mayor que el catalizador comparativo, también se proporciona con puntos de fusión 152°C- 153°C en la región superior de este rango. El catalizador solo que es capaz de alcanzar un punto de fusión mayor es el catalizador comparativo

175

15 con 155°C, pero esto se logra en la actividad menor (9,520 g/g h, 36% menor que el ejemplo de la invención 16) y el peso molecular menor (146 kg/g, 37% menor que el ejemplo de la invención 16) del catalizador en este conjunto de resultados.

5

El segundo conjunto de resultados comparables consiste del catalizador derivado del ejemplo 19 y ejemplo Comparativo 20. La preparación del catalizador de estos catalizadores difiere de uno de los resultados ya discutidos y por lo tanto ellos necesitan ser comparados separadamente. El catalizador inventivo 19 claramente muestra un desempeño dramáticamente mejorado sobre el catalizador comparativo 20. La productividad del catalizador de la invención 19 es casi doble comparado con uno del catalizador comparativo 20, mientras que se obtienen pesos moleculares casi idénticos y valores MFR. El punto de fusión obtenido con el catalizador inventivo 19 con 153°C por 2°C mayor que el punto de fusión del catalizador comparativo 20.

#### Copolímeros de Propileno/Etileno

20

Las propiedades de los productos hechos de los catalizadores de la invención se prueban en varios niveles de una mezcla de etileno/propileno para formar copolímeros. Con la introducción de una nueva variable, la relación de propileno a etileno, muy pocos puntos de datos se toman para las copolímeros en cada relación debido a que las fuentes llegan a ser limitadas. En cada caso el catalizador inventivo del ejemplo 16 se prueba, usualmente contra el catalizador comparativo del ejemplo 11.

126

Análisis 3: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 48 y sin la presencia de hidrógeno.

5

En este caso, solo un catalizador de la invención (ejemplo 16) se prueba contra un catalizador comparativo, (ejemplo comparativo 11), los resultados se presentan en la Tabla 5. El catalizador inventivo muestra mejoras significativas sobre el catalizador comparativo. El catalizador inventivo 16 muestra un incremento de 31% en la productividad sobre el ejemplo Comparativo 11. Comparando los valores MFR 2.16 muestran que el MFR del ejemplo de la invención es con 0.1 g/10' solo la mitad de MFR del ejemplo Comparativo, que también se refleja en un incremento de 17 % en el peso molecular comparado con el ejemplo Comparativo 11. Los puntos de fusión y el nivel C2 incorporado son idénticos para estos dos catalizadores dentro del error experimental y por lo tanto los catalizadores de la invención muestran una mejora significativa en el desempeño comparado con el ejemplo de la invención.

Análisis 4: producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 31 y sin la presencia de hidrógeno.

25

En este caso, el catalizador inventivo 16 y el catalizador comparativo 11 se prueban bajo dos condiciones de polimerización diferentes. El primer conjunto de condiciones se define mediante

177

una temperatura de polimerización de 60°C y un tiempo de polimerización de 60 minutos, mientras que el segundo conjunto de condiciones se determina mediante una temperatura de polimerización de 65°C y un tiempo de polimerización de 15 minutos. Los resultados se resumen en la tabla 6.

Bajo el primer conjunto de condiciones el catalizador inventivo muestra un incremento de 76% en la productividad comparado con el ejemplo Comparativo 11. Mientras que la incorporación de C2 y el punto de fusión de los polímeros son similares, el valor MFR 2 16 del ejemplo de la invención 16 es solo un tercio del ejemplo Comparativo 11. Esto también se refleja en un incremento de 25% del peso molecular comparado con el ejemplo Comparativo 11.

El segundo conjunto de condiciones muestra de nuevo el desempeño superior del catalizador inventivo. La productividad del ejemplo de la invención 16 muestra un incremento de 11 % comparado con el ejemplo Comparativo 11. El punto de fusión ligeramente inferior de 133°C para el catalizador inventivo 16 es un resultado de la incorporación C2 mayor del catalizador inventivo bajo este conjunto de condiciones (2.4 comparado con 2.1 % para el ejemplo Comparativo 11). El valor MFR 2.1 6 del ejemplo de la invención 16 es solo un quinto del ejemplo Comparativo 11. Esto también se refleja en un incremento de 32% del peso molecular comparado con el ejemplo Comparativo 11.

Análisis 5: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 16 y sin la presencia de hidrógeno.

5           En este caso, se prueban un catalizador de la invención (ejemplos 16) y un catalizador comparativo (ejemplo comparativo 11), los resultados se presentan en la Tabla 7. La productividad del ejemplo de la invención 16 muestra un incremento de 78% comparado con el ejemplo Comparativo 11. También el peso  
10 molecular del ejemplo de la invención 16 muestra un incremento para el catalizador inventivo, a saber 59 % comparado con el ejemplo comparativo 11. Esto también se refleja en los valores para el MFR 2.16, que es para el ejemplo de la invención solo un  
15 cuarto del ejemplo Comparativo 11. Debido a que la incorporación del catalizador inventivo 16 es ligeramente mayor que para el catalizador comparativo 11, no es sorprendente, que el punto de fusión para el ejemplo de la invención es ligeramente menor. Bajo estas condiciones la superioridad del catalizador inventivo es claramente visible.

20

Análisis 6: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 15 y sin la presencia de hidrógeno.

25           En este caso, se prueban el catalizador inventivo 16 y el catalizador comparativo 11, los resultados se presentan en la Tabla 8. Como con todos los análisis anteriores, el catalizador inventivo 16 en este ejemplo alcanza mejor productividad (27 %).

179

Esto se logra en una incorporación C2 similar y el mismo punto de fusión 118°C como el ejemplo Comparativo 11.

El peso molecular del ejemplo de la invención se mejora significativamente mediante 54% comparado con el ejemplo comparativo 11. Este hecho también se puede ver en el valor de MFR 2.16 para el ejemplo de la invención 16, que es solo un cuarto del valor del catalizador comparativo.

10 Análisis 7: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 10 y sin la presencia de hidrógeno.

En este caso, se prueban un catalizador de la invención (ejemplos 16) y un catalizador comparativo (ejemplo Comparativo 11), los resultados se presentan en la Tabla 9. El catalizador inventivo muestra un gran mejoramiento de la productividad y el peso molecular comparado con el catalizador comparativo 11, mientras se muestra una incorporación similar C2 y un punto de fusión similar. La productividad es doble comparado con el catalizador comparativo 11 y el peso molecular se incrementa mediante un factor de 1.5. Esto también se refleja mediante el valor MFR 2.16, que es para el ejemplo de la invención 16 solo un sexto del valor obtenido para el catalizador comparativo 11.

25 Análisis 8: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 9 y sin la presencia de hidrógeno.

180

Se prueban el catalizador inventivo 16 y el catalizador comparativo 11, y los resultados se presentan en la Tabla 10. Como con todos los análisis anteriores, el catalizador inventivo 5 16 en este ejemplo alcanza una mejor productividad mediante 41 %. Esto se logra en una incorporación similar C2 y el punto de fusión ligeramente menor (1°C) del ejemplo de la invención 11 se puede racionalizar mediante la incorporación C2 mayor de 7.2 % comparado con 6.5 % del ejemplo 11 comparativo. El peso molecular 10 del catalizador inventivo 16 se incrementa mediante 35 % comparado con el catalizador comparativo 11. El peso molecular mayor también se refleja en el valor MFR 2.16, que es solo un cuarto del valor del catalizador comparativo 11.

15 Análisis 9: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 0.55 y sin la presencia de hidrógeno.

La Tabla 11 muestra los resultados del catalizador inventivo 20 16 y el ejemplo Comparativo 11 en una relación de propileno/etileno de aproximadamente 0.55. La productividad mostrada no se puede determinar debido a que se ha producido cauchos de propileno/etileno en todos estos ejemplos y ejemplos Comparativos. Tales polímeros generalmente se pegan a las paredes 25 del autoclave y al agitador y una descarga cuantitativa del autoclave no es posible que hace la determinación de las productividades indeseables. Comercialmente, los polímeros que contienen tales componentes de caucho se producen en una

polimerización de dos etapas en donde en una primera etapa un homopolímero se produce y en una segunda etapa se produce el caucho. Esta medida reduce la pegajosidad del material y permite la producción comercial y el uso de materiales importantes para aplicaciones en donde se requiere resistencia a la temperatura baja (aplicaciones como defensas para carros, refrigeradores y empaques de alimentos congelados, cajas y cubos).

Bajo las condiciones especificadas la incorporación C2 de los catalizadores es muy similar, aunque el catalizador inventivo 16 muestra un valor ligeramente mayor de 41.3 % comparado con 39.7 % para el catalizador comparativo 11. El ejemplo del catalizador inventivo muestra una mejora dramática sobre los ejemplos Comparativos en ganancias de peso molecular, y reducciones en los valores MFR. El peso molecular del ejemplo Comparativo 11 es más de dos veces menor que uno obtenido con el catalizador inventivo 11 (280 kg/mol vs. 659 kg/mol). Este resultado también se refleja en los valores MFR 2.16, que es 0.1 g/10' para el catalizador inventivo y 6.9 g/10' para el ejemplo Comparativo 11. Por lo tanto el catalizador inventivo muestra un desempeño más superior bajo estas condiciones, debido a que este suministra un polímero con un peso molecular mayor en una incorporación similar C2.

