Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** 07-55688

54. **TÍTULO** CATALIZADOR PARA OLEFINAS LEGERAS Y LPG EN UNIDADES CATALITICAS FLUIDIZADAS

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71. **SOLICITANTE** NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS C.V.

DOMICILIO THE HAGUE, HOLANDA

74. **APODERADO** EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. **BOGOTÁ, D. C.,**

Fw. 01-07-2007

(FORMA P-10)

96374 -Imprenta nacional de Colombia- 2006

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

1

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 07-055688- -00000-0000
Fecha: 2007-06-01 16:34:11 Dep: 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 386

FORMULARIO UNICO 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: **NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS C.V**
sociedad constituida y existente bajo las leyes de Holanda.

Dirección: Oostduinlaan 75, 2596 JJ The Hague, Holanda

Domicilio: The Hague, Holanda

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual ____
Número ____

3 REPRESENTANTE APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual ____
Número 438.019 T.P 31.929

4 INVENTOR (ES) (72)

1. **Nicola PACZKOWSKI**
9269 Kempergrove Lane,
Loveland,
Ohio 45140
Estados Unidos de América

2. **Andreas WINTER**
Anden Brunnengaerten 3,
67271 Neulelningen
Delaware
Estados Unidos de América

3. **Franz LANGHAUSER**
Haagweg18,
67152 Ruppertsberg
Delaware
Estados Unidos de América

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2005/043421 Fecha: 1 de diciembre de 2005.
Publicación Internacional No. WO 2006/060544 A1 Fecha: 8 de junio de 2006.

6 Título (54)

CATALIZADORES DE METALOCENO, SU SINTESIS Y SU USO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEOFINAS

7 Clasificación Internacional (51) CO8F 10/00

8 Prioridad SI☒ NO☐

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
US	1 de diciembre de 2004.	11/001,272.

9 Comprobante de pago No.: 07- 40.633 **Fecha:** 22 de mayo de 2007

10 **Anexos:** 2

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por $ 482.000.oo.
- [ ] Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- [x] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [x] Poderes, si fuere el caso.
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [x] Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [x] Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [ ] Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- [ ] Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- [ ] De ser el caso, copia del 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 depósito del material biológico.
- [ ] Arte final 12x12
- [ ] 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.
- [x] Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11 **FIGURA CARACTERÍSTICA**

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : _____

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MSM

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/060544 A1
   Descripción:
   Páginas 121 en el idioma original
   Páginas 162 en español
   Reivindicaciones: Número (s) 74
   Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒Extracto de publicación.

NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE INTERNACIONAL

2118650

70

CAVELIER 179
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, D - COLOMBIA

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

14438
03-32

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V.

domiciliado (s) en/of Oostduinlaan 75,
2596 JJ's The Hague, Netherlands, hereby ratify the patent application No. 04.091.272 filed by EMILIO FERRERO on September 14, 2004 and

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obedecimiento a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la nmela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, [illegible] as well as before Arbitration Courts, [illegible] the following: a) Obtainment of patents, utility models, industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit

[illegible] 2 6 MAY 2005 [illegible] NOTARIO

© CAVELIER ABOGADOS

8

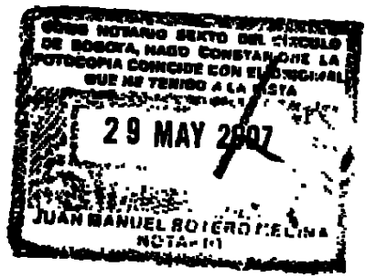
2118650

promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de gentes oficiosas.

the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this Sept. 22, 2004
en/in The Hague
por/by Adrianus Cornelis Maria van Gaalen
Navigant Technology Holdings
Firma / Signature

A.C.M. van Gaalen
Financial Manager



CAVELIER ABOGADOS
MODE01-179 (MINUTA 12.1.1.2.5)

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de _____ es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo _____ de la compañía _____, sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____, y que la dirección de dicha compañía es _____, que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en _____

_____

El Notario Público
(Firma-sello)

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of Adrianus Cornelis Maria van Gaalen is authentic, that the signatory currently acts in the position of holder of a power of attorney of the company Novolen Technology Holdings C.V., a company currently existing and organized under the laws of The Netherlands, that the address is Oostduinlaan 75 2596 JJ The Hague (The Netherlands), and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.
Given and signed in ~~Rotterdam (The Netherlands)~~

On ~~30 September 2004.~~

The Notary Public
(Signature-seal)

Mr W.F.O. Stricker
notaris te Rotterdam

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: .....
   This public document
2. has been signed by .....
3. acting in the capacity of .....
4. bears the seal/stamp of .....

Certified

5. at ..... 6. the .....
7. by .....
8. No. .....
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
29 MAY 2007
JUAN MANUEL SOTELO REGINA
NOTARIO

APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. **Country: The NETHERLANDS**
   This public document
2. **has been signed by**
   mr W.F.O. Stricker
3. **acting in the capacity of**
   notary
4. **bears the zegel/stempel of**
   mr W.F.O. Stricker te Rotterdam
   Certified
5. **at ROTTERDAM** 6. **on 01-10-2004**
7. **by the clerk of the District Court**

   (Griffier van de Arrondissementsrechtbank)
8. **N° 149210**
9. **Stempel:** **10. Signature:**

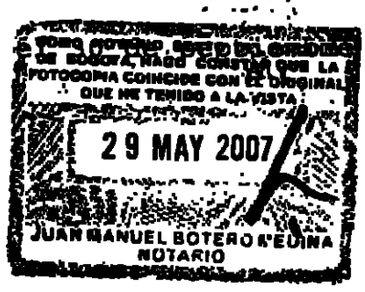




TRADUCCIÓN OFICIAL NÚMERO 275/2004 REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE INSCRITO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA, DE LOS SELLOS Y AUTENTICACIONES QUE APARECEN EN EL DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN, RATIFICACIÓN Y PODER OTORGADO POR **NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V.** DOMICILIADA EN **OOSTDUINLAAN 75, 2596 JJ'S THE HAGUE, NETHERLANDS,** POR EL CUAL RATIFICAN LA SOLICITUD DE PATENTE 04.091.272 PRESENTADA POR EMILIO FERRERO EL 14 DE SEPTIEMBRE DE 2004 Y QUE IGUALMENTE OTORGA PODER A LOS DOCTORES EMILIO FERRERO, TPA 31929, GONZALO PERDOMO, TPA 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y GERMÁN CAVELIER, TPA 832. Dado y firmado hoy 22 de septiembre de 2004 en LA HAYA por ADRIANUS CORNELIS MARIA VAN GAALEN, NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS.

FIRMADO : A.C.M VAN GAALEN, GERENTE FINANCIERO.

CERTIFICADO NOTARIAL en inglés y en español para certificar la firma precedente de Adrianus Cornelis María van Gaalen, apoderada de la empresa Novolen Technology Holdings C.V, compañía constituida y organizada bajo las leyes de Holanda, que su domicilio es en Oostduinlaan 75, 2596 JJ La Haya, Países Bajos. Expedido y firmado en Rotterdam, Holanda, de 2004. Firma ilegible: notario público.



APOSTILLA:

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. HOLANDA

Este documento público

2. ha sido firmado por W.F.O. Stricker

3. quien actúa en su calidad de notario

4. lleva el sello de W.F.O Stricker, Rotterdam

CERTIFICADO

5. en Rotterdam

6. el primero de octubre de 2004

7. por el Secretario de la corte de distrito

8. Número 149210

9. Sello:

10. Firma: ilegible.

COLO-14438-841-001-7

WPCL002G ID 6133

Bogotá, 28 de octubre de 2004.

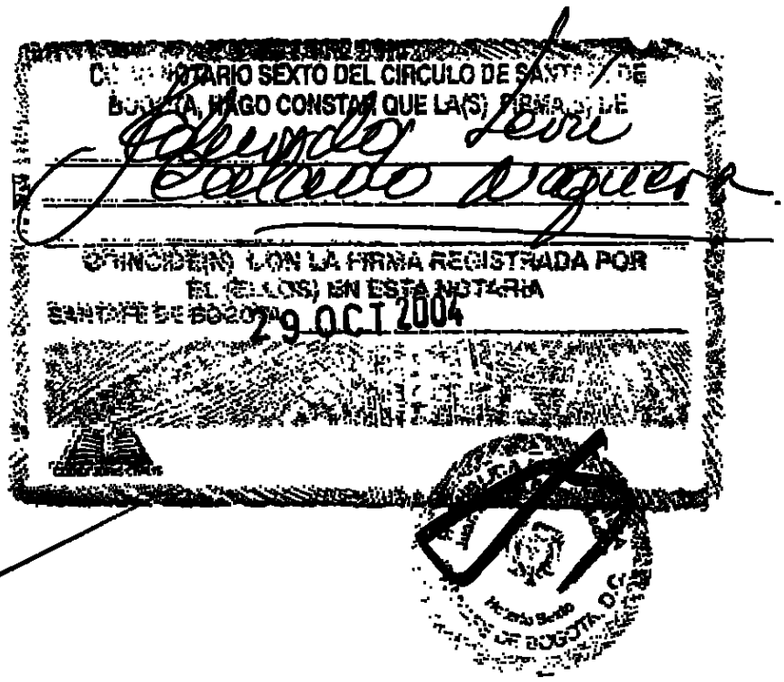
Eduardo Calado N.

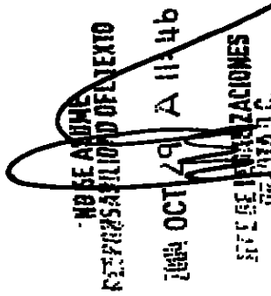
Eduardo Calado Nogueira
TRADUCTOR OFICIAL
[illegible]

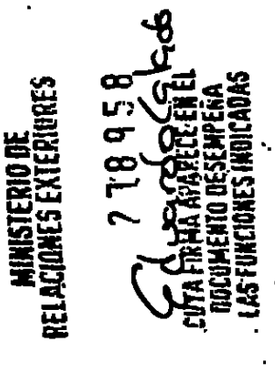
SOMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

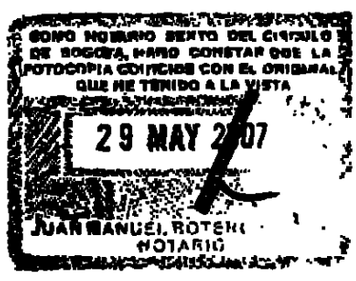
29 MAY 2007

JUAN MANUEL [illegible]
NOTARIO


NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA
COINCIDEN CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (LOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA
29 OCT 2004


NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
29 OCT 04 A 11446
DIRECCION DE LEGALIZACIONES


MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
278958
ESTA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS


COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
29 MAY 2007
JUAN MANUEL ROTEH
NOTARIO

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

PCT

(43) International Publication Date
8 June 2006 (08.06.2006)

(10) International Publication Number
WO 2006/060544 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 10/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2005/043421

(22) International Filing Date:
1 December 2005 (01.12.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/001,272 1 December 2004 (01.12.2004) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS C.V. [NL/NL]; Oostduinlaan 75, The Hague, 2596 JJ (NL).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: PACZKOWSKI, Nicola [DE/US]; 9269 Kempgrove Lane, Loveland, Ohio 45140 (US). WINTER, Andreas [DE/DE]; Anden Brunnengaerten 3, 67271 Neuleiningen (DE). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg (DE).

(74) Agents: CALDERONE, Adrian et al.; DILWORTH & BARRESE, LLP, 333 Earle Ovington Boulevard, Uniondale, New York 11553 (US).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:
— *as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))*
— *as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))*

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METALLOCENE CATALYSTS, THEIR SYNTHESIS AND THEIR USE FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

(57) Abstract: A process for the preparation of a catalyst system includes the steps of combining a support material with a first composition which includes at least one aluminoxane in a first solvent to provide an aluminoxane loaded support; and, contacting the aluminoxane loaded support with a second composition which includes at least one metallocene compound, a second solvent, and a cocatalyst, wherein the cocatalyst includes a second portion of the at least one aluminoxane alone or in combination with an ionic compound and/or a Lewis acid.

Q41-001.5

WO 2006/060544 A1

METALLOCENE CATALYSTS, THEIR SYNTHESIS AND THEIR USE FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

BACKGROUND

1. Field of the Invention

The present invention relates to highly active supported catalyst systems comprising metallocene(s) and cocatalyst(s) such as alumoxane(s), which can advantageously be used in olefin polymerization and to a process for the economical preparation of such catalyst systems, to a process using such catalyst systems for the polymerization and copolymerization of olefins and to polymers which are prepared using such catalyst systems.

2. Background of the Art

Metallocenes may be used as catalyst components for the polymerization and copolymerization of olefins, possibly in combination with one or more cocatalysts. In particular, halogen-containing metallocenes are used as catalyst precursors, which can be converted, for example, by an aluminoxane, to polymerization-active cationic metallocene complexes (EP 0 129 368, EP 0 284 708 or EP 0 302 424).

The synthesis of such metallocenes is well known (US Pat. Nos. 4,752,597; 5,017,714; 5,391,790; 5, 616,747 or EP Patent Nos. 0 320 762; 0 416 815; 0 537 686 and 0 669 340). They may be produced, for example, by reacting cyclopentadienyl metal compounds with halides of transition metals, such as titanium, zirconium, and hafnium.

It is also well known that basic properties of the metallocenes, such as polymerization activity, stereoselectivity, regioselectivity, and maximum achievable polymer molecular weight can be systematically controlled by specific substitution patterns of the ligand sphere. However, to use metallocenes for the stereoselective and regioselective polymerization of olefins, the preparation of the isomerically pure racemic form is absolutely necessary, since the corresponding

meso form produces undesired atactic polymer, like atactic polypropylene. The isomerically pure racemic form is understood to mean a rac:meso ratio of at least 5, and preferably 10.

Such stereoselective and/or regioselective metallocenes for the polymerization of olefins to polyolefins especially for the polymerization of propylene or the copolymerization of propylene with other olefins and which are useful and preferred as metallocenes for the catalyst systems of the present invention, are well known in the literature. As an example, such metallocenes are disclosed in U.S. Pat. Nos. 4,530,914; 4,542,199; 4,769,910; 4,808,561; 4,871,705; 4,931,417; 4,933,403; 4,937,299; 5,017,714; 5,026,798; 5,057,475; 5,120,867; 5,132,381; 5,145,819; 5,155,180; 5,198,401; 5,239,022; 5,243,001; 5,276,208; 5,278,119; 5,296,434; 5,304,614; 5,324,800; 5,328,969; 5,329,033; 5,350,723; 5,374,752; 5,391,790; 5,416,178; 5,436,305; 5,455,366; 5,510,502; 5,532,396; 5,543,373; 5,554,704; 5,576,260; 5,612,428; 5,616,663; 5,629,254; 5,635,437; 5,661,096; 5,672,668; 5,679,812; 5,723,640; 5,739,366; 5,741,868; 5,770,753; 5,786,432; 5,830,821; 5,840,644; 5,840,948; 5,852,142; 5,929,264; 5,932,669; 6,017,841; 6,051,522; 6,051,727; 6,057,408; 6,087,291; 6,100,214; 6,114,479; 6,117,955; 6,124,230; 6,140,432; 6,194,341; 6,218,558; 6,228,795; 6,242,544; 6,245,706; 6,252,097; 6,255,506; 6,255,515; 6,376,407; 6,376,408; 6,376,409; 6,376,410; 6,376,411; 6,376,412; 6,376,413; 6,376,627; 6,380,120; 6,380,121; 6,380,122; 6,380,123; 6,380,124; 6,380,330; 6,380,331; 6,380,334; 6,399,723; 6,444,606; 6,469,114 and US Application Nos. 20010021755; 20030149199 and EP 576 970; EP 611 773, and WO 97/32906; WO 98/014585; WO 98/22486; WO 00/12565; WO 01/48034; WO 03/045964; WO 03/106470.