25 Análisis 10: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 0.44 y sin la presencia de hidrógeno.

182

En este caso, se prueban un catalizador de la invención (ejemplos 16) y un catalizador comparativo (ejemplo Comparativo 11), los resultados se presentan en la Tabla 12. La productividad de estas muestras no se puede determinar debido a que se han  
5 producido cauchos de propileno/etileno amorfos en estos ejemplos y ejemplos Comparativos. Tales polímeros generalmente se pegan a las paredes del autoclave y al agitador y una descarga cuantitativa del autoclave no es posible que hace la determinación de las productividades indeseables. Comercialmente,  
10 los polímeros que contienen tales componentes de caucho se producen en una polimerización de dos etapas en donde en una primer etapa se produce un homopolímero y en una segunda etapa se produce un caucho. Esta medida reduce la pegajosidad del material y permite la producción comercial y el uso de tales materiales  
15 importantes para aplicaciones en donde se requiere resistencia a la baja temperatura (aplicaciones como defensas para carros, refrigerador y empaques para alimentos congelados, cajas y cubos).

20 Como con el Análisis 9, el catalizador inventivo en este ejemplo alcanza un peso molecular mucho mayor, mientras que todavía crea un producto con incorporación comparable C2. El peso molecular del catalizador inventivo 11 es mediante un factor 2.3 mayor que el peso molecular del catalizador comparativo. Este  
25 resultado también se refleja en los valores MFR 2.16, que es 0.2 g/10' para el catalizador inventivo y 11.5 g/10' para el ejemplo Comparativo 11. Por lo tanto el catalizador inventivo muestra un desempeño más superior bajo estas condiciones, debido a que este

suministra un polímero con un peso molecular mucho mayor en una incorporación similar C2.

Análisis 11: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 0.38 y sin la presencia de hidrógeno.

En este caso, se prueban cuatro catalizadores de la invención y seis catalizadores comparativos, los resultados se presentan en la Tabla 13. La productividad de cualquiera de estas muestras no se puede determinar debido a que se han producido cauchos de propileno/etileno amorfos en todos estos ejemplos y ejemplos Comparativos. Tales polímeros generalmente se pegan a las paredes de autoclave y al agitador y una descarga cuantitativa del autoclave no es posible que hace la determinación de las productividades indeseables. Comercialmente, los polímeros que contienen tales componentes de caucho se producen en una polimerización de dos etapas en donde en una primera etapa un homopolímero se produce y en una segunda etapa se produce el caucho. Esta medida reduce la pegajosidad del material y permite la producción comercial y el uso de tales materiales importantes para aplicaciones en donde se requiere la resistencia a la baja temperatura (aplicaciones como defensas para carros, refrigerador y empaques de alimentos congelados, cajas y cubos). Un catalizador comercial generalmente aplicable ha mostrado una mayor versatilidad, que significa un alto desempeño bajo las condiciones relevantes para producir materiales comercialmente disponibles. Bajo las condiciones

184

aplicadas aquí significa que los copolímeros con muy bajos valores MFR 2.16 por debajo de 0.5 g/10' se han obtenido con el fin de obtener materiales en donde se requiere resistencias a temperaturas muy bajas. Todos los catalizadores de la invención  
5 cumplen este requerimiento, aún más, ellos son capaces en todos los casos para obtener un valor MFR 2.16 de 0.2g/10' o menor (ejemplo 16, 17, 18 y también 19). El catalizador comparativo solo que obtiene un MFR 2.16 menor ( $< 0.1$  g/10') es uno del ejemplo Comparativo 13. Debido a que un valor MFR 2.16 de  $< 0.1$   
10 g/10' no significa una ventaja comercial comparado con valores de hasta 0.5 g/10' y se ha mostrado que este catalizador tiene una productividad mucho menor bajo todas las condiciones probadas, se puede racionalizar, que este no tiene tal una alta versatilidad como los catalizadores de la invención.

15 Los pesos moleculares de los catalizadores de la invención 16, 17, 18 están todos en el rango de 600 y 700 kg/mol, y solo los ejemplos Comparativos 13 y 15 pueden alcanzar tales altos pesos moleculares. Pero como se explicó anteriormente en  
20 productividades mucho menores para todas las otras condiciones probadas.

El segundo conjunto de resultados comparables consiste del catalizador derivado del ejemplo 19 y ejemplo Comparativo 20. La  
25 preparación del catalizador de estos dos catalizadores difiere de uno de los resultados ya discutidos y por lo tanto ellos necesitan ser comparados separadamente. Este segundo conjunto de condiciones nuestra un resultado inesperado. Como se explicó mas

tempranamente bajo las condiciones aplicadas aquí se obtienen materiales pegajosos y por lo tanto no es posible la determinación reproducible del rendimiento. En el caso del ejemplo inventivo 19 el copolímero obtenido no es pegajoso y muestra una mejor morfología, como se muestra en la fotografía de la Fig. 3. Esta foto muestra el caucho de copolímero en la polimerización del ejemplo 45 utilizando el catalizador del Ejemplo 19. El rendimiento se puede determinar que es 8,700 g/g h. El ejemplo Comparativo 20 produce un polímero pegajoso, mostrado en la Fig. 2. Esta foto muestra el caucho de copolímero obtenido en la polimerización del Ejemplo 61 utilizando el catalizador del Ejemplo Comparativo 20. Como con muchos análisis anteriores, el ejemplo de la invención 19 produce un peso molecular mucho más mayor y un valor MFR mucho más inferior que el ejemplo Comparativo 20 en la introducción comparable C2. El peso molecular obtenido para el ejemplo de la invención 19 es mediante un factor 4.6 mayor que aquel del ejemplo Comparativo 20. Esto también se refleja mediante un valor mucho menor MFR de 0.1 g/10' comparado con 18 g/10' para el ejemplo Comparativo 20.

20

#### Conclusión del análisis:

Las diferentes condiciones de polimerización probadas representan las condiciones más aplicadas para obtener materiales con base en polipropileno comercialmente relevantes. Los catalizadores de la invención se han mostrado bajo todas las condiciones de productividades mayores que los catalizadores comparativos correspondientes y la mayor parte del tiempo mejor o

186

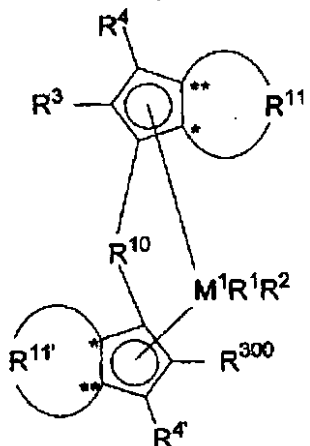
por lo menos propiedades similares de los materiales resultantes. Por lo tanto los catalizadores de la invención muestran una versatilidad mucho mayor que los catalizadores del estado de la técnica y un desempeño mejor bajo todas las condiciones de  
5 polimerización relevantes.

Mientras que la descripción anterior contiene muchas especificaciones, estas especificaciones no se deben construir como limitaciones de la invención, pero únicamente como  
10 ejemplificaciones de sus realizaciones. Aquellos expertos en la técnica preverá muchas otras realizaciones dentro del alcance y espíritu de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas a estas.

## REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

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



(Fórmula 1)

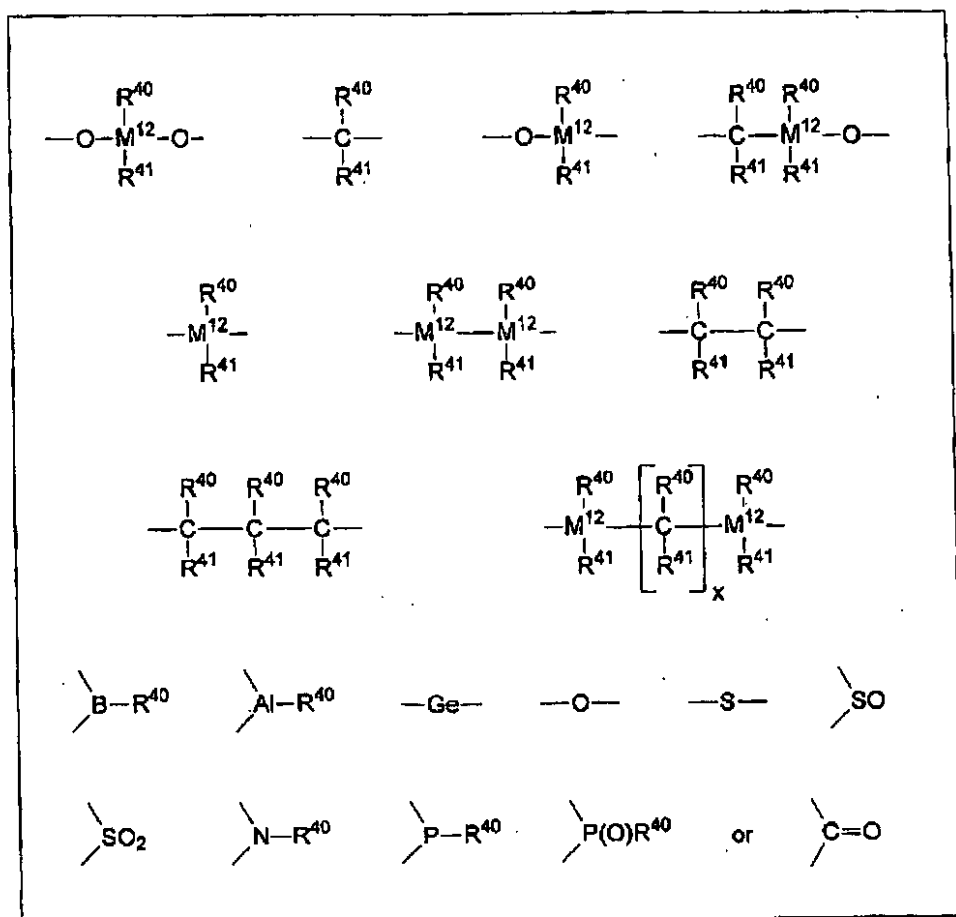
en donde  $M^1$  es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica  
10 de Elementos,

$R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo  
que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1  
a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1  
15 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6  
a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de  
6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo  
de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un  
átomo de halógeno, o un grupo  $NR^{232}$ , en donde  $R^{32}$  es un grupo  
20 alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un  
grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y  
en donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar uno o más sistemas de anillo,

188

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

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



en donde

$R^{40}$  y  $R^{41}$ , aún cuando lleva el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y pueden contener opcionalmente heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br, y se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que

189

tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo  
 arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo  
 fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono,  
 un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono,  
 5 un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de  
 carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos  
 de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40  
 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a  
 aproximadamente 40 átomos de carbono, un alquilsililo  
 10 sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, un  
 grupo arilsililo, y un grupo arilalquenilo de 8 a  
 aproximadamente 40 átomos de carbono, y en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$   
 junto con los átomos a los que se conectan pueden formar uno  
 o más sistemas cíclicos,

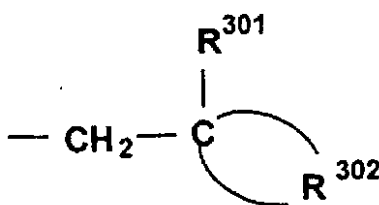
15 x es un entero de 1 a 18,

$M^{12}$  es sílice, germanio o estaño, y

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

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

R<sup>300</sup> tiene la estructura



en donde R<sup>301</sup> es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal seleccionados del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, en donde cada uno de los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br,

y en donde R<sup>302</sup> es un grupo de hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste de un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un grupo alquenilo sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y en donde aquellos grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como

1a1

F, Cl o Br, y en donde  $R^{302}$  forma adicionalmente un anillo monocíclico con el átomo de carbono  $\beta$ , y

$R^3$  tiene el significado de  $R^{300}$ , pero  $R^3$  no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ , o  $R^3$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl o Br, o  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalqueno de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilarilalqueno de 9 a aproximadamente 40 átomos de carbono, con la condición que, en cualquier caso, no se ramifica en la posición  $\alpha$ .

2. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un átomo de halógeno, y en donde  $R^1$  y  $R^2$  juntos pueden formar uno o más sistemas de anillo, y en donde  $M^1$  es zirconio o hafnio.

3. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato.

192

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

son idénticos o diferentes y cada uno se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, y un grupo arilsililo.

10

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

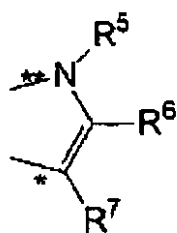
15

9. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde los grupos  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y cada uno se seleccionan del grupo que consiste de un grupo divalente seleccionado de aquellos dados en las Fórmulas 1,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\phi$  y  $\nu$  y la Fórmula 1  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta'$ ,  $\phi'$ , y  $\nu'$ , respectivamente, en donde los asteriscos "\*" y "\*\*\*" en la Fórmula 1 y las Fórmulas  $\alpha$ - $\nu$  y  $\alpha'$ - $\nu'$ , respectivamente, denota los enlaces químicos unidos a  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  a los anillos ciclopentadienilo,

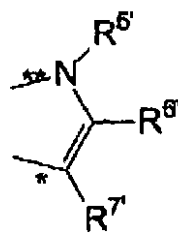
20

25

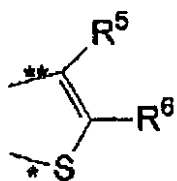
194



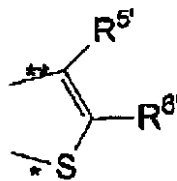
Fórmula 1α



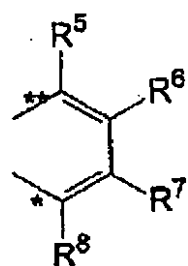
Fórmula 1α'



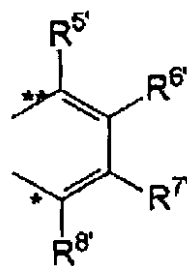
Fórmula 1β



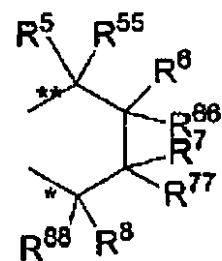
Fórmula 1β'



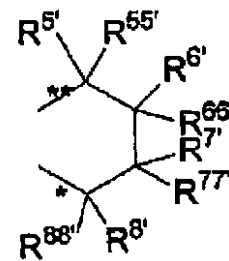
Fórmula 1γ



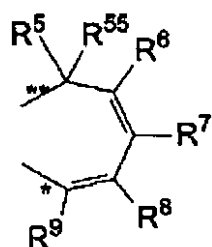
Fórmula 1γ'



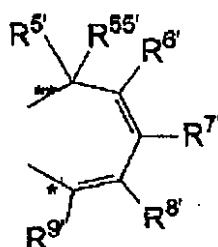
Fórmula 1δ



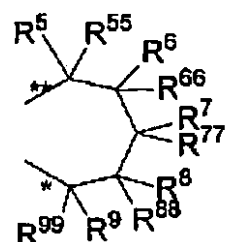
Fórmula 1δ'



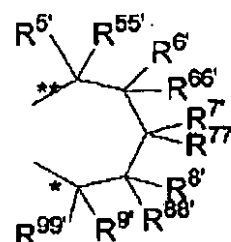
Fórmula 1φ



Fórmula 1φ'



Fórmula 1v



Fórmula 1v'

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

aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, y un grupo arilsililo, y en donde dos radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  o  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  o  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^7$ ,  $R^8$  o  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  o  $R^8$ ,  $R^9$  o  $R^{8'}$ ,  $R^9$  así como también  $R^{55}$ ,  $R^{66}$  o  $R^{55'}$ ,  $R^{66'}$  o  $R^{66}$ ,  $R^{77}$  o  $R^{66'}$ ,  $R^{77'}$  o  $R^{77}$ ,  $R^{88}$  o  $R^{77'}$ ,  $R^{88'}$  o  $R^{88}$ ,  $R^{99}$  o  $R^{88'}$ ,  $R^{99'}$  en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o no saturado.

10 10. El metaloceno de la reivindicación 9 en donde  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y  $R^{11}$  es un grupo divalente de acuerdo con la Fórmula 1 $\gamma$  y  $R^{11'}$  se selecciona de los grupos divalentes en las Fórmulas 1 $\alpha'$ ,  $\beta'$ , y  $\gamma'$ , o  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que  
15 consiste de grupos divalentes de acuerdo con Fórmula 1 $\alpha$  y 1 $\alpha'$ , Fórmula 1 $\beta$  y 1 $\beta'$ , Fórmula 1 $\gamma$  y 1 $\gamma'$ , Fórmula 1 $\delta$  y 1 $\delta'$ , Fórmula 1 $\phi$  y 1 $\phi'$ , y Fórmula 1 $\nu$  y 1 $\nu'$ , respectivamente.

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

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

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

13. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde  $R^{301}$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que se puede halogenar opcionalmente y en donde  $R^{302}$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un grupo alqueno sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, en donde cualquiera de aquellos grupos pueden contener uno o más heteroátomos como

198

Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, con la condición que  $R^{302}$  es un anillo monocíclico que incluye el átomo de carbono  $\beta$ .

- 5 14. El metaloceno de la reivindicación 13 en donde  $R^{301}$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono y en donde  $R^{302}$  es un grupo alquilo sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 7 átomos de carbono, y que el grupo puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, con la condición  $R^{302}$  que es un anillo monocíclico que incluye el átomo de carbono  $\beta$ .

15. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde  $R^{300}$  contiene más de 6 átomos de carbono.

16. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde  $R^3$  se puede seleccionar del mismo conjunto que describe  $R^{300}$ , pero  $R^3$  no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ , o  $R^3$  es un grupo de

199

hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que  $R^3$  no se ramifica en la posición  $\alpha$ .

5 17. El metalloceno de la reivindicación 16 en donde  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo desde 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenoilo desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono y un grupo alquilarilalquenoilo desde 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

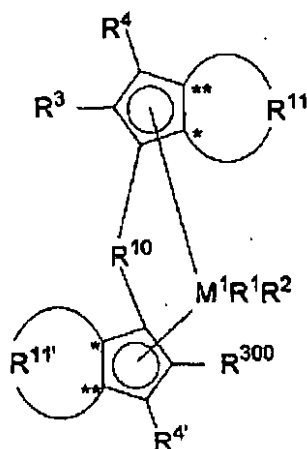
18. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde  $R^3$  y  $R^{300}$  son idénticos o  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo metilo, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono que se puede halogenar opcionalmente, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo alquilalquenoilo desde 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, con la condición que  $R^3$  no es cíclico o ramificado en la posición  $\alpha$ .

19. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde  $R^3$  se selecciona del mismo conjunto que describe  $R^{300}$ , pero no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ .

20. El metalloceno de la reivindicación 19 en donde  $R^3$  y  $R^{300}$  cada uno contienen más de 6 átomos de carbono.

200

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



(Fórmula 1)

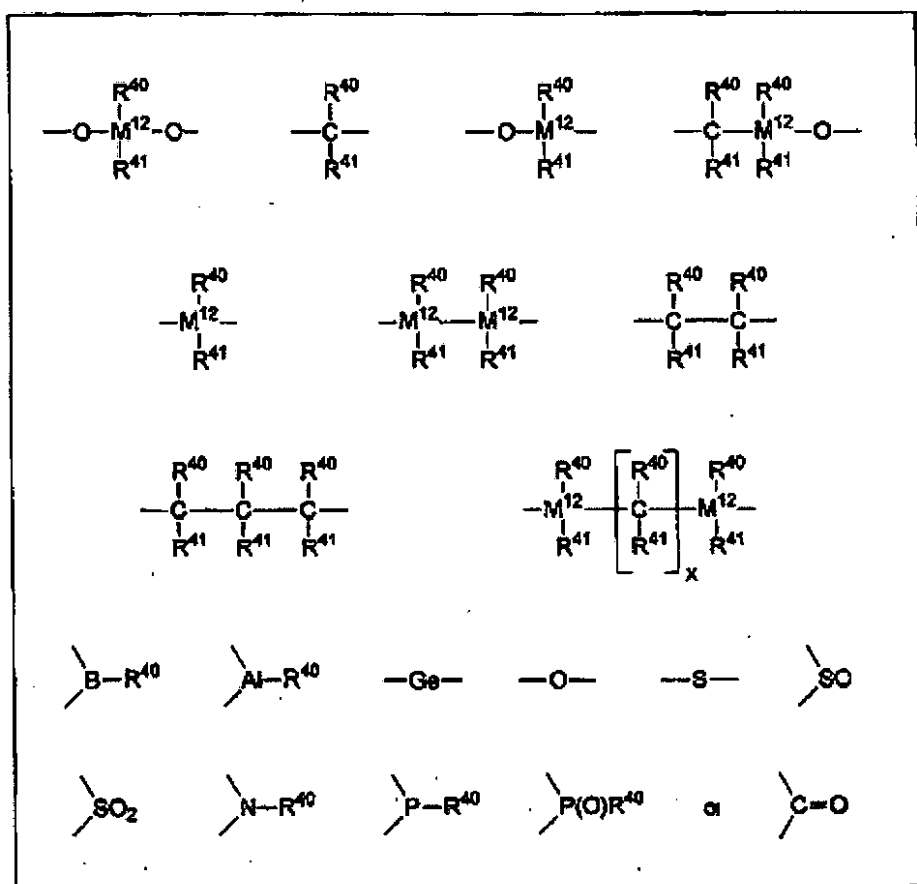
en donde  $M^1$  es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de Elementos,

$R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo  $NR_2^{32}$ , en donde  $R^{32}$  es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un

201

grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono y  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar uno o más sistemas de anillo,

$R^4$  y  $R^{4'}$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno y un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,  $R^{10}$  es un grupo puenteado en donde  $R^{10}$  se selecciona de:



en donde

$R^{40}$  y  $R^{41}$ , aún cuando lleva el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y pueden contener opcionalmente heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br, y se seleccionan del grupo que

202

consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, un grupo arilsililo, y un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono y en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$  junto con los átomos a los que se conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos,

x es un entero de 1 a 18,

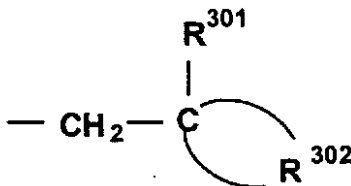
$M^{12}$  es sílice, germanium o estaño, y

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

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

203

R<sup>300</sup> tiene la estructura:



en donde R<sup>301</sup> es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico  
 5 o lineal seleccionados del grupo que consiste de un grupo  
 alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un  
 grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono,  
 un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono,  
 un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de  
 10 carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40  
 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a  
 aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a  
 aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6  
 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo  
 15 alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo  
 alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, en donde cada uno  
 de los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como  
 Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de  
 halógeno como F, Cl o Br,

20 y en donde R<sup>302</sup> es un grupo de hidrocarburo que se selecciona  
 del grupo que consiste de un grupo alquilo sustituido o no  
 sustituido de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un  
 grupo alquenilo sustituido o no sustituido desde 3 a  
 25 aproximadamente 20 átomos de carbono, en donde aquellos  
 grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B,

204

Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y adicionalmente en donde  $R^{302}$  forma un anillo monocíclico con el átomo de carbono  $\beta$ , y

5  $R^3$  tiene el significado de  $R^{300}$ , pero  $R^3$  no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ , o  $R^3$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, o  $R^3$  se selecciona del grupo que  
10 consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalqueno desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilarilalqueno desde 9 a aproximadamente 40 átomos de  
15 carbono, con la condición que @, en cualquier caso, no se ramifica en la posición  $\alpha$ .

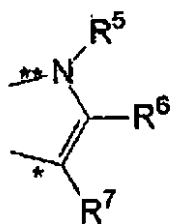
22. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que  
20 consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un átomo de halógeno, y en donde  $R^1$  y  $R^2$  juntos pueden formar uno o más sistemas de anillo, y en  
25 donde  $M^1$  es zirconio o hafnio.

23. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato.

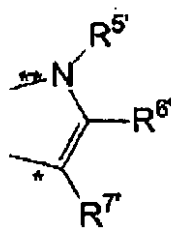
205

24. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^4$  y/o  $R^{4'}$  se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo desde 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo desde 2 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo desde 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo desde 7 a 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, y un grupo arilsililo.
25. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^4$  y/o  $R^{4'}$  se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, y un grupo arilsililo.
26. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^4$  y  $R^{4'}$  son ambos hidrógeno.

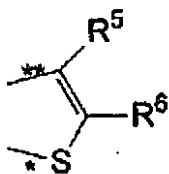
27. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^{10}$  es  $R^{40}R^{41}Si-$ ,  $R^{40}R^{41}Ge=$ ,  $R^{40}R^{41}C-$  o-  $(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$  son idénticos o diferentes y cada uno se selecciona del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, y un grupo arilsililo.
28. El proceso de la reivindicación 21 en donde la unidad puenteada  $R^{10}$  es  $R^{40}R^{41}Si=$  o  $R^{40}R^{41}Ge=$ , en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$  son idénticos o diferentes y cada uno se seleccionan del grupo que consiste de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, bencilo, trimetilsililo y 3,3,3-trifluoropropilo.
29. El proceso de la reivindicación 21 en donde los grupos  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y cada uno se seleccionan del grupo que consiste de un grupo divalente seleccionado de aquellos dados en las Fórmulas 1,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\phi$  y  $v$  y la Fórmula 1  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\delta'$ ,  $\phi'$ , y  $v'$ , respectivamente, en donde los asteriscos "\*" y "\*\*\*" en la Fórmula 1 y las Fórmulas  $\alpha-v$  y  $\alpha'-v'$ , respectivamente, denota los enlaces químicos unidos a  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  a los anillos ciclopentadienilo,



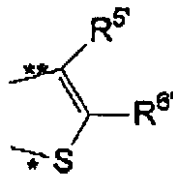
Fórmula 1α



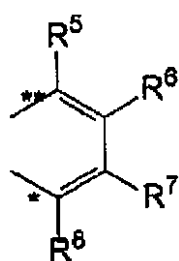
Fórmula 1α'