Processes for preparing polyolefins using soluble, homogeneous catalyst systems comprising a transition metal component of the metallocene type and a cocatalyst component of the type of an aluminoxane are well known. In polymerizations using such soluble, homogeneous catalyst systems, heavy deposits are formed on reactor walls and the stirrer if the polymer is obtained as a solid. These deposits are formed by agglomeration of the polymer particles

whenever metallocene and/or cocatalyst are present in dissolved form in the suspension. The deposits in the reactor systems quickly reach considerable thickness and have a high strength. They prevent heat exchange to the cooling medium and therefore have to be removed regularly. Such homogeneous catalyst systems cannot be used industrially in liquid monomer or in the gas phase.

To avoid deposit formation in the reactor, supported catalyst systems in which the metallocene and/or the aluminum compound serving as cocatalyst is/are fixed on an inorganic support material have been proposed. As an example, in EP-A-0 576 970 or WO 01/48034 metallocenes and corresponding supported catalyst systems are disclosed. Such supported catalyst systems give polymers, in particular polypropylenes, having melting points of up to about 156 °C.

A variety of different processes for preparing supported catalysts are known. As described in WO 94/28034 supported metallocene catalysts can, for example, be obtained by mixing a metallocene and aluminoxane containing solution with the support material and removing the solvent in vacuum. The solution volume of the impregnation solution is thereby greater than the pore volume of the support material.

In another process, the metallocene containing solution is mixed with the support material whereby the solution volume of the impregnation is equal or smaller than the pore volume of the support material (WO 94/14856). The solid catalyst can be isolated as a dry powder by removing the solvent under vacuum.

Other supported metallocene catalyst systems are disclosed in WO 98/01481. Here a metallocene is dissolved in a solvent and precipitated by addition of another solvent in which the metallocene compound is only slightly soluble in the presence of the support material. Thereby, the catalyst is immobilized on the surface and within the pores of the support.

Yet another supported metallocene catalyst can be obtained by impregnation of a support material with an impregnation solution comprising the metallocene component, wherein the impregnation solution flows through the support material (WO 00/05277).

In general, the main deficiency of such supported catalyst systems, developed up to now, is their low productivity under industrially relevant polymerization temperatures of from 50 °C to 100 °C. As a consequence, the industrial usefulness of these catalysts is questionable as long as the commercial competitiveness against the established Ziegler-Natta titanium catalysts is not reached. As the necessary catalyst components like metallocenes and cocatalysts are in general expensive chemicals, improvements of the competitiveness by reducing the catalyst costs are limited and the only other option is to increase the catalyst productivity.

The object of the present invention is to address this main disadvantage of the state of the art catalyst systems and to provide supported catalyst systems with improved polymerization performance under industrially relevant polymerization conditions at temperatures of from 50 °C to 100 °C.

Furthermore, it is an object of the present invention to provide an economical process for preparing supported metallocene catalysts, which is universally applicable e.g. with regard to different metallocene components and which results in catalyst systems with improved catalyst productivities. The resulting supported catalysts should be homogeneously loaded and should lead to good polymer particle morphologies.

Another object of the present invention is to provide supported metallocene catalysts obtained by the above described process and to provide an environmentally friendly and economical process for preparing polyolefins under industrially relevant polymerization conditions using the catalyst systems of this invention.

SUMMARY

A process is provided herein for the preparation of a catalyst system. The process comprises the steps of combining a support material with a first composition which includes at least one aluminoxane in a first solvent to provide an aluminoxane loaded support; and, contacting the aluminoxane loaded support

with a second composition which includes at least one metallocene compound, a second solvent, and a cocatalyst, wherein the cocatalyst includes a second portion of at least one aluminoxane alone or in combination with an ionic compound and/or a Lewis acid.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT(S)

The objects of the invention are achieved by a certain process for preparing a supported catalyst system comprising at least one metallocene, at least one cocatalyst, at least one support and, if desired, at least one metal compound and further one additive component. According to the present invention, the catalyst system is prepared by combining at least one metallocene, at least one cocatalyst, at least one support and if desired at least one metal compound and one further additive component. More specifically, the catalyst system of the present invention is prepared by combining at least one support material with a first portion of an aluminumoxane or a mixture of aluminoxanes in a suitable solvent at elevated temperatures. In a subsequent impregnation step the aluminoxane loaded support material is brought into contact with the metallocene component and a second portion of the aluminoxane or a mixture of aluminoxanes or an ionic compound and/or a Lewis acid.

As metallocene component of the catalyst system of the present invention, use is made of at least one compound of the formula 1 below. The term metallocene component is thereby understood to be an organic transition metal compound as depicted in formula 1 that bears at least one substituted or unsubstituted cyclopentadienly group.

$(R^8)_n(L^1)_m M^1(R^1)_q$

(Formula 1)

where

n is 0 or 1,

m is 1, 2 or 3

q is 1, 2 or 3 and

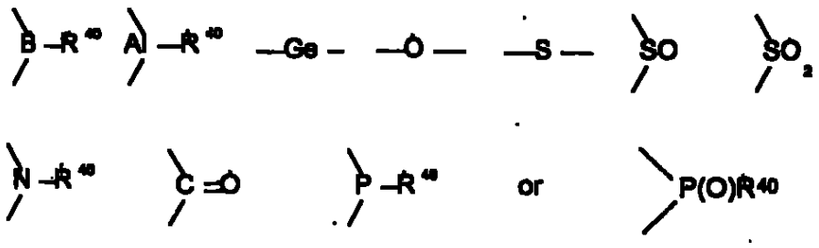
the sum of m and q equals the oxidation state of M^1

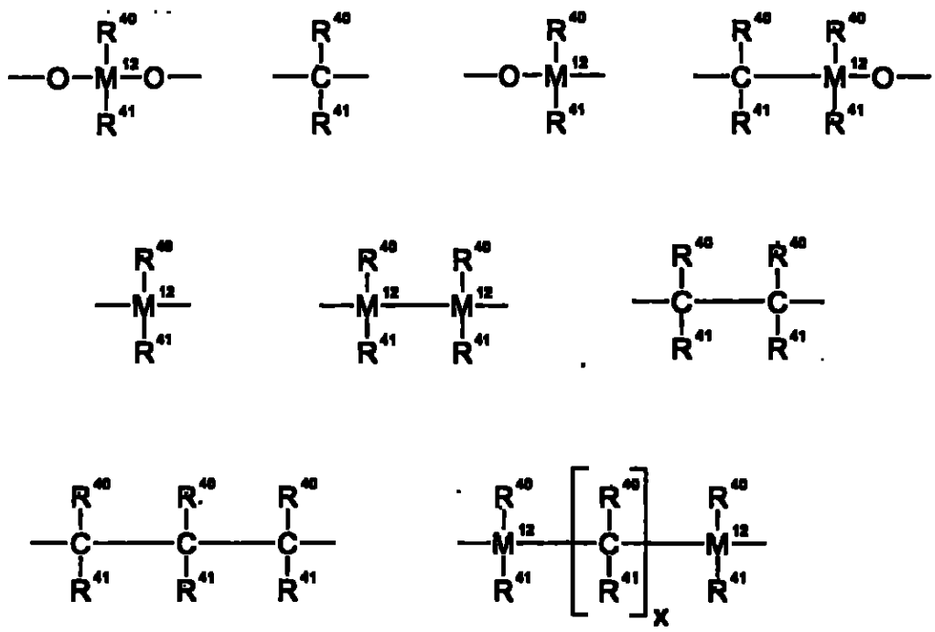
L^1 are identical or different and are each a substituted or unsubstituted mononuclear or polynuclear hydrocarbon radical or (a) hetero atom(s) containing hydrocarbon radical(s), for example substituted or unsubstituted cyclopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, azurenyl, fluorenyl, azapentalenyl, thiapentalenyl or oxapentalenyl, that coordinates to M^1,

R^1 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from about 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms, and two or three R^1 can form one or more ring system(s),

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^9 is a bridging group linking two ligands L^1 wherein R^9 is selected from:





where

R^{40} and R^{41}, even when bearing the same index, can be identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1-C_{40} group such as an alkyl group having from 1 to about 30 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, a fluoroalkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl, alkyl(aryl)silyl or arylsilyl group, or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms. R^{40} and R^{41} together with the atoms connecting them can form one or more cyclic systems or R^{40} and/or R^{41} can contain additional hetero atoms (i.e., non-carbon atoms) like Si, B, Al, O, S, N or P or halogen atoms like Cl or Br,

x is an integer from 1 to 18,

M^{12} is silicon, germanium or tin, and

R^9 may also link two units of the formula 1 to one another,

or R^9 forms a R^9-Z^1 group, with R^9 being linked to one L^1 group and Z^1 being linked to M^1,

where

Z^1 comprises nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur such as –O–, –S–, –NR^{42} or PR^{42}–,

where

R^{42} is a hydrogen atom, a C_1-C_{40} group such as an alkyl group having from 1 to about 30 carbon atoms, a cycloalkyl group of from 3 to 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, a fluoroalkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl, alkyl(aryl)silyl or arylsilyl group, or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms.

As metallocene component of the catalyst system of the present invention, preference is given to use at least one compound of the formula 1a below,

$R^9L^1L^2M^1R^1R^2$

(Formula 1a)

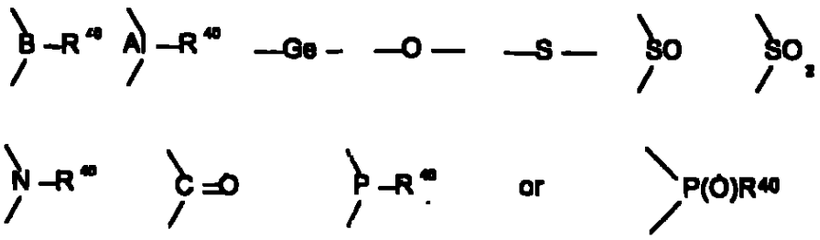
where

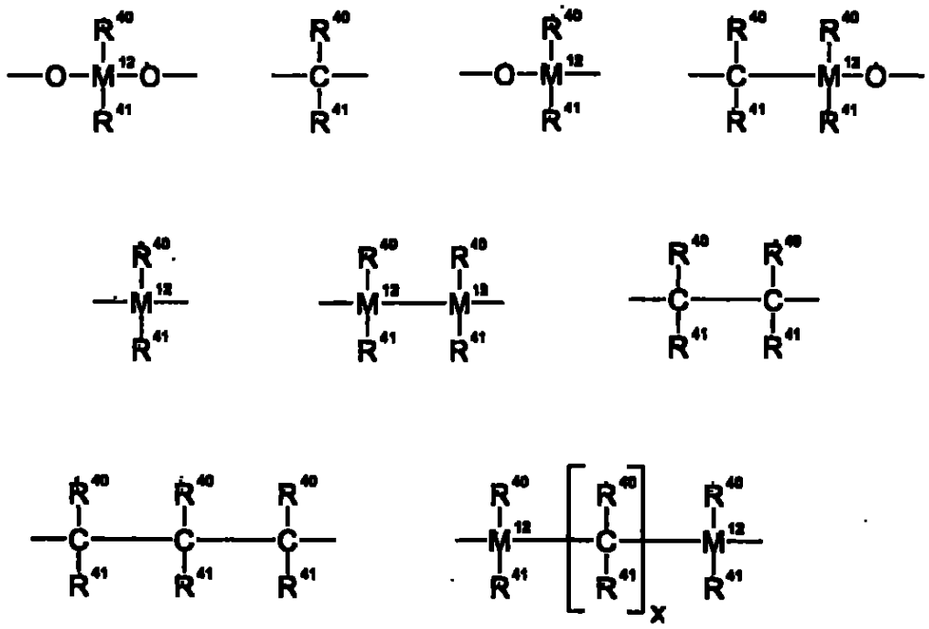
L^1 and L^2 are identical or different and are each a substituted mononuclear or polynuclear hydrocarbon radical or (a) hetero atom(s) containing hydrocarbon radical(s), for example substituted cyclopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, azurenyl, fluorenyl, azapentalenyl, thiapentalenyl or oxapentalenyl, which can form a sandwich structure with the central atom M^1,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from about 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms, and R^1 and R^2 can form one or more ring system(s).

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^9 is a bridge between the ligands L^1 and L^2, wherein R^9 is selected from:





where

R^{40} and R^{41}, even when bearing the same index, can be identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1-C_{40} group such as an alkyl group

having from 1 to M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements, R^2 can form one or more ring system(s), R^9 is a bridge between the ligands L^1 and L^2, wherein R^9 is selected from:about 30 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, a fluoroalkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl, alkyl(aryl)silyl or arylsilyl group,or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms. R^{40} and R^{41} together with the atoms connecting them can form one or more cyclic systems or R^{40} and/or R^{41} can contain additional hetero atoms (i.e., non-carbon atoms) like Si, B, Al, O, S, N or P or halogen atoms like Cl or Br,

x is an integer from 1 to 18,

M^{12} is silicon, germanium or tin, and

R^9 may also link two units of the formula 1a to one another.

In formula 1a it is preferred that

M^1 is zirconium or hafnium,

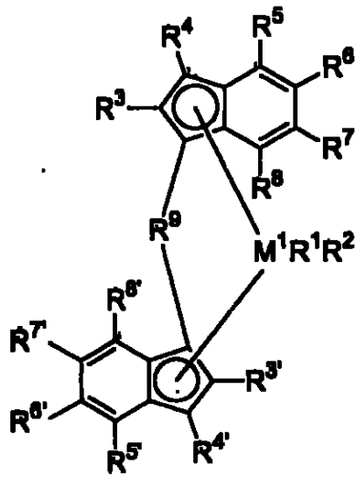
L1 and L2 are identical or different and are each a substituted cyclopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, azurenyl, fluorenyl, azapentalenyl, thiapentalenyl or oxapentalenyl, which can form a sandwich structure with the central atom M^1,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ or $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, a hydrocarbon group of from 1 to about 30 carbon atoms, in particular an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 14 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 14 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl or an arylsilyl group.