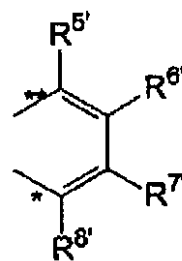
Fórmula 1β



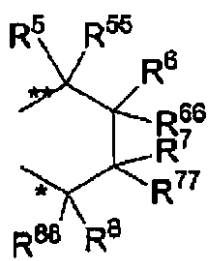
Fórmula 1β'



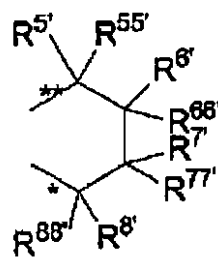
Fórmula 1γ



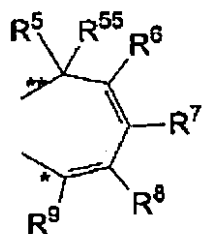
Fórmula 1γ'



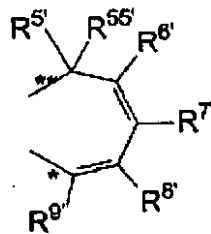
Fórmula 1δ



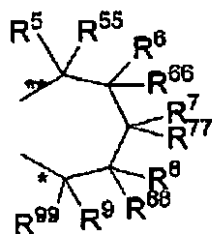
Fórmula 1δ'



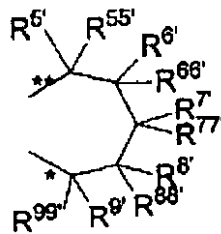
Fórmula Iφ



Fórmula Iφ'



Fórmula Iv



Fórmula Iv'

en donde  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , y  $R^9$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  y  $R^{9'}$   
 así como también  $R^{55}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{77}$ ,  $R^{88}$  y  $R^{99}$  y también  $R^{55'}$ ,  $R^{66'}$ ,  
 $R^{77'}$ ,  $R^{88'}$  y  $R^{99'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno  
 5 seleccionados del grupo que consiste de un átomo de  
 hidrógeno, y un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o  
 lineal con o sin heteroátomos seleccionados del grupo que  
 consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y en donde  
 dicho  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ ,  $R^{9'}$ ,  $R^{55}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{77}$ ,  
 10  $R^{88}$ ,  $R^{99}$ ,  $R^{55'}$ ,  $R^{66'}$ ,  $R^{77'}$ ,  $R^{88'}$  y  $R^{99'}$  se seleccionan  
 individualmente del grupo que consiste de un grupo alquilo  
 de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo  
 alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un  
 grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un  
 15 grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de  
 carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40  
 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a  
 aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo  
 sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, y

209

un grupo arilsililo, y en donde dos radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  o  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  o  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^7$ ,  $R^8$  o  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  o  $R^8$ ,  $R^9$  o  $R^{8'}$ ,  $R^9$  así como también  $R^{55}$ ,  $R^{66}$  o  $R^{55'}$ ,  $R^{66'}$  o  $R^{66}$ ,  $R^{77}$  o  $R^{66'}$ ,  $R^{77'}$  o  $R^{77}$ ,  $R^{88}$  o  $R^{77'}$ ,  $R^{88'}$  o  $R^{88}$ ,  $R^{99}$  o  $R^{88'}$ ,  $R^{99'}$  en cada caso  
 5 pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o no saturado.

30. El proceso de la reivindicación 29 en donde  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y  $R^{11}$  es un grupo divalente de acuerdo con la Fórmula 1 $\gamma$  y  $R^{11'}$  se selecciona de los grupos divalentes en las Fórmulas 1 $\alpha'$ , 1 $\beta'$ , y 1 $\gamma'$ , o  $R^{11}$  y  $R^{11'}$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste de grupos divalentes de acuerdo con Fórmula 1 $\alpha$  y 1 $\alpha'$ , Fórmula 1 $\beta$  y 1 $\beta'$ , Fórmula 1 $\gamma$  y 1 $\gamma'$ , Fórmula 1 $\delta$  y 1 $\delta'$ ,  
 10 Fórmula 1 $\phi$  y 1 $\phi'$ , y Fórmula 1 $\nu$  y 1 $\nu'$ , respectivamente.

31. El proceso de la reivindicación 29 en donde  $R^{55}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{77}$ ,  $R^{88}$  y  $R^{99}$  y también  $R^{55'}$ ,  $R^{66'}$ ,  $R^{77'}$ ,  $R^{88'}$  y  $R^{99'}$  son cada uno un átomo de hidrógeno y  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  y  $R^{9'}$  son idénticos o diferentes y cada uno se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un alquilsililo sustituido o no sustituido o grupo arilsililo, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono en donde cada uno de los grupos pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y adicionalmente en donde los dos radicales  
 20  
 25

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

5

32. El proceso de la reivindicación 29 en donde  $R^{55}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{77}$ ,  $R^{88}$  y  $R^{99}$  y  $R^{55'}$ ,  $R^{66'}$ ,  $R^{77'}$ ,  $R^{88'}$  y  $R^{99'}$  son cada uno un átomo de hidrógeno y  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  y  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  y  $R^{9'}$  son idénticos o diferentes y cada uno se selecciona del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y en donde los dos radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  juntos forman un sistema de anillo, o  $R^5$  y  $R^{5'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

10

15

20

25

33. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^{301}$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que se puede halogenar opcionalmente y en donde  $R^{302}$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un grupo alqueno sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, en donde cualquiera de aquellos grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de

211

halógeno como F, Cl o Br, con la condición que  $R^{302}$  es un anillo monocíclico que incluye el átomo de carbono  $\beta$ .

34. El proceso de la reivindicación 33 en donde  $R^{301}$  se  
5 selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo de 1 a  
aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de  
2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de  
6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo  
arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un  
10 grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de  
carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de  
carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos  
de carbono, y un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente  
40 átomos de carbono y en donde  $R^{302}$  es un grupo alquilo  
15 sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 7  
átomos de carbono, y que el grupo puede contener uno o más  
heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener  
átomos de halógeno como F, Cl o Br, con la condición  $R^{302}$  que  
es un anillo monocíclico que incluye el átomo de carbono  $\beta$ .

20 35. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^{300}$  contiene más  
de 6 átomos de carbono.

36. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^3$  se puede  
25 seleccionar del mismo conjunto que describe  $R^{300}$ , pero  $R^3$  no  
necesita ser idéntico a  $R^{300}$ , o  $R^3$  es un grupo de  
hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1 a

aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que  $R^3$  no se ramifica en la posición  $\alpha$ .

37. El proceso de la reivindicación 36 en donde  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo alquilo desde 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono y un grupo alquilarilalquenilo desde 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

38. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^3$  y  $R^{300}$  son idénticos o  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste de un grupo metilo o un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono que se puede halogenar opcionalmente, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo alquilalquenilo desde 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, con la condición que  $R^3$  no se ramifica en la posición  $\alpha$ .

39. El proceso de la reivindicación 21 en donde  $R^3$  se selecciona del mismo conjunto que describe  $R^{300}$ , pero no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ .

40. El proceso de la reivindicación 39 en donde  $R^3$  y  $R^{300}$  cada uno contienen más de 6 átomos de carbono.

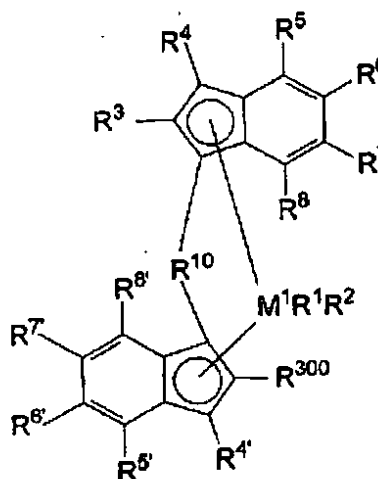
213

41. El proceso de la reivindicación 21 en donde las olefinas incluyen propileno y/o etileno.

42. El proceso de la reivindicación 21 en donde las olefinas incluyen por lo menos una olefina que tiene la Fórmula  $R^m$ -CH=CH- $R^n$  en donde  $R^m$  y  $R^n$  pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno individualmente un átomo de hidrógeno o un radical que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o  $R^m$  y  $R^n$  juntos pueden formar uno o más anillos.

43. El proceso de la reivindicación 21 en donde las olefinas incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, estireno, 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etilnorbornadieno, norborneno, tetraciclododeceno y metilnorborneno.