In formula 1a it is very particularly preferred that

M^1 is zirconium and L^1 and L^2 are identical or different and are each a substituted indenyl, azurenyl, fluorenyl, azapentalenyl, thiapentalenyl or oxapentalenyl, which can form a sandwich structure with the central atom M^1, and the bridging unit R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, cyclo-pentyl, cyclo-pentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

More preferred, as the metallocene component of the catalyst system of the present invention, use is made of at least one compound of the formula 1b below



(Formula 1b)

where the substituents and indices have the following meanings:

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon

atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, a linear, cyclic or branched hydrocarbon group, for example an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl group or an arylsilyl group, with the proviso that R^3 and $R^{3'}$ are not hydrogen. The groups may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br, and / or two adjacent radicals R^5, R^6 or $R^{5'}$, $R^{6'}$, or R^6, R^7 or $R^{6'}$, $R^{7'}$, or R^7, R^8 or $R^{7'}$, $R^{8'}$ in each case may form a hydrocarbon ring system and the bridging unit R^9 has the meaning set forth above with respect to formula 1a.

The 4,5,6,7-tetrahydroindenyl and the (a) heteroatom(s) containing indenyl analogues corresponding to the compounds 1b are likewise of importance.

In formula 1b it is preferred that

M^1 is zirconium or hafnium,

R^1 and R^2 are identical or different and are an alkyl group of from1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms or a halogen atom, or R^1 and R^2 together may form one or more ring system(s),

R^3 and $R^{3'}$, are identical or different and are each a linear, cyclic or branched hydrocarbon group which may be halogenated, for example an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms,

R^4, R^5 R^6, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkylsilyl or arylsilyl

group, a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, or an aryl group of from 6 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br, and / or the two adjacent radicals R^5, R^6 and $R^{5'}$, $R^{6'}$ may form a hydrocarbon ring system,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ or $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1-C_{30}-hydrocarbon group, in particular an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 14 carbon atoms or an alkylaryl group of from 7 to about 14 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl or an arylsilyl group.

The 4,5,6,7-tetrahydroindenyl and the (a) heteroatom(s) containing indenyl analogues corresponding to the compounds 1b are likewise of importance.

In formula 1b it is very particularly preferred that

M^1 is zirconium,

R^1 and R^2 are identical or different and are methyl, chlorine or phenolate,

R^3 and $R^{3'}$, are identical or different and are each a linear, cyclic or branched hydrocarbon group which may be halogenated, for example an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms,

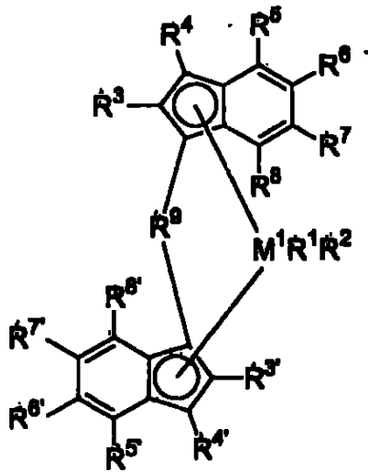
R^4 and also $R^{4'}$ are hydrogen,

R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, or an aryl group of from 6 to about 10 carbon atoms and / or the two adjacent radicals R^5, R^6 and $R^{5'}$, $R^{6'}$ respectively together may form a ring system,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl,

undecyl, dodecyl, cyclopentyl, cyclopentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

Most preferred for the production of polypropylenes with high melting points for applications, where a high stiffness is required, as the metallocene component of the catalyst system of the present invention, use is made of at least one compound of the formula 1c below



(Formula 1c)

where the substituents and indices have the following meanings:

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms, and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, a linear, cyclic or branched hydrocarbon group, for example an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arenyl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl or arylsilyl group, with the proviso that R^3 and $R^{3'}$ are not hydrogen and that R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms. The hydrocarbon groups may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

and

the bridging unit R^9 has the meaning set forth above with respect to formula 1a.

The 4,5,6,7-tetrahydroindenyl and the (a) heteroatom(s) containing indenyl analogues corresponding to the compounds 1c are likewise of importance.

In formula 1c it is preferred that

M^1 is zirconium or hafnium,

R^1 and R^2 are identical or different and are an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, or a halogen atom, and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3 and $R^{3'}$, are identical or different and are each a linear, cyclic or branched group which may be halogenated, for example an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms,

R^4, R^6, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R\,R^{41}C=$ or $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1 -C_{30} -hydrocarbon group, in particular an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 14 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 14 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl or an arylsilyl group.

The 4,5,6,7-tetrahydroindenyl and the (a) heteroatom(s) containing indenyl analogues corresponding to the compounds 1c are likewise of importance.

In formula 1c it is very particularly preferred that

M^1 is zirconium,

R^1 and R^2 are identical and are methyl, chlorine, or phenolate,

R^3 and $R^{3'}$ are identical or different and are each a linear, cyclic or branched methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl or hexyl,

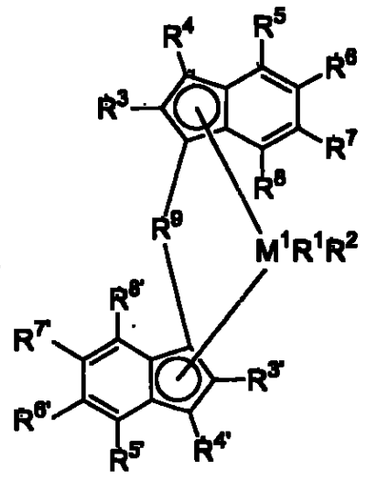
R^4 and also $R^{4'}$ are hydrogen,

R^6, R^7, R^8 and also $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are phenyl, naphthyl, para-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, para-(C_1-C_{10}-fluoroalkyl)phenyl, meta-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta, meta'-(C_1-C_{10}-alkyl)$_2$phenyl or meta, meta'-(C_1-C_{10}-fluoroalkyl)$_2$phenyl,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, cyclopentyl, cyclopentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

Most preferred for the production of high molecular weight random copolymers or of copolymer rubber, for the production of impact copolymers comprising high molecular weight copolymers or for the production of polypropylenes with melting points higher than 155 °C for applications, where a high stiffness is required, as the metallocene component of the catalyst system of the present invention use is made of at least one compound of the formula 1d below,



(Formula 1d)

where the substituents and indices have the following meanings:

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to 20 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, or an aryl group of from 6 to about 14

carbon atoms, or R^1 and R^2 together may form one or more ring system(s),

R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, a linear, cyclic or branched hydrocarbon group, for example an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl or arylsilyl group, with the proviso that R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms. The hydrocarbon groups may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

R^3 is a hydrocarbon group, not cyclic or branched in the α-position, for example an alkyl group of from 1 to 20 carbon atoms, an aryl substituted alkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, or an aryl substituted alkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms. The hydrocarbon groups may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

$R^{3'}$ is a cyclic or branched hydrocarbon group in the α-position or a branched hydrocarbon group in the β-position, for example an alkyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an alkenyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms. The hydrocarbon groups may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

and

the bridging unit R^9 has the meaning mentioned above with respect to formula 1a.

In formula 1d it is preferred that

M^1 is zirconium or hafnium,

R^1 and R^2 are identical or different and are an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms or a halogen atom, and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3 is a linear alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to 10 carbon atoms, which can be halogenated,

$R^{3'}$ is cyclic or branched in the α-position or branched in the ß-position and selected from an alkyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an alkenyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 20 carbon atoms, or a trimethylsilyl group,

R^4, R^6, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, like phenyl, naphthyl, para-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta, meta'-(C_1-C_{10}-alkyl)$_2$phenyl,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ or -($R^{40}R^{41}C$-$CR^{40}R^{41}$)-, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1-C_{30} group, in particular an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to 14 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to 14 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl or an arylsilyl group.

The 4,5,6,7-tetrahydroindenyl and the (a) heteroatom(s) containing indenyl analogues corresponding to the compounds 1d are likewise of importance.

In formula 1d, it is very particularly preferred that

M^1 is zirconium,

R^1 and R^2 are identical and are methyl, chlorine, or phenolate,

R^3 is methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl or n-hexyl,

$R^{3'}$ is iso-propyl, iso-butyl, n-butyl, sec-butyl, cyclobutyl, 1-methyl-butyl, 1-ethyl-butyl, 1-methyl-pentyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclopent-2-enyl, cyclopent-3-enyl, cyclohex-2-enyl, cyclohex-3-enyl, para-methyl-cyclohexyl or trimethylsilyl,

R^4 and also $R^{4'}$ are hydrogen, and

R^6, R^7, R^8 and also $R^{8'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms like Si, B, Al, O, S, N or P, and / or may contain halogen atoms like F, Cl or Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are phenyl, p-isopropyl-phenyl, p-tert.-butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-cyclohexyl, p-trimethylsilyl-phenyl, p-adamantyl-phenyl, p-(trisfluor)trimethyl-phenyl or m,m'-dimethyl-phenyl,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, cyclo-pentyl, cyclo-pentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

Non-limiting examples for the particularly preferred metallocene compounds of the present invention are the following compounds of formulas 1a - 1d:

A-(2-isopropyl-4-(p-isopropyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,7-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-6-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,6-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-cyclohexyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-trimethylsilyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-adamantyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)-zirconiumdichloride;

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,7-dimethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,5,6,7-tetramethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-6-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,6-dimethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)(2,7-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-6-methyl-4-phenyl-indenyl)(2,6-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(4-naphthyl)-indenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(4-naphthyl)-indenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(4-naphthyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-benzo-indenyl)zirconiumdichloride
A-bis(2-methyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4- acenaphth-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2,4-dimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-isopropyl-4-(tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titaniumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-isopropyl-4-(4′-pentyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titaniumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-pentyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-n-propyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumbis(dimethylamine),
A-bis(2-ethyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdibenzyl,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-(2-methyl-5-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-isopropyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-isopropyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4'-isopropyl-phenyl)-indenyl)--zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-n-pentyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-pentyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-pentyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-adamantyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-adamantyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-adamantyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4'-adamantyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl) zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-azapentalene)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-oxapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-oxapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-azapentalene)zirconiumdichloride,

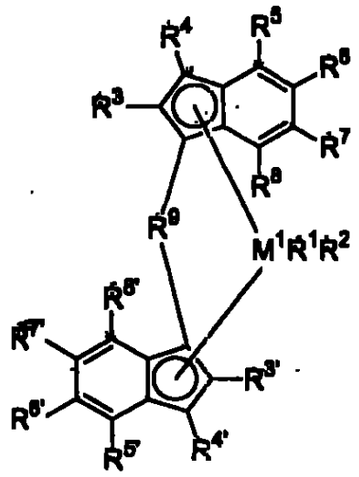
A-bis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene) zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-thiapentalene)zirconiumdichloride.

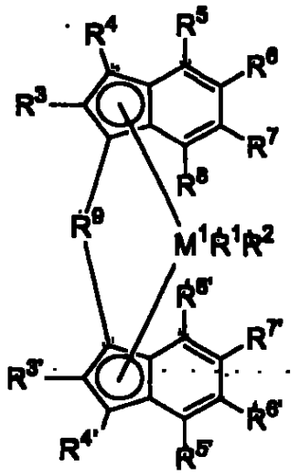
A is Dimethylsilanediyl, Diethylsilanediyl, Dipropylsilanediyl, Dibutylsilanediyl, Dipentylsilanediyl, Diphenylsilanediyl, Dihexylsilanediyl, Diheptylsilanediyl, Dioctylsilanediyl, Dinonanylsilanediyl, Didecanylsilanediyl, Diundecanylsilanediyl, Didodecanylsilanediyl, Dimethylgermanediyl, Diethylgermanediyl, Dipropylgermanediyl, Dibutylgermanediyl, Dipentylgermanediyl, Diphenylgermanediyl, Dihexylgermanediyl, Diheptylgermanediyl, Dioctylgermanediyl, Dinonanylgermanediyl, Didecanylgermanediyl, Diundecanylgermanediyl or Didodecanylgermanediyl, Hexyl(methyl)germanediyl,Ethyl(methyl)germanediyl, Phenyl(methyl)germanediyl, Ethyl(methyl)silanediyl, Propyl(methyl)silanediyl, 3,3,3-trifluoropropyl(methyl)silanediyl, Propyl(ethyl)silanediyl, Phenyl(methyl)silanediyl, Butyl(methyl)silanediyl, Butyl(ethyl)silanediyl, Butyl(propyl)silanediyl, Pentyl(methyl)silanediyl, Pentyl(ethyl)silanediyl, Pentyl(propyl)silanediyl, Pentyl(butyl)silanediyl, Hexyl(methyl)silanediyl, Hexyl(ethyl)silanediyl or Hexyl(propyl)silanediyl, Hexyl(butyl)silanediyl or Hexyl(pentyl)silanediyl, such that the list of bridge elements A is to be understood in such a way that the naming of the substituents on the bridge atom is meant also to include all structural isomers

as though they were explicitly named. For example, dibutylsilanediyl simultaneously includes di(*n*-butyl)silanediyl, di(*sec*-butyl)silanediyl, di(*tert*-butyl)silanediyl, or mixtures of these structural isomers. Similarly, the naming of dipentylsilanediyl also includes, for example, di(cyclopentyl)silanediyl or the naming of hexyl(methyl)silanediyl also includes, for example, cyclohexyl(methyl)silanediyl.

Instead of the preferred pure chiral bridged racemic or pseudoracemic metallocene compounds of formulas 1a to 1d, mixtures of the metallocenes of formulas 1a to 1d and the corresponding meso or pseudomeso metallocenes may be used in the catalyst preparation. However, the isomerically pure racemic form is especially preferred for the use of metallocenes in the polymerization of olefins to isotactic polyolefins, since the corresponding meso form may produce undesired atactic polypropylene (PP). The isomerically pure racemic form is understood to mean a rac:meso ratio of at least 5:1, preferably 10:1 and most preferred 20:1.



rac/pseudoracemic isomer



meso/pseudomeso isomer

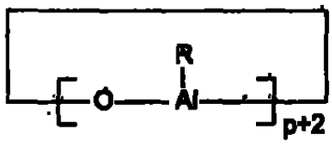
As already outlined, the present invention relates to a catalyst system comprising at least one compound of formulas 1 - 1d, at least one support and at least one cocatalyst.

A suitable cocatalyst component which is present according to the present invention in the catalyst system comprises at least one compound of the type of an aluminoxane.

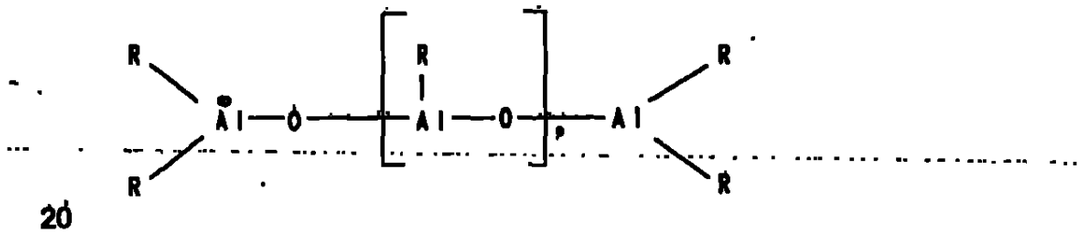
Aluminoxanes are oligomeric or polymeric aluminum oxy compounds, which may exist in the form of linear, cyclic, caged or polymeric structures. Although the exact structure(s) of aluminoxanes is still unknown, it is well accepted that alkylaluminoxanes have the general formula 2.

$(R\text{-}Al\text{-}O)_p$ (Formula 2).

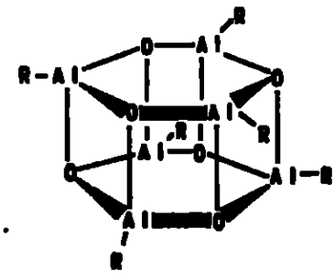
Examples for cyclic, linear or cage structures of aluminoxanes are depicted in the formulas 3, 4 and 5:



(Formula 3)



(Formula 4)



(Formula 5)

The radicals R in the formulas (2), (3), (4) and (5) can be identical or different and are each a hydrocarbon group such as an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 18 carbon atoms, benzyl or hydrogen and p is an integer ranging from 2 to about 50, preferably at least about 4.

Preferably, the radicals R are identical and are methyl, ethyl, isobutyl, n-butyl, phenyl or benzyl, particularly preferably methyl.

If the radicals R are different, they are preferably methyl and hydrogen, methyl and isobutyl or methyl and n-butyl, with hydrogen, isobutyl or n-butyl preferably being present in a proportion of from 0.01 to 40% (number of radicals R).

The aluminoxane can be prepared in various ways by known methods. One of the methods comprises the reaction of an aluminum-hydrocarbon compound and/or a hydridoaluminum-hydrocarbon compound with water, which may be gaseous, solid, liquid or bound as water of crystallization, in an inert solvent such as toluene. To prepare an aluminoxane having different alkyl groups R, two different trialkylaluminums (AlR_3 + AlR'_3) corresponding to the desired composition and reactivity are reacted with water, cf. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 and EP-A-0 302 424.

Regardless of the method of preparation, all aluminoxane solutions have in

common a variable content of unreacted aluminum starting compound which is present in free form or as an adduct.

Furthermore, instead of the aluminoxane compounds of the formulas 2, 3, 4 or 5, it is also possible to use modified aluminoxanes in which the hydrocarbon radicals or hydrogen atoms have been partly replaced by alkoxy, aryloxy, siloxy or amide radicals.

The amounts of aluminoxane and metallocene used in the preparation of the supported catalyst system can be varied within a certain range. However, it has been found to be advantageous to use the metallocene compound(s) of formulas 1 - 1d and the aluminoxane compound(s) in such amounts that the atomic ratio of aluminum from the aluminoxane compounds to the transition metal from the metallocene compound is in the range from 10:1 to 1000:1, preferably from 20:1 to 500:1 and in particular in the range from 30:1 to 400:1. In the case of methylaluminoxane, preference is given to using ≥ 30% strength toluene solutions, but the use of 10% strength solutions is also possible.

In accordance with the present invention, it is also possible to use mixtures comprising aluminoxanes and an ionic compound, and/or a Lewis acid.

The catalyst system of the present invention can further comprise, as additional component, a metal compound of the formula 6,

$$M^5(R^{22})_r(R^{23})_s(R^{24})_t \qquad \text{(Formula 6)}$$

wherein

M^5 is an alkali, an alkali earth metal or a metal of Group 13 of the Periodic Table of the Elements,

R^{22} is a hydrogen atom, alkyl of from 1 to about 10 carbon atoms, aryl of from 6 to about 15 carbon atoms, or alkylaryl or arylalkyl each having from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl part and from 6 to 20 carbon atoms in the aryl part,

R^{23} and R^{24} are each a hydrogen atom, a halogen atom, alkyl of from 1 to about 10 carbon atoms, C_6-C_{15}-aryl of from about 6 to about 15 carbon atoms, or alkylaryl, arylalkyl or alkoxy, each having from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl part and from 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical,

r is an integer from 1 to 3 and s and t are integers from 0 to 2, where the sum r+s+t corresponds to the valence of M^5,

where this component is not identical with the above mentioned cocatalyst compounds. It is also possible to use mixtures of various metal compounds of the formula 6.

Among the metal compounds of the formula 6 preference is given to those in which M^5 is lithium, magnesium or aluminum and R^{23} and R^{24} are each alkyl of from 1 to about 10 carbon atoms. Particularly preferred metal compounds of the formula 6 are n-butyllithium, n-butyl-n-octyl-magnesium, n-butyl-n-heptylmagnesium, tri-n-hexylaluminum, triisobutylaluminum, diisobutylaluminum hydride, triethylaluminum, trimethylaluminum or mixtures thereof.

If a metal compound of the formula 6 is used, it is preferably present in the catalyst system in such an amount that the molar ratio of M^5 to the transition metal from the metallocene compound of formulas 1 - 1d is from 800:1 to 1:1, in particular from 200:1 to 2:1.

As Lewis acid, preference is given to using compounds of the formula 7

$$M^2X^1X^2X^3 \quad \text{(Formula 7)}$$

where M^2 is an element of Group 13 of the Periodic Table of Elements, in particular B, Al or Ga, preferably B or Al,

X^1, X^2 and X^3 are the same or different and each are a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to about 20 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 15 carbon atoms, alkylaryl, arylalkyl, haloalkyl or haloaryl each having from 1 to 10 carbon atoms in the alkyl radical and from 6-20 carbon atoms in the aryl radical or

fluorine, chlorine, bromine or iodine. Preferred examples for X^1, X^2 and X^3 are methyl, propyl, isopropyl, isobutyl or trifluoromethyl, unsaturated groups such as aryl or haloaryl like phenyl, tolyl, benzyl groups, p-fluorophenyl, 3,5-difluorophenyl, pentachlorophenyl, pentafluorophenyl, 3,4,5-trifluorophenyl and 3,5-di(trifluoromethyl)phenyl.

Preferred Lewis acids are trimethylaluminium, triethylaluminum, triisobutylaluminum, tributylaluminum, trifluoroborane, triphenylborane, tris(4-fluorophenyl)borane, tris(3,5-difluorophenyl)borane, tris(4-fluoromethylphenyl)borane, tris(2,4,6-trifluorophenyl)borane, tris(penta-fluorophenyl)borane, tris(tolyl)borane, tris(3,5-dimethyl-phenyl)borane, tris(3,5-difluorophenyl)borane and/or tris (3,4,5-trifluorophenyl)borane.

Particular preference is given to tris(pentafluorophenyl)borane.

As ionic cocatalysts, preference is given to using compounds which contain a non-coordinating anion such as tetrakis(pentafluorophenyl)borate, tetraphenylborate, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$ or ClO_4^-. Suitable counterions are either Lewis acid or Broenstedt acid cation.

As Broensted acids, particular preference is given to protonated amine or aniline derivatives such as methylammonium, anilinium, dimethylammonium, diethylammonium, N-methylanilinium, diphenylammonium, N,N-dimethylanilinium, trimethylammonium, triethylammonium, tri-n-butylammonium, methyldiphenylammonium, pyridinium, p-bromo-N,N-dimethylanilinium or p-nitro-N,N-dimethylanilinium,

Suitable Lewis-acid cations are cations of the formula 8

$$[(Y^{a+})Q_1Q_2...Q_z]^{d+} \quad \text{(Formula 8)}$$

where Y is an element of Groups 1 to 16 of the Periodic Table of the Elements,

Q_1 to Q_z are singly negatively charged groups such as C_1-C_{28}-alkyl, C_6-C_{15}-aryl, alkylaryl, arylalkyl, haloalkyl, haloaryl each having from 6 to 20 carbon atoms in the aryl radical and from 1 to 28 carbon atoms in the alkyl radical, cycloalkyl groups of from 3 to about 10 carbon atoms, which may in turn bear alkyl groups of from 1 to about 10 carbon atoms as substituents, halogen, alkoxy groups of from

1 to 28 carbon atoms, aryloxy groups of from 6 to 15 carbon atoms, silyl or mercaptyl groups.

a is an integer from 1-6,

z is an integer from 0 to 5 and

d corresponds to the difference a-z, but d is larger than or equal to 1

Particulary suitable cations are carbonium cations such as triphenylcarbenium, oxonium cations, sulfonium cations such as tetrahydrothiophenium, phosphonium cations such as triethylphosphonium, triphenylphosphonium and diphenylphosphonium, and also cationic transition metal complexes such as the silver cation and the 1,1'-dimethylferrocenium cation.

Preferred ionic compounds which can be used according to the present invention include:

triethylammoniumtetra(phenyl)borate,

tributylammoniumtetra(phenyl)borate,

trimethylammoniumtetra(tolyl)borate,

tributylammoniumtetra(tolyl)borate,

tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borate,

tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl) aluminate,

tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borate,

tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borate,

tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borate,

N,N-dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,

N,N-dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate

N,N-dimethylaniliniumtetra(phenyl)borate,

N,N-diethylaniliniumtetra(phenyl)borate,

N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,

N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminate,

di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,

di(cyclohexyl)ammoniumtetrakist(pentafluorophenyl)borate,

triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borate,

triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borate,
diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borate,
tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borate,
tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borate,
triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminate,
triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminate,
ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate and/or
ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminate.

Preference is given to triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate, N,N-dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate or N,N-dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate.

It is also possible to use mixtures of all of the above and below mentioned cation-forming compounds. Preferred mixtures comprise aluminoxanes and an ionic compound, and/or a Lewis acid.

The amount of Lewis acids or ionic compounds having Lewis-acid or Broensted-acid cations is preferably from 0.1 to 20 equivalents, preferably from 1 to 10 equivalents, based on the metallocene compound of the formulas 1 - 1d.

The support component of the catalyst system of the present invention can be any organic or inorganic inert solid or a mixture of such solids, in particulate porous solids such as hydrotalcites, talc, inorganic oxides and finely divided polymer powders.

Suitable inorganic oxides, which are preferably employed include from the Periodic Table of Elements Groups 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 and 16 metal oxides such as silicon dioxide, aluminum oxide, aluminosilicates, zeolites, MgO, ZrO_2, TiO_2 or B_2O_3, CaO, ZnO, ThO_2, Na_2O, K_2O, LiO_2 or mixed oxides like Al/Si oxides, Mg/Al oxides or Al/Mg/Si oxides. Other suitable inorganic support materials are Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, $MgCl_2$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$.

Suitable polymer powders are homopolymers, copolymers, crosslinked polymers or polymer blends. Examples of such polymers are polyethylene,

polypropylene, polybutene, polystyrene, divinylbenzene-crosslinked polystyrene, polyvinyl chloride, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, polyamide, polymethacrylate, polycarbonate, polyester, polyacetal or polyvinyl alcohol.

The preferred support materials have a specific surface area in the range from 10 to 1000 m^2/g, a pore volume in the range from 0.1 to 5 cm^3/g and a mean particle size of from 1 to 500 µm. Preference is given to supports having a specific surface area in the range from 50 to 500 m^2/g, a pore volume in the range from 0.5 to 3.5 cm^3/g and a mean particle size in the range from 5 to 250 µm. Particular preference is given to supports having a specific surface area in the range from 200 to 400 m^2/g, a pore volume in the range from 0.8 to 3.0 cm^3/g and a mean particle size of from 10 to 100 µm.

The support materials can be thermally and/or chemically be pretreated in order to adjust certain properties of the carrier such as the water and/or the hydroxyl group content.

If the support material has a low moisture content or residual solvent content, dehydration or drying before use can be omitted. If this is not the case, as when using silica gel as support material, dehydration or drying is advisable. Thermal dehydration or drying of the support material can be carried out under reduced pressure with or without simultaneous inert gas blanketing (nitrogen). The drying temperature is in the range from 80 °C to 1000 °C, preferably from 150 °C to 800 °C and most preferred from 150 °C to 400 °C. The duration of the drying process can be from 1 to 24 hours. But shorter or longer drying periods are also possible.

In a preferred embodiment of the present invention, support materials with a weight loss on dryness (LOD) of 0.5 wt.% or less, and even more preferred with a LOD of 0.3 wt% or less are used. Higher amounts of physically adsorbed water up to 1 wt% are possible, but result in reduced catalyst activities. The loss on ignition (LOI) of the support material is preferably 1 wt% or greater or even more preferred between 1.5 and 3.5 wt%. The weight loss on dryness (LOD) is thereby defined as

the weight loss between room temperature and 300°C and the weight loss on ignition (LOI) as the weight loss between 300°C and 1000°C.

In addition or alternatively, dehydration or drying of the support material can also be carried out by chemical means, by reacting the adsorbed water and/or the surface hydroxyl groups with suitable passivating agents. Reaction with the passivating reagent can convert the hydroxyl groups completely or partially into a form, which does not show any adverse interaction with the catalytically active centers. Suitable passivating agents are silicon halides, silanes or amines, eg. silicon tetrachloride, chlorotrimethylsilane, dichlorodialkylsilanes, dimethylaminotrichlorosilane, N,N-dimethylanilin or N,N-dimethylbenzylamine or organometallic compounds of aluminum, boron and magnesium, eg.; aluminoxanes, trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, diisobutylaluminum hydride, triethylborane or dibutylmagnesium.

As outlined above, organic support materials such as finely divided polymer powders, can also be used and should, before use, likewise be freed from any adhering moisture, solvent residues or other impurities by means of appropriate purification and drying operations.

Preference is given to using silica gels having the defined parameters as support materials. Spray dried silica grades, which inherently exhibit meso and macro pores, cavities and channels are preferred over granular silica grades.

The present invention relates to a process for the preparation of supported metallocenes, which comprises as a first step contacting at least one support material with a first portion of at least one co-catalyst in a suitable solvent. In a second step (impregnation step), the co-catalyst loaded support is impregnated with a suspension or solution, which comprises at least one metallocene and a second portion of at least one co-catalyst in a suitable solvent. The preferred co-catalyst is an aluminoxane or a mixture of aluminoxanes. However, it is also possible to use mixtures comprising aluminoxanes and an ionic compound and/or a Lewis acid.

More specifically, the catalyst system of the present invention is prepared by contacting at least one support material with a first portion of an aluminoxane or a mixture of aluminoxanes in a suitable solvent at elevated temperatures. In a subsequent impregnation step the aluminoxane loaded support material is brought into contact with a suspension or solution of at least one of the above-described metallocene components of formulas 1 - 1d and a second portion of the aluminoxane or a mixture of aluminoxanes or an ionic compound and/or a Lewis acid in a suitable solvent as defined below. The thus obtained supported catalysts are homogeneously loaded, show high catalyst activities and result in good polymer particle morphologies.