44. Un metaloceno puenteado que tiene la Fórmula general 1a adelante,



Fórmula 1<sup>a</sup>

214

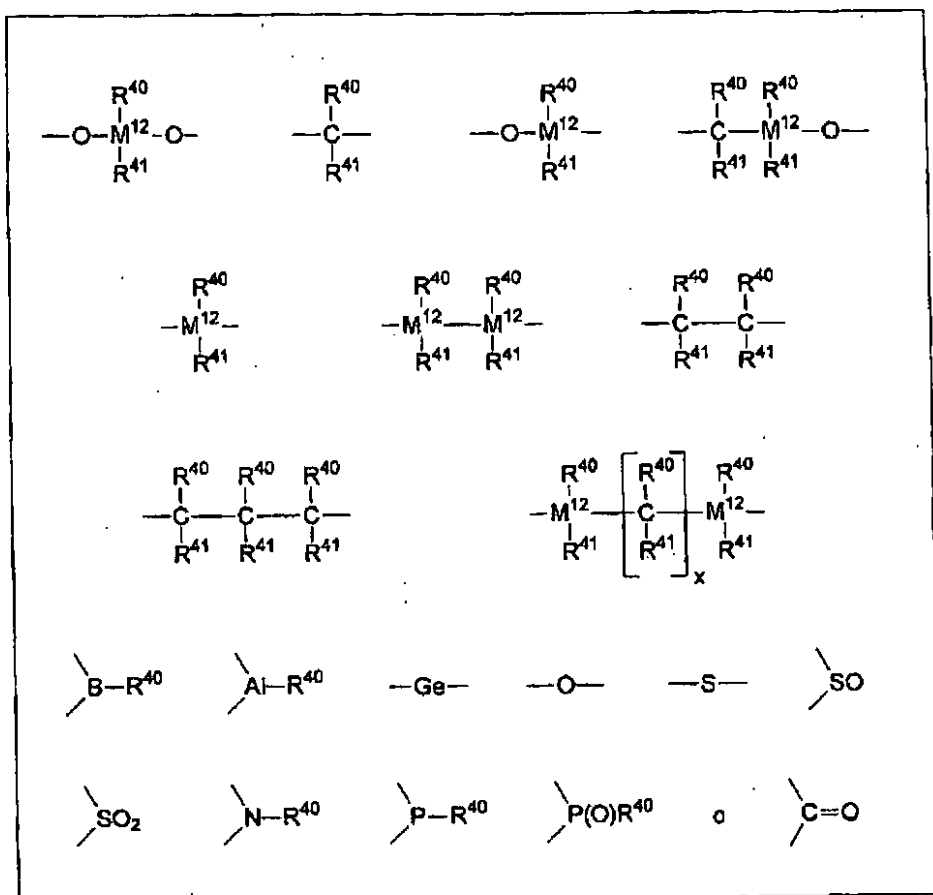
en donde  $M^1$  es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de Elementos,

$R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo  $NR_2^{32}$ , en donde  $R^{32}$  es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono y  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar uno o más sistemas de anillo,

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

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

215



en donde

$R^{40}$  y  $R^{41}$ , aún cuando lleva el mismo índice, pueden ser  
 idénticos o diferentes y pueden contener opcionalmente  
 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B,  
 Al, O, S, N, P, Cl y Br, y son cada uno seleccionados del  
 grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo  
 alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de  
 carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de  
 carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10  
 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10  
 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente  
 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a  
 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo  
 de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo

216

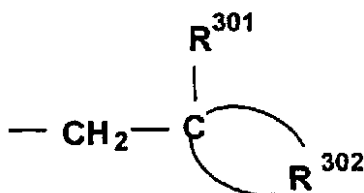
alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un  
 alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo  
 alkyl(aril)sililo, un grupo arilsililo, o un grupo  
 arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono y  
 en donde  $R^{40}$  y  $R^{41}$  juntos con los átomos a los que se  
 conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos,

x es un entero de 1 a 18,

$M^{12}$  es sílice, germanio o estaño, y

$R^{10}$  puede ligar opcionalmente dos unidades de la Fórmula 1  
 una a la otra, y

$R^{300}$  tiene la estructura:



en donde  $R^{301}$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico  
 o lineal seleccionado del grupo que consiste de un grupo  
 alkyl de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un  
 grupo alqueno de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono,  
 un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono,  
 un grupo arilalkyl de 7 a aproximadamente 40 átomos de  
 carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40  
 átomos de carbono, o un grupo arilalqueno de 8 a  
 aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a  
 aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6  
 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo  
 alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo  
 alkyl(aril)sililo y un grupo arilsililo, en donde los

217

grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl. o Br,

5 y en donde  $R^{302}$  es un grupo de hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste de un grupo alquilo sustituido o no sustituido de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y un grupo alquenilo sustituido o no sustituido desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y los grupos pueden  
10 contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, en donde  $R^{302}$  forma un anillo monocíclico con el átomo de carbono  $\beta$ ,

15  $R^3$  tiene el significado de  $R^{300}$ , pero  $R^3$  no necesita ser idéntico a  $R^{300}$ , o  $R^3$  es un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl o Br o  $R^3$  se selecciona del grupo que  
20 consiste de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo desde 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilarilalquenilo desde 9 a aproximadamente 40 átomos de  
25 carbono, con la condición que  $R^3$ , en cualquier caso, no se ramifica en la posición  $\alpha$ ,

218

y en donde  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno seleccionados del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo y en donde cada uno de los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y adicionalmente en donde los radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  o  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^7$ ,  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  o  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  en cada caso puede formar un sistema de anillo de hidrocarburo.

45. El metaloceno de la reivindicación 44, en donde  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno seleccionados del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o lineal seleccionado de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, y en donde aquellos 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, y en donde adicionalmente los radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  o  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^7$ ,  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  o  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^{7'}$ ,  $R^8$  en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo.

5

46. El metalloceno de la reivindicación 45, en donde los grupos de hidrocarburo lineales, cíclicos o ramificados contienen uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, 3, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y/o radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  o  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^7$ ,  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  o  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^{7'}$ ,  $R^8$  en cada caso may forman un sistema de anillo de hidrocarburo.

10

47. El metalloceno de la reivindicación 44, en donde  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^8$  son idénticos o diferentes y son cada uno seleccionados del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un alquilsililo sustituido o no sustituido o grupo arilsililo, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y en donde los radicales adyacentes  $R^5$ ,  $R^6$  y también  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o no saturado.

15

20

25 48. El metalloceno de la reivindicación 44, en donde  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y también  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^8$  son idénticos y diferentes y son cada uno seleccionados del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo ramificado, cíclico o

220

lineal seleccionado de un grupo alquilo de 1 a  
 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de  
 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de  
 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo  
 5 arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un  
 grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de  
 carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40  
 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no  
 sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo  
 10 arilsililo, y en donde radicales adyacentes  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^7$ ,  $R^8$   
 así como también  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  o  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  en cada caso pueden  
 formar un sistema de anillo de hidrocarburo y adicionalmente  
 en donde los grupos pueden contener uno o más heteroátomos  
 seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N,  
 15 P, F, Cl y Br,

y en donde  $R^5$  y  $R^{5'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno  
 un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a  
 aproximadamente 40 átomos de carbono que puede contener uno  
 20 o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de  
 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br.

49. El metalloceno de la reivindicación 48, en donde los grupos  
 de hidrocarburo lineales, cíclicos o ramificados pueden  
 25 contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que  
 consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br.

221

50. El metaloceno de la reivindicación 44, en donde  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno seleccionados del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un alquilsilo sustituido o no sustituido, un grupo arilsilio, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, en donde cualquiera de estos grupos puede contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y adicionalmente en donde  $R^5$  y  $R^{5'}$  son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.
51. El metaloceno de la reivindicación 44, en donde  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y también  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  y  $R^{8'}$  son idénticos o diferentes y cada uno se seleccionan del grupo que consiste de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y en donde  $R^5$  y  $R^{5'}$  son idénticos o diferentes y cada uno se seleccionan del grupo que consiste de naftilo, 4-(alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ )fenilo o 4-(arilo  $C_6$ - $C_{20}$ )fenilo tal como 4-metil-fenilo, 4-bifenilo, 4-etil-fenilo, 4-n-propil-fenilo, 4-isopropil-fenilo, 4-terc-butil-fenilo, 4-sec-butil-fenilo, 4-ciclohexilfenilo, 4-trimetilsilil-fenilo, 4-adamantil-fenilo, 4-(fluoroalquil  $C_1$ - $C_{10}$ )-fenilo, 3-(alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ )-fenilo, 3-(fluoroalquil  $C_1$ - $C_{10}$ )-fenilo, 3-(aril  $C_6$ - $C_{20}$ )fenilo como 3-bifenilo, 3,5-di-

222

(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-fenilo, 3,5-dimetil-fenilo, 3,5-d1-(fluoroalquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-fenil 1,3,5-di(trifluorometil)-fenilo, 3,5-(arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) fenilo y 1,3-terfenilo.

- 5 52. El metaloceno de la reivindicación 44 en donde el metaloceno es un compuesto seleccionado del grupo que consiste de:

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclonoil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

223

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilcicloheptil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis-[(1-  
etilcilononil)metil]-4-(terc-bifenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclooctil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-(terc-butilfneil)-1-indenil]-  
zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilcicloheptil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclononil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclooctil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-  
zirconio

224

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclooctil)~netil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio

- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(1-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio
- 20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio
- 25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilcicloheptil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclononil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclooctil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilcicloheptil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclononil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclooctil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclobutil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopropil)metil]-4-fenil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclohexil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
metilciclopentil)metil]-4-(2-naftil-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[1-  
metilcicloheptil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio

227

- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclooctil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- diclorhidrato de Dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- 25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio.

- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(2-naftil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- 5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- 10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- 15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- 20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclooctil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio
- 25 diclorhidrato de [2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-(4-metilfenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(4-metil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

230

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(3,5-dimetil-feil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilmdiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-etilciclooctil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclonoil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)etil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis [2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(3,5-dimetil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclononil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclooctil)metil]-4-(4-trimesilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohexil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(4-trimetilsilil)-1-indenil]zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilcicloheptil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclononil)metil]-4(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclooctil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclobutil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclohexil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopentil)metil]-4-(4-trimetil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilcicloheptil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclononil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclooctil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclobutil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-propilciclopropil)metil]-4-(4-trimetilsilil-fenil)-1-indenil]-zirconio

diclorhidrato de' Dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohexil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclopentil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

25 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilcicloheptil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclopentil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

234

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilcicloheptil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclooctil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

5 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
etilciclobutil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclohexil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

10 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopentil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilcicloheptil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

15 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclononil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclooctil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

20 Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclobutil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-  
propilciclopropil)metil]-4-(4-etil-fenil)-1-indenil]-  
zirconio

25 Dimetilsilandiilbis[2-[(5-etil-1,3-dioxan-5-il)metil]-4-  
(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(2,2,5-trimetil-1,3-  
dioxan-5-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(2,2,-dimetil-5-etil-1,3-dioxan-5-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(3-metil-oxetan-3-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(3-etil-oxetan-3-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-metilciclohex-3-en-1-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio

Diclorhidrato de dimetilsilandiilbis[2-[(1-etilciclohex-3-en-1-il)metil]-4-(terc-butilfenil)-1-indenil]-zirconio,

así como también los compuestos zirconiodimetil análogos y zirconio-bifenolatos y zirconio-bisfenolatos de cada uno de los anteriores.

53. Un proceso para la polimerización de olefina que comprende poner en contacto una o más olefinas cada una que tiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono bajo las condiciones de reacción de polimerización de olefina con un sistema catalizador que incluye un componente de metalloceno puenteado de acuerdo con la reivindicación 44.

54. El proceso de la reivindicación 53 en donde las olefinas incluyen propileno y/o etileno.

55. El proceso de la reivindicación 53 en donde las olefinas incluyen por lo menos una olefina que tiene la Fórmula R<sup>m</sup>-

276

$\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^n$  en donde  $\text{R}^m$  y  $\text{R}^n$  pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno individualmente un átomo de hidrógeno o un radical que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o  $\text{R}^m$  y  $\text{R}^n$  juntos pueden formar uno o más anillos.

5

56. El proceso de la reivindicación 53 en donde las olefinas incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, estireno, 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etilnorbornadieno, norborneno, tetraciclododeceno y metilnorborneno.

10

57. Un proceso para la polimerización de olefina que comprende poner en contacto una o más olefinas cada una tiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono bajo las condiciones de reacción de polimerización de olefina con un sistema catalizador que incluye un componente de metalloceno puenteado de acuerdo con la reivindicación 52.

15

20

58. El proceso de la reivindicación 57 en donde las olefinas incluyen propileno y/o etileno.

59. El proceso de la reivindicación 57 en donde las olefinas incluyen por lo menos una olefina que tiene la Fórmula  $\text{R}^m-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^n$  en donde  $\text{R}^m$  y  $\text{R}^n$  pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno individualmente un átomo de hidrógeno o un

25

237

radical que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o  $R^m$  y  $R^n$  juntos pueden formar uno o más anillos.

60. El proceso de la reivindicación 57 en donde las olefinas  
5 incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que  
consiste de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-  
hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, estireno, 1,3-  
butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbornadieno,  
etilnorbornadieno, norboneno, tetraciclododeceno y  
10 metilnorborneno.



(51) International Patent Classification:  
C08F 10/06 (2006.01) C08F 4/642 (2006.01)

(21) International Application Number:  
PCT/US2008/014144

(22) International Filing Date:  
31 December 2008 (31.12.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US): LUM-  
MUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH [—/DE];  
Gottlieb Daimler Str. 8, D-68165 Mannheim (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): SELL, Thorsten  
[—/DE]; Rudolf-Heilgers-Strasse 3, 67549 Worms (DE).  
WINTER, Andreas [—/DE]; An den Brunnengaerten 3,  
6721 Neuleiningen (DE). THORN, Matthew Grant [—/  
US]; 4858 Bridge Lane #5, Mason, Ohio 45040 (US).  
DINESKA, Anita [—/US]; 9759 Creekscape Lane, Apt.  
922, Cincinnati, OH 45249 (US). LANGHAUSER,  
Franz [—/DE]; Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg (DE).

(74) Agent: BERGMAN, Jeffrey, S.; Osha-Liang LLP, 909  
Fannin St., Suite 3500, Houston, Texas 77010 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BD, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MT, NL, NO, 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 (Art. 21(3))

(54) Title: NEW METALLOCENE COMPOUNDS, CATALYSTS COMPRISING THEM, PROCESS FOR PRODUCING AN  
OLEFIN POLYMER BY USE OF THE CATALYSTS, AND OLEFIN HOMO- AND COPOLYMERS

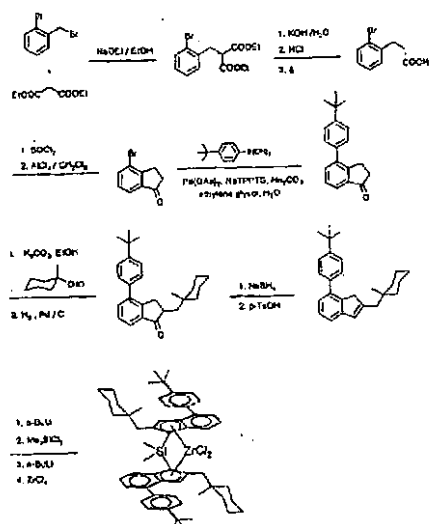


Fig. 1

(57) Abstract: Certain metallocene compounds are provided that, when used as a component in a supported polymerization catalyst under industrially relevant polymerization conditions, afford high molar mass homo polymers or copolymers like polypropylene or propylene/ethylene copolymers without the need for any  $\alpha$ -branched substituent in either of the two available 2-positions of the indenyl ligands. The substituent in the 2-position of one indenyl ligand can be any radical comprising hydrogen, methyl, or any other  $C_2$ - $C_{40}$  hydrocarbon which is not branched in the  $\alpha$ -position, and the substituent in the 2-position of the other indenyl ligand can be any  $C_5$ - $C_{40}$  hydrocarbon radical with the proviso that this hydrocarbon radical is branched in the  $\beta$ -position and that the  $\beta$ -carbon atom is a quaternary carbon atom and part of a mono-cyclic hydrocarbon system. This metallocene topology affords high melting point, very high molar mass homo polypropylene and very high molar mass propylene-based copolymers. Furthermore, the activity/productivity levels of catalysts comprising the metallocenes of the present invention are exceptionally high.

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 St., Suite 3500  
Houston, Texas 77010  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

|                                                                   |                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year)<br>01 February 2010 (01.02.2010) | IMPORTANT NOTIFICATION                                                      |
| Applicant's or agent's file reference<br>17488/065WO1             |                                                                             |
| International application No.<br>PCT/US2008/014144                | International filing date (day/month/year)<br>31 December 2008 (31.12.2008) |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 1. The following indications appeared on record concerning:<br><input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative                                                                                                                                                                                                                                                    |                            |
| Name and Address<br>LUMMUS TECHNOLOGY INC.<br>1515 Broad Street<br>Bloomfield, NJ 07003-3096<br>United States of America                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | State of Nationality<br>US |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | State of Residence<br>US   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Telephone No.              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Facsimile No.              |
| E-mail address                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                            |
| 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:<br><input checked="" type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence                                                                                                                                                                      |                            |
| Name and Address<br>LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH<br>Gottlieb Daimler Str. 8<br>D-68165 Mannheim<br>Germany                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | State of Nationality       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | State of Residence<br>DE   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Telephone No.              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Facsimile No.              |
| E-mail address<br><input type="checkbox"/> Notifications by e-mail authorized                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                            |
| 3. Further observations, if necessary:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                            |
| 4. A copy of this notification has been sent to:<br><input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority<br><input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned<br><input type="checkbox"/> the Authority(ies) specified for supplementary search <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned<br><input type="checkbox"/> other: |                            |

|                                                                                                                                     |                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br><br>Facsimile No. +41 22 338 89 95 | Authorized officer<br><br>Tholle Peter<br>e-mail pt04.pct@wipo.int<br>Telephone No. +41 22 338 74 04 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|

290

## ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

## PCT

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

To:

ANDREWS, Alexander E.  
Alix, Yale & Ristas, LLP  
750 Main Street, Suite 1400  
Hartford, Connecticut 06103-2721  
ETATS-UNIS D'AMERIQUEDate of mailing (day/month/year)  
18 February 2009 (18.02.2009)Applicant's or agent's file reference  
LUM/288/PC

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/US2008/014144International filing date (day/month/year)  
31 December 2008 (31.12.2008)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

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

State of Nationality

State of Residence

SELL, Thorsten  
Rudolf-Heilgers-Stasse 3  
67549 Worms  
Germany

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

## 3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 is now recorded as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States.