In accordance with the present invention, the reaction of the support material with the first portion of an aluminumoxane or a mixture of aluminoxanes is carried out by mixing, under the exclusion of air and moisture, a suspension of the support material in a suitable solvent with the first portion of an aluminumoxane or a mixture of aluminoxanes dissolved in a suitable solvent like aliphatic or aromatic hydrocarbons such as pentane, hexane, isohexane, heptane, toluene or xylene. The reaction is carried out at temperatures from 30 °C to 200 °C, preferably from 50 °C to 160 °C, particulary preferred from 80 °C to 140 °C. The duration of the reaction is from 30 minutes to 20 hours, preferably from 1 to 6 hours. Subsequently the aluminoxane loaded support material is isolated by filtration or by sedimentation of the solid and decantation of the solvent under inert conditions, and optinally washed one or more times with suitable inert solvents as described above. The aluminoxane loaded support material is subsequently dried in a stream of inert gas or under reduced pressure or is dispersed in a suitable solvent.

In the process for the preparation of supported metallocenes in accordance with the present invention preference is given to react the support material with a first portion of an aluminumoxane or of a mixture of aluminoxanes by suspending the support material, preferably a thermally pretreated silica, in a suitable solvent such as toluene and bringing the suspension into contact with a solution of a mixture of aluminoxanes or an aluminoxane, preferably methylalumhinoxane, in a

suitable solvent, at temperatures of 10 to 30 °C. Once the aluminoxane addition is complete, the reaction mixture can be kept from 0 to 12 hours, preferably from 0.15 to 2 hours at 20 °C before heated to elevated temperatures. In a subsequent step the support/aluminoxane mixture is heated to temperatures from 30 °C to 200 °C, preferably from 50 °C to 160 °C, and most preferred to temperatures from 80 °C to 140 °C. The duration of the reaction at these elevated temperatures is from 30 minutes to 20 hours, preferably from 1 to 6 hours.

In accordance with the present invention only part of the mixture of aluminoxanes or of the aluminoxane, preferably methylaluminoxane, is added in the first step of the catalyst preparation procedure. The employed amount can vary to a certain extent, however, it has been found to be advantageous to treat the support material with at least 5 mmole, preferably 7 mmole, most preferably 10 mmole of the aluminoxane or of the mixture of aluminoxanes per g support material.

The suspension or solution used in the impregnation step is generally prepared by suspending or dissolving at least one of the metallocene components of formulas 1 - 1d, the second portion of an aluminumoxane or of a mixture of aluminoxanes or an ionic compound and/or a Lewis acid and if desired other additives, as defined below, in a suitable solvent.

Suitable solvents are hydrocarbons and hydrocarbon mixtures, which are liquid at the selected reaction temperature and in which the individual components preferably dissolve. The solubility of the individual components is, however, not a prerequisite as long as it is ensured that once the impregnation process is completed, no further undissolved components are present in the solvent selected. Preferred solvents are alkanes such as pentane, isopentane, hexane, isohexane, heptane, octane and nonane, cycloalkanes such as cyclopentane and cyclohexane and aromatics such as benzene, toluene, ethylbenzene and diethylbenzene. Very particular preference is given to toluene, heptane and ethylbenzene.

The preparation of the impregnation suspension or solution used for the

impregnation step is carried out at temperatures between from 0 °C to 100 °C, preferably from 20 °C to 30 °C. Higher and lower temperatures are possible. At least one of the metallocenes of formulas 1 – 1d in the form of a solid is dissolved in a solution of the co-catalyst such as an aluminoxane or a mixture of aluminoxanes or an ionic compound and/or a Lewis acid in a suitable solvent. It is also possible to dissolve the metallocene separately in a suitable solvent and subsequently to combine this solution with the co-catalyst solution. Preference is given to using toluene. If desired, the resultant suspension or solution can be preactivated. The preactivation time is from 1 minute to 200 hours. The preactivation can take place at temperatures from 10 to 100 °C preferably from 20 to 30 °C. In individual cases, the use of higher temperatures can reduce the required preactivation time and give an additional increase in catalyst activity. Elevated temperatures in this case refer to a range from 30°C to 100 °C.

In the impregnation step of the present invention the cocatalyst loaded support material is brought into contact with the impregnation suspension or solution which comprises at least one of the above-described metallocene components of formulas 1 - 1d in a suitable solvent as defined above and a suitable co-catalyst such as an aluminoxane or a mixture of aluminoxanes or an ionic compound and/or a Lewis acid. The amount of co-catalyst employed in this step can vary to a certain extent. However, it has been found to be advantageous to use at least 0.5 mmole co-catalyst per g support material and preferably at least 1.0 mmole co-catalyst per g support material.

The total amount of co-catalyst such as an aluminoxane or mixtures of aluminoxanes employed in the catalyst preparation procedure of the present invention depends on the nature of the metallocene compound and on the physical properties of the support and is typically between 6 mmole and 24 mmole aluminoxane per g support material. Preference is given to use between 8 and 20 mmole aluminoxane per g support and particular preference is given to use between 11 mmole and 18 mmole aluminoxane per g support. Metallocene loadings may vary, depending on the type and performance features of the

respective metallocene compound but are preferably between 0.1 and 1.7 mol% of employed aluminoxane per g support material.

The impregnation process itself can be carried out in various ways. In general, the impregnation suspension or solution as described above is combined with the cocatalyst loaded support material, which is in the form of a dry powder or as a suspension in one of the solvents mentioned above. Usually, the cocatalyt loaded support material is used as a dry powder or used as obtained after separation from the suspension medium. The impregnation suspension or solution can be either added to the cocatalyst loaded support material, or else the cocatalyst loaded support material can be introduced into the initially charged impregnation suspension or solution. The volume of the impregnation suspension or solution can exceed 100% of the total pore volume of the support material used or else be up to 100% of the total pore volume.

The temperature at which the impregnation suspension or solution is brought into contact with the co-catalyst loaded support material can vary within the range from 10 °C to 100 °C. The time for which the impregnation suspension or solution is brought into contact with the co-catalyst loaded support material and for which they are allowed to react with each other is between 1 minute and 24 hours, preferably between 5 minutes and 6 hours.

In a preferred embodiment of the present invention, the impregnation process is carried out by having the impregnation suspension or solution flow through the co-catalyst loaded support material in a direct manner. Usually this procedure is carried out in a column-shaped or cylindrical or tubular or conical reaction vessel with inlet and outlet devices, which is filled with the co-catalyst loaded support material. The impregnation process can be performed in three different variants as described in US 6,589,905 and WO00/05277 respectively, both of which are herein incorporated by reference.

In another preferred embodiment, the catalyst systems of the present invention are formed by an incipient wetness impregnation technique, where the volume of the impregnation suspension or solution or the total liquid volume used

in the impregnation step, respectively, does not exceed 250% of the total pore volume of the support material.

According to the present invention particular preference is given to use at least 10 mmole of the aluminoxan or of the mixture of aluminoxanes per g support material in the first step of the catalyst preparation procedure and to carry out the impregnation step by passing the impregnation suspension or solution through the co-catalyst loaded support material in a direct flow.

In one embodiment of the present invention the resulting supported metallocene catalyst system is optionally washed and then dried to ensure that the solvent is completely or mostly removed from the pores of the support material. The supported catalyst is obtained as a free-flowing powder. In another embodiment of this invention the supported catalyst is recovered and optionally washed with an aromatic hydrocarbon and/or paraffinic hydrocarbon solvent. The isolated catalyst is then dispersed in a non-reactive suspension media such as a paraffinic hydrocarbon solvent, a mineral oil or a wax.

While the solvent is completely or mostly removed from the supported catalyst system, the mixture can be stirred and, if desired, also heated. Preferably, both the visible portion of the solvent and the portion in the pores of the support material are removed. The removal of the solvent can be carried out in a conventional way using reduced pressure and/or purging with inert gas. During the drying process, the mixture can be heated until the free solvent has been removed, which usually takes from 1 to 3 hours at a preferred temperature of from 30 °C. to 60 °C. The free solvent is the visible portion of the solvent in the mixture. For the purposes of the present invention, residual solvent is the portion present in the pores.

As an alternative to the complete removal of the solvent, the supported catalyst system can also be dried until only a certain residual solvent content is left, with the free solvent having been completely removed. Subsequently, the supported catalyst system can be washed with a low-boiling hydrocarbon such as pentane, hexane, isohexane or heptane and dried again.

Thus, the process for preparing a free-flowing supported catalyst system according to the present invention comprises the following steps:

a) Contacting a support material with a first composition which includes at least one aluminoxane in a first solvent at a temperature of about 10 to 30°C followed by keeping the mixture at about 20°C for 0 to 12 hours, subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 30 to 200°C and keeping the mixture at 30 to 200°C for 30 minutes to 20 hours, optionally followed by removing all or part of the first solvent and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a suitable solvent,

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene of formula 1 – 1d and a second portion of an aluminoxane or of a mixture of aluminoxanes or of an ionic compound and/or a Lewis acid in a second solvent or suspension medium at a temperature of 0 to 100°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 10 to 100°,

c) Applying the mixture prepared in b) to the aluminoxane loaded support material produced in a), at a temperature of 10 to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours,

d) Removing the major part of the solvent from the resulting mixture and optionally washing the resulting supported catalyst with a suitable solvent,

e) Isolating the supported catalyst system and

f) Optionally prepolymerizing the resulting supported catalyst system with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

More specifically, the process for preparing a free-flowing supported catalyst system according to the present invention comprises the following steps:

a) Contacting a support material with a first composition which includes at least 5 mmol of an aluminoxane or of a mixture of aluminoxanes per g support material in a first solvent at a temperature of about 20°C followed by keeping the mixture at about 20°C for 0.15 to 2 hours, subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 50 to 160°C and keeping the mixture at 50 to 160°C

for 1 to 6 hours, optionally followed by removing all or part of the first solvent and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a suitable solvent,

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene of formula 1 – 1d and at least 0.5 mmole of a second portion of an aluminoxane or of a mixture of aluminoxanes per g support material in a second solvent or suspension medium, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane or of a mixture of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30°,

c) Applying the mixture prepared in b) to the aluminoxane loaded support material produced in a), at a temperature of 10 to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours,

d) Removing the major part of the solvent from the resulting mixture and

e) Optionally washing the resulting supported catalyst with a suitable solvent,

and/or drying the resulting supported catalyst at temperatures of 30 to 60°C,

and

f) Optionally prepolymerizing the resulting supported catalyst system with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

In a preferred embodiment the process for preparing a free-flowing supported catalyst system according to the present invention comprises the following steps:

a) Contacting an optionally thermally pretreated silica support material with at least 10 mmol of an aluminoxane per g support material in a suitable solvent such as toluene at a temperature of about 20°C followed by subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 80 to 140°C and keeping the mixture at 80 to 140°C for 1 to 6 hours, optionally followed by removing all or part of the

suitable solvent such as toluene, and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a suitable solvent,

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene of formula 1a – 1d and at least 0.5 mmole of a second portion of aluminoxane per g support material in toluene, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane or of a mixture of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30°,

c) Applying the mixture prepared in b) to the aluminoxane loaded support material produced in a), at a temperature of 10 to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours,

d) Removing the major part of the toluene from the resulting mixture and

e) Optionally washing the resulting supported catalyst with a suitable solvent,

and/or drying the resulting supported catalyst at temperatures of 30 to 60°C,

and

f) Optionally prepolymerizing the resulting supported catalyst system with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

In a more preferred embodiment the process for preparing a free-flowing supported catalyst system according to the present invention comprises the following steps:

a) Contacting an optionally thermally pretreated silica support material with a weight loss on dryness (LOD) of 0.5 wt.% or less and a weight loss on ignition (LOI) of 1.0 wt.% or greater with a first composition which includes at least 10 mmol of methylaluminoxane per g support material in toluene at a temperature of about 20°C followed by subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 110°C and keeping the mixture at 110°C for 1 to 6 hours, optionally

followed by removing all or part of the toluene, and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a suitable solvent,

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene of formula 1b – 1d and at least 1 mmole of a second portion of methylaluminoxane per g support material in toluene, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30°,

c) Applying the mixture prepared in b) to the methylaluminoxane loaded support material produced in a), by passing the impregnation suspension or solution b) through the methylaluminoxane loaded support material in a direct flow or by using an incipient wetness impregnation technique, where the volume of the impregnation suspension or solution or the total liquid volume used in the impregnation step, respectively, does not exceed 250% of the total pore volume of the support material, at a temperature of 10 to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours,

d) Removing the major part of the toluene from the resulting mixture and

e) Optionally washing the resulting supported catalyst with a suitable solvent,

and/or drying the resulting supported catalyst at temperatures of 30 to 60°C,

and

f) Optionally prepolymerizing the resulting supported catalyst system with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

In a particular preferred embodiment the process for preparing a free-flowing supported catalyst system according to the present invention comprises the following steps:

a) Contacting an optionally thermally pretreated silica support material with a weight loss on dryness (LOD) of 0.3 wt.% or less and a weight loss on ignition

(LOI) between 1.5 and 3.5 wt.%, with at least 10 mmol of methylaluminoxane per g support material in toluene at a temperature of about 20°C followed by subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 110°C and keeping the mixture at 110°C for 1 to 6 hours, optionally followed by removing all or part of the toluene, and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a suitable solvent,

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene of formula 1b – 1d and at least 1 mmole of a second portion of methylaluminoxane per g support material in toluene, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30°,

c) Applying the mixture prepared in b) to the methylaluminoxane loaded support material produced in a), by passing the impregnation suspension or solution b) through the aluminoxane loaded support material a) in a direct flow or by using an incipient wetness impregnation technique, where the volume of the impregnation suspension or solution or the total liquid volume used in the impregnation step, respectively, does not exceed 250% of the total pore volume of the support material, at a temperature of 10 to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours,

d) Removing the major part of the toluene from the resulting mixture and

e) Optionally washing the resulting supported catalyst with a suitable solvent, and/or drying the resulting supported catalyst at temperatures of 30 to 60°C, and

f) Optionally prepolymerizing the resulting supported catalyst system with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

The supported catalyst system prepared according to the present invention can be used either directly for the polymerization of olefins or be prepolymerized with one or more olefinic monomers, with or without the use of hydrogen as molar

mass regulating agent, prior to use in a polymerization process. The procedure for the prepolymerization of supported catalyst systems is described in WO 94/28034, which is herein incorporated by reference.

As additive, it is possible to add, during or after the preparation of the supported catalyst system, a small amount of an olefin, preferably an alpha-olefin such as styrene or phenyldimethylvinylsilane as activity-increasing component or an antistatic, as described in U.S. Ser. No. 08/365,280. The molar ratio of additive to metallocene component of formulas 1 - 1d is preferably from 1:1000 to 1000:1, very particularly preferably from 1:20 to 20:1.

The present invention also provides a process for preparing a polyolefin by polymerization of one or more olefins in the presence of the catalyst system of the present invention comprising at least one transition metal component of the formulas 1 – 1d, at least one support and at least one cocatalyst. For the purposes of the present invention, the term polymerization refers to both homopolymerization and copolymerization and the term copolymerization includes terpolymerization or copolymerization of more than three different monomers.

Preference is given to polymerizing olefins of the formula R^m-CH=CH-R^n, where R^m and R^n are identical or different and are each a hydrogen atom or a radical having from 1 to 20 carbon atoms, in particular from 1 to 10 carbon atoms, and R^m and R^n together with the atoms connecting them can form one or more rings.

Suitable olefins are 1-olefins, eg. ethene, propene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene or 1-octene, styrene, dienes such as 1,3-butadiene, 1,4-hexadiene, vinylnorbornene, norbornadiene, ethylnorbornadiene and cyclic olefins such as norbornene, tetracyclododecene or methylnorbornene. In the process of the present invention, preference is given to homopolymerizing propene or ethene or copolymerizing propene with ethene and/or one or more 1-olefins having from 4 to 20 carbon atoms, eg. 1-butene, 1-pentene or hexene, and/or one or more dienes having from 4 to 20 carbon atoms, eg. 1,4-butadiene, norbornadiene, ethylidenenorbornene or ethylnorbornadiene. Very suitable

copolymers are propene-ethene copolymers, propene-1-butene copolymers propene-1-pentene copolymers and propene-ethene-1-butene, propene-ethene-1-pentene or propene-ethene-1,4-hexadiene terpolymers.

The polymerization is carried out at from -60 °C to 300 °C preferably from 50 °C to 200 °C, very particularly preferably from 50 °C to 100 °C. The pressure is from 0.5 to 2000 bar, preferably from 5 to 100 bar.

The polymerization can be carried out in solution, in bulk, in suspension or in the gas phase, continuously or batchwise, in one or more stages and /or in a reactor with different reaction zones. As an example, impact copolymers are preferably produced in more than one stage. The homopolymer or random copolymer content of such a polymer can be produced in (a) first stage(s) and the copolymer rubber content can be produced in (a) consecutive stage(s). Homopolymers or random copolymers having a broad molecular weight distribution or homopolymers or random copolymers having bimodal or multimodal molecular weight distribution can be produced in two or multi reactor cascades by applying different hydrogen and/or different comonomer concentrations. In addition, by applying different comonomer contents in two or multi reactor cascades, polymers with broad, bimodal or multimodal melting behaviour can be realized.

The supported catalyst system prepared according to the present invention can be used as sole catalyst component for the polymerization of olefins or preferably in combination with at least one alkyl compound of elements of Main Groups I to III of the Periodic Table, for example an aluminum alkyl, magnesium alkyl or lithium alkyl or an aluminoxane. The alkyl compound is added to the monomer or suspension medium and serves to free the monomer of substances, which can impair the catalytic activity. The amount of alkyl compound added depends on the quality of the monomers used.

As an alternative to use more than one reactor to prepare olefin polymers having a broad, bimodal or multimodal molecular weight distribution or a broad, bimodal or multimodal melting range resp. melting behaviour, it is recommended

to use a catalyst system comprising two or more different metallocenes. Alternatively two or more different catalyst systems of the present invention can be used as a mixture.

As molar mass regulator and/or to increase the activity, hydrogen is added if required.

The catalyst system may be supplied to the polymerization system as a solid, a paste or in the form of a suspension in a hydrocarbon or may be treated with inert components, such as paraffins, oils, or waxes, to achieve better metering. If the catalyst system is to be metered into the reactor together with the monomer to be polymerized or the monomer mixture to be polymerized, the mixing unit and the metering line are preferably cooled.

Furthermore, an additive such as an antistatic or an alcohol can be used in the process of the present invention, for example to improve the particle morphology of the olefin polymer. In general it is possible to use all antistatics, which are suitable in olefin polymerization processes. It is preferred to dose the antistatic directly into the polymerization system, either together with or separately from the catalyst system used.

The polymers prepared using the catalyst systems of the present invention display uniform particle morphology and contain no fines. No agglomerates or deposits are obtained in the polymerization using the catalyst system of the present invention.

The catalyst systems of the present invention give polymers such as polypropylene having a low content of catalyst residues, high molecular weight and cover a broad range of stereospecificity and regiospecificity.

The copolymers which can be prepared using the catalyst system based on metallocenes of formula 1d of the present invention have a significantly higher molar mass compared to the prior art. At the same time, such copolymers can be prepared using the catalyst system of the present invention at a high productivity and at industrially relevant process parameters without deposit formation.

The polymers prepared by the process of the present invention are suitable,

In particular, for producing products such as fibers, filaments, injection-molded parts, films, sheets, caps, closures, bottles or large hollow bodies such as pipes with excellent properties.

The invention is further illustrated by, but not intended to be limited to, the following Examples. The Comparative Examples are resented for comparison purposes only and do not illustrate the invention.

EXAMPLES

General Procedures

All preparative work was carried out under argon using Schlenk techniques or in a glove box. All solvents were purged with argon and dried over molecular sieves before use.

The polymers produced and the metallocenes used were characterized by ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, DSC, GPC and IR spectroscopy.

The following abbreviations are employed:

PP = polypropylene

MC = metallocene

Cat = supported catalyst system

h = hour

VN = viscosity number in cm^3/g

M_w = weight average molar mass of the polymer in g/mol

M_w / M_n = polydispersity, determined by gel permeation chromatography (GPC)

MFR = melt flow rate, measured at 230 °C. with a load of 2,16 kg (ISO 1133)

m.p. = polymer melting point in °C., determined by differential scanning calorimetry

(DSC, ISO 3146) with a 1st heating / cooling / 2nd heating rate of 20 °C. / min

T_g = glass transition temperature in °C., determined by differential scanning calorimetry

(DSC, conditions see above)

Room temperature: 20 °C.

The ethylene content of copolymers was determined by IR and ^{13}C-NMR spectroscopy.

Example 1: Preparation of Di-n-hexylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene)

10.9 g (41.5 mmoles) of 2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene were introduced into 190 mL of toluene and 11 mL of THF, and 17.4 mL of *n*-butyllithium (2.5 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition is complete, the mixture was heated to 80°C and stirred at this temperature for one hour. It was allowed to cool to 40°C, and then 5.8 mL (20.7 mmoles) of di-n-hexyldichlorosilane were slowly added dropwise. After this addition, the reaction solution was stirred for three hours at 60°C and then overnight at room temperature. 60 mL of water were added, and the phases that form were separated. The organic phase was washed with 100 mL of water, and the aqueous phase was extracted three times with a total of 100 mL of toluene. The combined organic phases were dried over magnesium sulfate. After separation of the magnesium sulfate, the solvent was removed and the residue was purified by column chromatography. The desired product di-n-hexylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene) was isolated in a yield of 6.6 g (44%) (purity 98%).

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.42-7.04 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.60, 3.48 (each s, each 1H, SiC-H), 2.04, 2.02 (each s, each 3H, CH_3), 1.33, 1.31 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 1.20-1.02 (m, 16H, aliph-H), 0.78-0.72 (m, 6H, CH_3), 0.67-0.50 (m, 4H, aliph-H).

Example 2: Preparation of Di-*n*-hexylsilanediylbis(2-*methyl*-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)zirconium dichloride

7.3 g (10.1 mmoles) of di-n-hexylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene were introduced into 80 mL of diethyl ether, and 8.1 mL of *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added at room temperature. After this addition was complete, the mixture was stirred overnight at this temperature. It was cooled to 0°C, and then 2.36 g (10.1 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. After the addition of 20 mL of diethyl ether, the mixture was allowed to warm to room temperature and was then stirred for two hours at this temperature. The precipitate that forms was separated through a G3 fritted glass filter and washed once with 20 mL of diethyl ether. The residue was then dried in an oil-pump vacuum. The desired product was obtained in a yield of 4.9 g (55%) and a rac:meso ratio > 20:1.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.60-6.96 (m, 16H, arom-H), 2.22 (s, 6H, CH_3), 1.87-1.35 (m, 20H, aliph-H), 1.31 (s, 18H, *tert*-butyl), 0.92 (t, 6H, CH_3).

Example 3: Preparation of Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride

143 g (0.54 moles) of 2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene were introduced into 2.4 L of toluene and 143 mL of tetrahydrofuran, and 234 mL of an *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 80°C and stirred for one hour at this temperature. It was allowed to cool to 40°C, then 33.6 g (0.26 moles) of dimethyldichlorosilane were added dropwise to this reaction solution. The reaction solution was stirred for three hours at 60°C. It was cooled to room temperature, and then 218 mL of an *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added dropwise. After this addition was complete, the solution was heated to 80°C and stirred for one hour at this temperature. It was allowed to cool to room temperature, then 71.1 g (0.305 moles) of zirconium tetrachloride were

added in portions. The solution was stirred for two hours at 45°C and the precipitate that forms was separated by filtration through a G3 fritted glass filter and then carefully washed with 700-mL portions of tetrahydrofuran. The residue was dried in an oil-pump vacuum, and the product was obtained in a yield of 155 g (80%) and with a rac:meso ratio of 1:1. The isomers must be separated in an additional step to obtain selective catalysts for propylene polymerization.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

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

Example 4: Preparation of Dimethylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)silane

A solution of 7.0 g (38.8 mmoles) of the isomeric mixture of 2-methyl-4,5-benzoindene and 2-methyl-6,7-benzoindene in 65 mL of tetrahydrofuran was treated with 15.6 mL of an *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in hexane) and heated under reflux for one hour. The resulting red solution was then added dropwise at room temperature to a solution of 2.51 g (19.4 mmoles) of dimethyldichlorosilane in 10 mL of THF, and the resulting solution was heated under reflux for 5-6 hours. The reaction solution was then cooled to room temperature and poured into ice water. The aqueous phase was repeatedly extracted with 60 mL of diethyl ether. After the organic phase has been dried with magnesium sulfate, the solvent was removed and the residue was purified by column chromatography. The desired product was isolated in a yield of 4.85 g (60%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

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

Example 5: Preparation of Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride

A solution of 3.0 g (7.2 mmoles) of dimethylbis(2-methyl-4,5-benzo-

indenyl)silane in 30 mL of tetrahydrofuran was treated with 5.8 mL of an *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in hexane) and stirred for 16 hours at room temperature. The reaction solution was cooled to 0°C and 1.68 g (7.2 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. After this addition, the solution was warmed to room temperature and stirred for two hours at this temperature. The precipitate that forms was filtered through a G3 fritted glass filter and the residue was washed once with 5 mL of diethyl ether. The residue was then dried in a vacuum, and the desired product was obtained in a yield of 2.32 g (56%) with a rac:meso ratio of about 1:1. The isomers must be separated in a subsequent step to obtain selective catalysts for propylene polymerization.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

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

Example 6: Preparation of Dimethylbis(2-methylindenyl)silane

8.0 g (61.4 mmoles) of 2-methylindene were introduced into 175 mL of toluene and 13 mL of THF, and 24.6 mL of *n*-butyllithium (2.5 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 80°C and stirred at this temperature for one hour. It was allowed to cool to 40°C, then 3.96 g (30.7 mmoles) of dimethyldichlorosilane were slowly added dropwise. After this addition, the reaction solution was stirred for three hours at 60°C and then overnight at room temperature. 70 mL of water were added and the phases that form were separated. The organic phase was washed with 100 mL of water, and the aqueous phase was extracted three times with a total of 180 mL of toluene. The combined organic phases were dried over magnesium sulfate. After separation of the magnesium sulfate, the solvent was removed and the residue was purified by column chromatography. The desired product was isolated in a yield of 8.16 g (84%) (purity 99%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.55-7.12 (m, 8H, arom-H), 6.40 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.51, 3.48 (each s, each 1H, SiC-H), 2.09, 2.04 (each s, each 3H, CH_3), 1.71 (s, 6H, CH_3),

0.08 (s, 6H, $SiMe_2$).

Example 7: Preparation of Dimethylsilanediylbis(2-methylindenyl)zirconium dichloride

A solution of 5.0 g (15.8 mmoles) of dimethylbis(2-methylindenyl)silane in 45 mL of tetrahydrofuran was treated with 12.6 mL of an *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in hexane) and stirred for 16 hours at room temperature. The reaction solution was cooled to 0°C and 1.84 g (7.9 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. After this addition, the solution was heated to room temperature and stirred for two hours at this temperature. The precipitate that forms was filtered through a G3 fritted glass filter, and the residue was washed once with 10 mL of diethyl ether. The residue was then dried in a vacuum, and the desired product was obtained in a yield of 1.89 g (50%) with a rac:meso ratio close to 1:1. The isomers must be separated in a subsequent step to obtain selective catalysts for propylene polymerization.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

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

Example 8: Preparation of Dimethylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)silane

8.0 g (38.8 mmoles) of 2-methyl-4-phenylindene were introduced into 180 mL of toluene and 10 mL of THF, then 15.5 mL of *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 80°C and stirred at this temperature for one hour. It was allowed to cool to 40°C, then 2.5 g (19.4 mmoles) of dimethyldichlorosilane were slowly added dropwise. After this addition, the reaction solution was stirred for three hours at 60°C and then overnight at room temperature. 80 mL of water were added and the phases that form were separated. The organic phase was washed with 80 mL of water, and the aqueous phase was extracted three times with a total of 80 mL of toluene. The combined organic phases were dried over magnesium sulfate. After separation of the

magnesium sulfate, the solvent was removed and the residue was purified by column chromatography. The desired product was isolated in a yield of 7.27 g (80%) (purity 97%)..

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

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

Example 9: Preparation of Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium dichloride

5.0 g (10.7 mmoles) of dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl)indene were introduced into 80 mL of diethyl ether, and 8.6 mL of an *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added at room temperature. After this addition was complete, the mixture was stirred overnight at this temperature. It was cooled to 0°C, then 2.49 g (10.7 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. 20 mL of diethyl ether were added, then the solution was heated to room temperature and stirred for two hours at this temperature. The precipitate that forms was filtered through a G3 fritted glass filter and washed once with 20 mL of diethyl ether. The residue was then dried in an oil-pump vacuum, and the desired product was obtained in a yield of 3.70 g (55%) with a rac:meso ratio close to 1:1. The isomers must be separated in a subsequent step to obtain selective catalysts for propylene polymerization.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.69-6.93 (m, 18H, arom-H), 2.24 (s, 6H, CH_3), 1.30 (s, 6H, $SiMe_2$)

Example 10: Preparation of Di-n-hexylgermanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene)

12.3 g (46.9 mmoles) of 2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene were introduced into 190 mL of toluene and 11 mL of THF, and 18.8 mL of *n*-butyllithium (2.5 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 60°C and stirred at this

temperature for one hour. It was allowed to cool to 40°C, then 7.4 g (23.5 mmoles) of di-n-hexyldichlorogermane were slowly added dropwise. After this addition, the reaction solution was stirred for three hours at 60°C and then overnight at room temperature. 70 mL of water were added and the phases that form were separated. The organic phase was washed with 100 mL of water, and the aqueous phase was extracted three times with a total of 100 mL of toluene. The combined organic phases were dried over magnesium sulfate. After separation of the magnesium sulfate, the solvent was removed, and the residue was purified by column chromatography. The desired product, i.e., di-n-hexylgermanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene), was isolated in a yield of 11.0 g (61%) (purity 95%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.50-7.14 (m, 14H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, olefin-H indene), 3.63, 3.50 (each s, each 1H, SiC-H), 2.06, 2.02 (each s, each 3H, CH_3), 1.36, 1.33 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 1.23-1.07 (m, 16H, aliph-H), 0.79-0.71 (m, 6H, CH_3), 0.65-0.50 (m, 4H, aliph-H).