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☒ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Tholle Peter

Facsimile No. +41 22 338 89 95

e-mail pt04.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 04

249

## ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

## PCT

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

To:

ANDREWS, Alexander E.  
Alix, Yale & Ristas, LLP  
750 Main Street, Suite 1400  
Hartford, Connecticut 06103-2721  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

18 February 2009 (18.02.2009)

Applicant's or agent's file reference

LUM/288/PC

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2008/014144

International filing date (day/month/year)

31 December 2008 (31.12.2008)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

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

State of Nationality

State of Residence

WINTER, Andreas  
An den Brunnengaerten 3  
6721 Neuleininger  
Germany

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

## 3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 is now recorded as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States.

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☒ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Tholle Peter

e-mail pt04.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 04

Facsimile No. +41 22 338 89 95

Form PCT/IB/306 (July 2008)

1/DYPRP0T80

242

## ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

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

To:

ANDREWS, Alexander E.  
Alix, Yale & Ristas, LLP  
750 Main Street, Suite 1400  
Hartford, Connecticut 06103-2721  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

|                                                                   |                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year)<br>18 February 2009 (18.02.2009) | IMPORTANT NOTIFICATION                                                      |
| Applicant's or agent's file reference<br>LUM/288/PC               |                                                                             |
| International application No.<br>PCT/US2008/014144                | International filing date (day/month/year)<br>31 December 2008 (31.12.2008) |

1. The following indications appeared on record concerning:

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

|                  |                      |                    |
|------------------|----------------------|--------------------|
| Name and Address | State of Nationality | State of Residence |
|                  | 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<br>THORN, Matthew Grant<br>4858 Bridge Lane #5<br>Mason, Ohio 45040<br>United States of America | State of Nationality                                                          | State of Residence<br>US |
|                                                                                                                  | Telephone No.                                                                 |                          |
|                                                                                                                  | Facsimile No.                                                                 |                          |
|                                                                                                                  | E-mail address<br><input type="checkbox"/> Notifications by e-mail authorized |                          |

3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 is now recorded as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States.

4. A copy of this notification has been sent to:

|                                                                            |                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office                   | <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned |
| <input checked="" type="checkbox"/> the International Searching Authority  | <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned    |
| <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority | <input type="checkbox"/> other:                           |

|                                                                                                                                     |                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br><br>Facsimile No. +41 22 338 89 95 | Authorized officer<br><br>Tholle Peter<br>e-mail pt04.pct@wipo.int<br>Telephone No. +41 22 338 74 04 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|

243

## ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

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

To:

ANDREWS, Alexander E.  
Alix, Yale & Ristas, LLP  
750 Main Street, Suite 1400  
Hartford, Connecticut 06103-2721  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

|                                                                   |                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year)<br>18 February 2009 (18.02.2009) |                                                                             |
| Applicant's or agent's file reference<br>LUM/288/PC               | IMPORTANT NOTIFICATION                                                      |
| International application No.<br>PCT/US2008/014144                | International filing date (day/month/year)<br>31 December 2008 (31.12.2008) |

|                                                                                                                                                                                     |                                                           |                                                                               |                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 1. The following indications appeared on record concerning:                                                                                                                         |                                                           |                                                                               |                                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> the applicant                                                                                                                                   | <input checked="" type="checkbox"/> the inventor          | <input type="checkbox"/> the agent                                            | <input type="checkbox"/> the common representative                              |
| Name and Address                                                                                                                                                                    |                                                           | State of Nationality                                                          | State of Residence                                                              |
|                                                                                                                                                                                     |                                                           | Telephone No.                                                                 |                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                           | Facsimile No.                                                                 |                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                           | E-mail address                                                                |                                                                                 |
| 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:                                                                   |                                                           |                                                                               |                                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> the person                                                                                                                                      | <input type="checkbox"/> the name                         | <input type="checkbox"/> the address                                          | <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence |
| Name and Address<br>LANGHAUSER, Franz<br>Haagweg 18<br>67152 Ruppertsberg<br>Germany                                                                                                |                                                           | State of Nationality                                                          | State of Residence<br>DE                                                        |
|                                                                                                                                                                                     |                                                           | Telephone No.                                                                 |                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                           | Facsimile No.                                                                 |                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                     |                                                           | E-mail address<br><input type="checkbox"/> Notifications by e-mail authorized |                                                                                 |
| 3. Further observations, if necessary:<br>The person identified in Box 2 is now recorded as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States. |                                                           |                                                                               |                                                                                 |
| 4. A copy of this notification has been sent to:                                                                                                                                    |                                                           |                                                                               |                                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office                                                                                                                            | <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned |                                                                               |                                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> the International Searching Authority                                                                                                           | <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned    |                                                                               |                                                                                 |
| <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority                                                                                                          | <input type="checkbox"/> other:                           |                                                                               |                                                                                 |
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland                                                                                       |                                                           | Authorized officer<br>Tholle Peter                                            |                                                                                 |
| Facsimile No. +41 22 338 89 95                                                                                                                                                      |                                                           | e-mail pt04.pct@wipo.int<br>Telephone No. +41 22 338 74 04                    |                                                                                 |

207

## ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

## PCT

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

To:

ANDREWS, Alexander E.  
Alix, Yale & Ristas, LLP  
750 Main Street, Suite 1400  
Hartford, Connecticut 06103-2721  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

|                                                                   |                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year)<br>18 February 2009 (18.02.2009) | IMPORTANT NOTIFICATION                                                      |
| Applicant's or agent's file reference<br>LUM/288/PC               |                                                                             |
| International application No.<br>PCT/US2008/014144                | International filing date (day/month/year)<br>31 December 2008 (31.12.2008) |

## 1. The following indications appeared on record concerning:

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

|                  |                      |                    |
|------------------|----------------------|--------------------|
| Name and Address | State of Nationality | State of Residence |
|                  | 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<br>DIMESKA, Anita<br>9759 Creekscape Lane<br>Apt. 922<br>Cincinnati, OH 45249<br>United States of America | State of Nationality                                                          | State of Residence<br>US |
|                                                                                                                            | Telephone No.                                                                 |                          |
|                                                                                                                            | Facsimile No.                                                                 |                          |
|                                                                                                                            | E-mail address<br><input type="checkbox"/> Notifications by e-mail authorized |                          |

## 3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 is now recorded as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States.

## 4. A copy of this notification has been sent to:

|                                                                            |                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office                   | <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned |
| <input checked="" type="checkbox"/> the International Searching Authority  | <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned    |
| <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority | <input type="checkbox"/> other:                           |

|                                                                                                                                     |                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br><br>Facsimile No. +41 22 338 89 95 | Authorized officer<br><br>Tholle Peter<br>e-mail pt04.pct@wipo.int<br>Telephone No. +41 22 338 74 04 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|

245

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 St., Suite 3500  
Houston, Texas 77010  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

10 November 2009 (10.11.2009)

Applicant's or agent's file reference

17488/065WO1

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2008/014144

International filing date (day/month/year)

31 December 2008 (31.12.2008)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

ANDREWS, Alexander E.  
Alix, Yale & Ristas, LLP  
750 Main Street, Suite 1400  
Hartford, Connecticut 06103-2721  
United States of America

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

860-527-9211

Facsimile No.

860-527-5029

E-mail address

email@pctlaw.com

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BERGMAN, Jeffrey, S.  
Osha-Liang LLP  
909 Fannin St., 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:

The appointment of the agent of record has been revoked. A new agent has been appointed, as indicated in Box 2. The new agent's file reference is : 17488/065WO1

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the International Preliminary Examining Authority  
☐ the International Searching Authority ☐ the designated Offices concerned  
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search ☐ the elected Offices concerned  
☒ other: ANDREWS, Alexander E.The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Tholle Peter

Facsimile No. +41 22 338 89 95

e-mail pt04.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 04

246



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-054021- -00000-0000

Fecha: 2011-05-03 14:44:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 248

PATENTE DE INVENCION ☐

MODEL

|                                   |                                                                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una patente.                                             |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud   |
| <input type="checkbox"/>          | Descripción de la invención                                                         |
| <input type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                    |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento) |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                 |

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

|                                              |                                                                                                                         |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una PCT                                                                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen) |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                                                        |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)                                     |
| Completa <input checked="" type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                                     |

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                                           |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita Diseño industrial                                                              |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud                         |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                                             |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                       |

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita un esquema de trazado                                  |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica de un esquema de trazado                                   |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                     |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                               |