Example 11: Preparation of Di-n-hexylgermanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)zirconium dichloride

6.3 g (8.2 mmoles) of di-n-hexylgermanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene were introduced into 80 mL of diethyl ether, and 6.6 mL of *n*-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added at room temperature. After this addition was complete, the mixture was stirred overnight at this temperature. It was cooled to 0°C, and then 1.9 g (8.2 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. After the addition of 20 mL of diethyl ether, the mixture was allowed to warm to room temperature and was then stirred for two hours at this temperature. The precipitate that forms was separated through a G3 fritted glass filter and washed once with 10 mL of diethyl ether. The residue was then dried in an oil-pump vacuum. The desired product was obtained in a yield of 3.6 g (47%) and a rac:meso ratio > 20:1.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.74-7.03 (m, 16H, arom-H), 2.23 (s, 6H, CH_3), 1.92-1.40 (m, 20 H, aliph-H), 1.36 (s, 18H, *tert*-butyl), 0.94 (t, 6H, CH_3).

Example 12: Preparation of Cyclohexyl(methyl)silanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indene)

4.0 g (15.2 mmoles) of 2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene were introduced into 68 mL of toluene and 4 mL of THF, and 6.5 mL of *n*-butyllithium (2.5 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 80°C and stirred at this temperature for one hour. It was allowed to cool to 40°C, then 5.8 mL (20.7 mmoles) of cyclohexyl(methyl)dichlorosilane were slowly added dropwise. After this addition, the reaction solution was stirred for three hours at 60°C and then overnight at room temperature. 50 mL of water were added and the phases that form were separated. The organic phase was washed with 25 mL of water, and the aqueous phase was extracted twice with a total of 20 mL of toluene. The combined organic phases were dried over magnesium sulfate. After separation of the magnesium sulfate, the solvent was removed, and the residue was purified by column chromatography. The desired product, i.e., cyclohexyl(methyl)silanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene) was isolated in a yield of 2.35 g (48%) (purity 97%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.45-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 1H, olefin-H indene), 3.61 (s, 1H, SiC-H), 3.50 (s, 2H, benzyl-H), 2.21, 2.06 (each s, each 3H, CH_3), 1.81-1.23 (m, 11H, aliph-H), 1.38, 1.37 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 0.18 (s, 3H, Me).

Example 13: Preparation of Cyclohexyl(methyl)silanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride

7.0 g (10.8 mmoles) of cyclohexyl(methyl)silanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indene) were introduced into 70 mL of diethyl ether, and 8.6 mL of an

n-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added at room temperature. After this addition was complete, the mixture was stirred overnight at this temperature. It was cooled to 0°C, and then 2.51 g (10.8 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. The solution was stirred for two hours at room temperature. The precipitate that forms was separated by filtration through a G3 fritted glass filter and washed twice with 6 mL of diethyl ether. The residue was then dried in an oil-pump vacuum, and the desired product was obtained in a yield of 4.66 g (53%) with a rac:meso ratio > 20:1.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.40-6.97 (m, 16H, arom-H), 2.22 (s, 6H, CH_3), 2.19-1.46 (m, 11 H, aliph-H), 1.32 (s, 18H, *tert*-butyl), 1.27 (s, 3H, CH_3).

Example 14: Preparation of (2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indenyl)dimethylchloro-silane

20 g (76 mmoles) of 2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene were introduced into 160 mL of toluene and 5.0 mL of DME, and 28.4 mL of an *n*-butyllithium solution (2.68 *M* in toluene) were added dropwise at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 80°C and stirred for one hour at this temperature. It was then slowly added to a solution of 27.7 mL (229 mmoles) of dimethylsichlorosilane in 260 mL of THF, which has been cooled to -40°C. The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred overnight. The solvent was removed in an oil-pump vacuum and the residue was dissolved in 100 mL of toluene. The insoluble lithium chloride was filtered through a G4 glass filter. The solvent was removed in an oil-pump vacuum. The desired product was obtained in a yield of 24.8 g (98%).

^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$)

7.3-7.0 (m, 7H, arom-H), 6.7 (s, 1H, olefin-H-indene) 3.5 (s, 1H, H-indene), 2.1 (s, 3H, CH3), 1.3 (s, 9H, tert-butyl), 0.3, 0.05 (each s, each 3H, CH_3-Si).

Example 15: Preparation of Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-

butylphenyl)-1-indene)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene)

16.8 g (57.7 mmoles) of 2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene were introduced into 131 mL of toluene and 5.0 mL of THF, and 21.5 mL of an *n*-butyllithium solution (2.68 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 80°C and stirred for one hour at this temperature. It was then allowed to cool to room temperature. The resulting reaction solution was added dropwise to a solution of 20.5 g (57.7 mmoles) of (2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indenyl)dimethylchlorosilane in 246 mL of toluene over a period of one hour. The mixture was stirred overnight at room temperature. Then 60 mL of water were added and the phases which form were separated. The organic phase was washed with 100 mL of water and the combined aqueous phases were extracted twice with a total of 100 mL of toluene. The combined organic phases were dried over magnesium sulfate. After filtering off the magnesium sulfate, the solvent was removed and the residue was dried in an oil pump vacuum. The desired product was isolated in a yield of 31.6 g (90%) (purity: 90%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.51–7.1 (m, 14H, arom-H), 6.71, 6.62 (each s, each 1H, olefin-H-indene), 3.35, 3.31 (each s, each 2H, CH_2-H), 2.65 (m, 1H, CH-isopropyl), 2.41 (s, 3H CH_3-H), 1.35, 1.33 (each s, each 9H, *tert*-butyl), 1.15 (d, 6H, isopropyl-CH_3), 0.2, 0.0 (each d, each 3H, $SiCH_3$).

Example 16: Preparation of Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)zirconium dichloride

36.6 g (60 mmoles) of dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indene) were introduced into 366 ml of diethyl ether, and 44.9 mL of an *n*-butyllithium solution (2.68 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was stirred over night at this temperature. It was then cooled to 0°C and 14.0 g (60 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. The

mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred for another two hours at this temperature. The precipitate that forms was separated by filtration through a G3 fritted glass filter and was washed with two 50 mL portions of tetrahydrofuran and with one 70 mL portion of pentane. The residue was dried in an oil-pump vacuum, and the product was obtained in a yield of 23.5 g (50%) and with a rac:meso ratio of about 1:1. The isomers must be separated in a subsequent step to obtain selective catalysts for propylene polymerization.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

7.7-6.9 (m, 14H, arom-H), 3.26 (m, 1H, CH-isopropyl), 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.31 (s, 18H, *tert*-butyl), 1.33, 1.32 (each s, each 3H, Si-CH_3), 1.08, 1.03 (each d, each 3H, isopropyl-CH_3).

Example 17a: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 22.4 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 112 mL of toluene was added slowly 57 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 112 mL portions of toluene and three 112 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 36.2 g.

Example 17b: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 29.0 g of silica (Grace XPO2107, dried at 90°C and 1 mbar for 16 hours, LOD = 0.9 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 145 mL of toluene was added slowly 73 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature

must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 145 mL portions of toluene and three 145 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 53.7 g.

Example 17c: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 28.1 g of silica (Grace XPO2107, evacuated and purged five times with argon, LOD > 2wt%) in 140 mL of toluene was added slowly 71 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 140 mL portions of toluene and three 140 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 49.8 g. In comparison to Examples 17a and 17b, a more violent reaction can be observed while adding the MAO. The obtained methylaluminoxane treated silica exhibits a large amount of small particles (fragments).

Example 18a: Preparation of supported metallocene catalyst

17.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 313 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 44 mL of toluene and 4.9 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply red

solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 17.1 g.

Example 18b: Preparation of supported metallocene catalyst

17.0 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17b were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 265 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 40 mL of toluene and 4.2 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 16.2 g.

Example 18c: Preparation of supported metallocene catalyst

15.4 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17c were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 251 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 36 mL of toluene and 4.0 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply red

solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 20.1 g.

Comparative Example 19: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 8.3 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 41 mL of toluene was added slowly 20.9 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for two hours at room temperature. The solvent was filtered off and the MAO treated silica was dried in a stream of nitrogen.

Comparative Example 20: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 19 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 239 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 34 mL of toluene and 3.9 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst

was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.5 g.

Comparative Example 21: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 19.7 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 98 mL of toluene was added slowly 20 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 100 mL portions of toluene and three 100 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 24.3 g.

Comparative Example 22: Preparation of supported metallocene catalyst

10.3 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 21 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 243 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 34 mL of toluene and 16.4 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as a free-flowing powder in a yield of 14.4 g.

Comparative Example 23: *Preparation of methylaluminoxane treated silica*

To a stirred suspension of 16.0 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 80 mL of toluene was added slowly 16.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for two hours at room temperature. The solvent was filtered off and the MAO treated silica was dried in a stream of nitrogen.

Comparative Example 24: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 23 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 464 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 65 mL of toluene and 31.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as a free-flowing powder in a yield of 26.5 g.

Comparative Example 25: *Preparation of methylaluminoxane treated silica*

To a stirred suspension of 9.8 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 49 mL of toluene was added slowly 10.0 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature

must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for two hours at room temperature. The solvent was filtered off, the MAO treated silica was washed three times with 75 ml-portions of isohexane and dried in a stream of nitrogen.

Comparative Example 26: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 25 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 283 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 40 mL of toluene and 19.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 16.6 g.

Comparative Example 27: Preparation of supported metallocene catalyst

13.1 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were suspended in 80 mL of toluene. In a separate flask 234 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 20 mL of toluene and 3.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution and then added to the methylaluminoxane treated silica suspension. The metallocene flask was rinsed with 20 mL of toluene. The catalyst mixture was stirred for two hours at room temperature. Then the solvent was filtered off, the catalyst was washed with three 140 mL portions of

isohexane and dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.0 g.

Comparative Example 28: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 21.0 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 105 mL of toluene was added slowly 62.5 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for two hours at room temperature. The solvent was filtered off, the residue washed with two 100 mL portions of toluene and three 100 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The MAO treated silica was obtained as free-flowing powder in a yield of 30.9 g.

Comparative Example 29: Preparation of supported metallocene catalyst

12.2 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 28 were suspended in 41 mL of toluene. In a separate flask 240 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 41 mL of toluene. The metallocene suspension was stirred for 5 minutes and then added to the methylaluminoxane treated silica suspension. The metallocene flask was rinsed with 5 mL of toluene. The catalyst mixture was stirred for two hours at room temperature. Then the solvent was filtered off, the catalyst was washed with three 115 mL portions of isohexane and dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.9 g.

Comparative Example 30: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 28.3 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 141 mL of toluene was added slowly 84.5 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene

(Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 280 mL portions of toluene and three 280 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 41.8 g.

Comparative Example 31: Preparation of supported metallocene catalyst

11.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 30 were suspended in 69 mL of toluene. In a separate flask 231 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 20 mL of toluene. The metallocene suspension was stirred for 5 minutes and then added to the methylaluminoxane treated silica suspension. The metallocene flask was rinsed with 5 mL of toluene. The catalyst mixture was stirred for two hours at room temperature. Then the solvent was filtered off, the catalyst was washed with three 115 mL portions of isohexane and dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 11.4 g.

Comparative Example 32: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 25.0 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 250 mL of toluene was added slowly 80.0 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 250 mL portions of toluene and three

250 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 42.1 g.

Comparative Example 33: Preparation of supported metallocene catalyst

11.8 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 32 were suspended in 34 mL of toluene and cooled to 0 °C by means of an ice bath. In a separate flask 203 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 34 mL of toluene and also cooled to 0 °C. The metallocene suspension was stirred for 5 minutes and then added to the methylaluminoxane treated silica suspension. The catalyst mixture was stirred for two hours at 0 °C. Then the solvent was filtered off, the catalyst was washed with three 120 mL portions of isohexane and dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 11.4 g.

Example 34: Preparation of supported metallocene catalyst

16.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 296 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4;5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 40 mL of toluene and 4.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off, the catalyst was washed three times with 50 mL portions of

isohexane and dried in vacuum to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 18.5 g.

Example 35: Preparation of supported metallocene catalyst

12.7 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter. In a separate flask 228 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 33 mL of toluene and 3.7 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then added to the methylaluminoxane treated silica. The mixture was thoroughly stirred by means of a spatula until all solid particles show the same color. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was slowly filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 13.8 g.

Example 36: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 30.3 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 156 mL of toluene was added slowly 79 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for one hour. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 155 mL portions of toluene and three 155 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 55.0 g.

Example 37: Preparation of supported metallocene catalyst

separate flask 277 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 40 mL of toluene and 6.5 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 17.2 g.

Example 40: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 29.2 g of a spray-dried silica (mean particle diameter: 20 microns; specific surface: 310 m^2/g; pore volume: 1.5 ml/g; dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.3 wt% and LOI = 2.5 wt%) in 146 mL of toluene was added slowly 74 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 150 mL portions of toluene and three 150 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 53.2 g.

Example 41: Preparation of supported metallocene catalyst

14.9 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 40 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 236 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-

benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 34 mL of toluene and 3.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.7 g.

Example 42: Production of supported metallocene catalyst

20 kg of a supported catalyst were prepared according to Examples 17a and 18a in a pilot plant.

Example 43: Preparation of supported metallocene catalyst

12.7 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 303 mg of rac-dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 32 mL of toluene and 3.7 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a nitrogen purge. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.4 g.

Example 44: Preparation of supported metallocene catalyst

16.7 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 320 mg of rac-dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 42 mL of toluene and 4.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 18.2 g.

Example 45: Preparation of supported metallocene catalyst

14.3 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 205 mg of rac-dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 35 mL of toluene and 4.1 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst

16.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 36 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 262 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were mixed with 37 mL of toluene and 4.2 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deep red solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 17.0 g.

Example 38: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 29.0 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 145 mL of toluene was added slowly 62.1 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for 4 hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 145 mL portions of toluene and three 145 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 49.8 g.

Example 39: Preparation of supported metallocene catalyst

16.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 38 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a

was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 15.6 g.

Comparative Example 46: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example 19 employing 8.4 g of silica, 42 mL of toluene and 8.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 47: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 46 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 259 mg of dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 34 mL of toluene and 16.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.6 g.

Comparative Example 48: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example 19 employing 8.4 g of silica, 42 mL of toluene and 21.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 49: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 48 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 259 mg of dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 34 mL of toluene and 3.9 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 13.6 g.

Comparative Example 50: Preparation of supported metallocene catalyst

11.8 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 30 were suspended in 71 mL of toluene. In a separate flask 247 mg of rac-dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 20 mL of toluene. The metallocene suspension was stirred for 5 minutes and then added to the methylaluminoxane treated silica suspension. The metallocene flask was rinsed with 5 mL of toluene. The catalyst mixture was stirred for two hours at room temperature. Then the solvent was filtered off, the catalyst was washed with three 120 mL portions of isohexane and dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 12.6 g.

Example 51: Preparation of supported metallocene catalyst

9.02 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a

separate flask 133 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methylindenyl)zirconium dichloride were mixed with 23 mL of toluene and 2.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 9.8 g.

Comparative Example 52: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example 19, employing 10.25 g of silica, 51 mL of toluene and 10.4 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 53: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 52 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 244 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methylindenyl)zirconium dichloride were mixed with 42 mL of toluene and 20.2 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the

catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 17.2 g.

Example 54: Preparation of supported metallocene catalyst

14.2 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 322 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium dichloride were mixed with 35 mL of toluene and 4.1 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 15.3 g.

Comparative Example 55: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example 19, employing 8.5 g of silica, 43 mL of toluene and 8.7 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 56: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 55 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 312 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium dichloride were mixed with 35 mL of toluene and 16.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was

then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.3 g.

Example 57: Preparation of supported metallocene catalyst

13.1 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 330 mg of rac-cyclohexyl(methyl)silanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride

are mixed with 33 mL of toluene and 3.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.9 g.

Comparative Example 58: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example 19, employing 9.3 g of silica, 47 mL of toluene and 9.5 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 59: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 58

was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 376 mg of rac-cyclohexyl(methyl)silanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 38 mL of toluene and 18.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 16.2 g.

Example 60: Preparation of supported metallocene catalyst

12.9 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 298 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 33 mL of toluene and 5.4 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.3 g.

Example 61: Preparation of supported metallocene catalyst

14.6 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 38 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 314 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 42 mL of toluene and 5.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was heated to 40°C and stirred at this temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 15.6 g.

Comparative Example 62: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example 19, employing 7.6 g of silica, 38 mL of toluene and 7.7 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 63: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 62 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 285 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 31 mL of toluene and 15.0 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30

minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 13.2 g.

Example 64: Preparation of supported metallocene catalyst

14.4 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 394 mg of rac-di-n-hexylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)zirconium dichloride were mixed with 36 mL of toluene and 4.1 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 17.1 g.

Comparative Example 65: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example19, employing 10.8 g of silica, 54 mL of toluene and 11.0 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 66: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 65

was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 476 mg of rac-dl-n-hexylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)zirconium dichloride were mixed with 44 mL of toluene and 21.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 17.9 g.

Example 67: Preparation of supported metallocene catalyst

12.9 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 372 mg of rac-dl-n-hexylgermanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)zirconium dichloride were mixed with 33 mL of toluene and 3.4 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.8 g.

Comparative Example 68: Preparation of methylaluminoxane treated silica

The methylaluminoxane treated silica was prepared according to Comparative Example 19, employing 8.8 g of silica, 44 mL of toluene and 8.9 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation).

Comparative Example 69: Preparation of supported metallocene catalyst

The methylaluminoxane treated silica prepared in Comparative Example 68 was placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 405 mg of rac-di-n-hexylgermanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)zirconium dichloride were mixed with 36 mL of toluene and 17.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.3 g.

Example 70: Preparation of supported metallocene catalyst

223 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were dissolved in 3.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The solution was diluted with 11 mL of toluene and stirred at room temperature for 1 hour. This solution was then added to 12.4 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a while stirring. The volume of the impregnation solution was 125% of the pore volume of the support material. After the addition was complete, the mixture was stirred for another 5 -10 minutes and then allowed to rest for one hour. The catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 12.9 g.

Example 71: Preparation of supported metallocene catalyst

231 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were dissolved in 3.7 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The solution was diluted with 14.5 mL of toluene and stirred at room temperature for 1 hour. This solution was then added to 12.9 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a while stirring. The volume of the impregnation solution was 150% of the pore volume of the support material. After the addition was complete, the mixture was stirred for another 5 -10 minutes and then allowed to rest for one hour. The catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 13.3 g.

Example 72: Preparation of supported metallocene catalyst

224 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were dissolved in 3.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The solution was diluted with 19.9 mL of toluene and stirred at room temperature for 1 hour. This solution was then added to 12.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a while stirring. The volume of the impregnation solution was 200% of the pore volume of the support material. After the addition was complete, the mixture was stirred for another 5 -10 minutes and then allowed to rest for one hour. The catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 13.5 g.

Example 73: Preparation of supported metallocene catalyst

233 mg of rac-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride were dissolved in 3.7 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The solution was diluted with 26.7 mL of toluene and stirred at room temperature for 1 hour. This solution was then added to 13.0 g

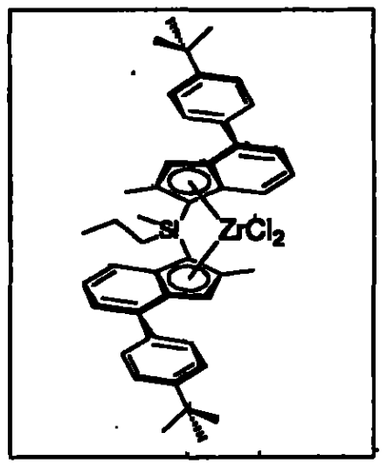
of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 17a while stirring. The volume of the impregnation solution was 250% of the pore volume of the support material. After the addition was complete, the mixture was stirred for another 5 -10 minutes and then allowed to rest for one hour. The catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.0 g.

Example 74: Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 263 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 1300 mL of toluene was added slowly 670 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition was complete, the mixture was stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent was separated by filtration. The residue was washed with two 1300 mL portions of toluene and three 1300 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica was obtained as a free-flowing powder in a yield of 471 g.

Example 75:

a) Preparation of the Metallocene compound Methyl(n-propyl)silanediyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride



5 g (19 mmol) 4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-methyl-1H-indene were dissolved in 50 ml toluene and 5 ml THF in a 250 ml flask. 7.6 ml (1 eq.) n-Butyl lithium (2.6M in toluene) were added at room temperature and the solution was stirred for 1 h at 80°C. After cooling to 45°C 1.5 g (0.5 eq.) methyl(n-propyl)(dichloro)silane were added and stirring was continued for 3 h at 60°C. 7.6 ml (2 eq. regarding to ligand) n-Butyl lithium (2.6M in toluene) were added and the solution was stirred for 1 h at 80°C. After cooling to room temperature 2.2 g (0.5 eq. regarding to ligand) zirconium tetrachloride were added and the mixture was stirred for 2 h at 45°C. The lithium chloride was removed by filtration and washing twice with 5 ml toluene each. The filtrate was concentrated in vacuo to yield the crude complex (quant.) with a rac/meso-ratio of 1.2 : 1. Fractional crystallization from heptane yielded 500 mg (0.65 mmol, 7 %) of the complex with a rac/meso-ratio of > 13 : 1.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.63, 7.56, 7.43, 7.35, 7.09 (5 x m, 14H, aromatic), 6.98 (s, 2H, Indenyl-H), 2.23 (s, 6H, Indenyl-CH_3), 1.91 – 1.82 (m, 4H, aliphatic), 1.31 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.27 (m, 5H, $(H_3C)Si(CH_2CH_2CH_3)$) ppm.

b) Preparation of the supported metallocene catalyst

15.3 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 329 mg of the methyl(n-propyl)silanediyl-bis-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 35 mL of toluene and

5.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 15.8 g.

Example 76:

a) Preparation of the metallocene compound Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride

a1) Preparation of Bis[4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-methyl-1H-indene-1-yl]-diethylsilane:

52.5 g (200 mmol) of 4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-methyl-1H-indene were dissolved in 525 ml toluene and 53 ml of THF. Then 80 ml (200 mmol) of an n-butyllithium solution (2.5 M in toluene) were added at room temperature and the mixture was stirred for 1 hour at 80°C. After cooling to 40°C 15.7 g (100 mmol) dichlorodiethylsilane were added. The mixture was stirred for 12 h at 60°C. After cooling to room temperature 100 ml of water were added and the layers were separated. The organic layer was washed with 125 ml of water, and the aqueous layer was extracted twice with a total of 150 ml of toluene. The combined organic layers were dried over magnesium sulphate. After separation of the magnesium sulphate, the solvent was removed in vacuo resulting in 63 g of a brown glassy solid.

Purification via column chromatography (silica, eluent: heptane / dichloromethane 9:1) yielded 15.2 g (25 mmol, 25 %) bis[4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-methyl-1H-indene-1yl]-diethyl-silane.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.53-7.03 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, 1 H, olefin-H), 6.67 (s, 1H, olefin-H), 3.73 (s, 1H, -CH), 3.59 (s, 1H, -CH), 2.05, 2.01 (2 x s, 6H, $-CH_3$), 1.36 (s, 9H, t-Bu), 1.35 (s, 9H, tert-Bu), 1.03 (t, J=7.7 Hz, 6H, $-CH_3$), 0.91-0.71 (m, 4H, $-CH_2-$) ppm.

a2) Preparation of Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl) zirconium dichloride:

15.2 g (25 mmol) Bis[4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-methyl-1H-indene-1yl]-diethyl-silane were dissolved in 150 ml toluene and 15 ml THF. Then 20 ml (50 mmol) of an n-butyllithium solution (2.5 M in toluene) were added at room temperature and the mixture was stirred for 1 hour at 80°C. After cooling to 0°C 5.83 g (25 mmol) zirconium tetrachloride were added in portions. The suspension was stirred for 2 h at room temperature and the solid complex was isolated by filtration through a G3 fritted glass filter and washed twice with 5 ml of cold toluene each. The complex was extracted with 200 ml in total of hot toluene and the filtrate was concentrated in vacuo to a total of 50 ml. Crystallization overnight at room temperature, filtration over a G3 fritted glass filter and drying in vacuo yielded 3.97 g (5.16 mmol, 21 %) of rac-diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl) zirconium dichloride as a bright yellow powder (rac/meso > 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.69-7.01 (m, 14H, arom-H), 6.99 (s, 2H, arom-H), 2.24 (s, 6H, rac-CH_3), 1.51-1.41 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.32 (s, 18H, tert-Bu), 1.07 (t, J=6.9 Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

<u>b) Preparation of the supported metallocene catalyst</u>

17.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 378 mg of rac-diethylsilanediylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-

phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 40 mL of toluene and 4.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 18.3 g.

Example 77

a) Preparation of the metallocene compound diethylsilandiyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride

a1) Preparation of Bis[4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-iso-propyl-1H-indene-1-yl]-diethylsilane:

58.1 g (200 mmol) of 4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-iso-propyl-1H-indene were dissolved in 580 ml toluene and 58 ml of THF. Then 80 ml (200 mmol) of an n-butyllithium solution (2.5 M in toluene) were added at room temperature and the mixture was stirred for 1 hour at 80°C. After cooling to 40°C 15.7 g (100 mmol) dichlorodiethylsilane were added. The mixture was stirred for 12 h at 60°C. After cooling to room temperature 100 ml of water were added and the layers were separated. The organic layer was washed with 125 ml of water, and the aqueous layer was extracted twice with a total of 150 ml of toluene. The combined organic layers were dried over magnesium sulphate. After separation of the magnesium sulphate, the solvent was removed in vacuo resulting in 66 g of a brown glassy solid.

Purification via column chromatography (silica, eluent: heptane / dichloromethane 9:1) yielded 11.3 g (17 mmol, 17 %) bis[4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-iso-propyl-1H-indene-1yl]-diethyl-silane.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.49-7.01 (m, 14H, arom-H), 6.77 (s, 1 H, olefin-H), 6.72 (s, 1H, olefin-H), 3.81 (s, 1H, -CH), 3.69 (s, 1H, -CH), 2.33, 2.27 (2 x m, 2H, -iPr-CH-), 1.37 (s, 18H, t-Bu), 1.30 – 0.71 (m, 22H, Si-CH_2CH_3, iPr-CH_3) ppm.

a2) Preparation of Diethylsilandiyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconium dichloride

11.3 g (17 mmol) Bis-[4-(4-tert-butyl-phenyl)-2-iso-propyl-1H-inden-1-yl]-diethyl-silane were dissolved in 113 ml diethyl ether in a 250 ml flask. 13.6 ml n-Butyl lithium (2.5 M in toluene) were added at room temperature and the solution was stirred overnight. Then 4 g (17 mmol) zirconium tetrachloride were added and stirring at room temperature was continued for 5 h. The suspension was filtered and the solids were washed twice with 15 ml diethyl ether each. Drying yielded 8.93 g of the crude complex with a rac/meso – ratio of 1.6 : 1. Extraction with toluene and fractional crystallization yielded 3.11 g (3.8 mmol, 22 %) of the pure racemic complex as a bright yellow powder (rac/meso > 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 7.76-7.11 (m, 14H, arom-H), 6.81 (s, 2H, arom-H), 2.84-2.71 (m, 2H, iPr-CH-), 1.47-1.43 (m, 4H, -CH_2-), 1.35 (s, 18H, tert-Bu), 1.15-0.96 (m, 12H, iPr-CH_3) ppm.

<u>b) Preparation of the supported metallocene catalyst</u>

13.7 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 319 mg of rac-diethylsilanediyl-bis(2-iso-propyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)-zirconium dichloride were mixed with 32 mL of toluene and 3.6 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a red solution. This

solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 14.0 g.

Example 78:

a) Preparation of the metallocene compound Dimethylsilanediyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride a

a1) Preparation of Dimethylbis(4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-iso-propyl-1H-indene-1-yl)silane

20.0 g (68.9 mmoles) of 4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-iso-propyl-1H-indene were introduced into 318 mL of toluene and 18 mL of THF, then 27.6 mL of an n-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added without interruption at room temperature. After this addition was complete, the mixture was heated to 80°C and stirred at this temperature for three hours. It was allowed to cool to 40°C, then 4.45 g (34.5 mmoles) of dimethyldichlorosilane were slowly added dropwise. After this addition, the reaction solution was stirred for three hours at 60°C and then overnight at room temperature. 120 mL of water were added and the phases that form were separated. The organic phase was washed with 100 mL of water, and the aqueous phase was extracted three times with a total of 200 mL of toluene. The combined organic phases were dried over magnesium sulfate. After separation of the magnesium sulfate, the solvent was removed and the residue was purified by column chromatography. The desired product was isolated in a yield of 16.5 g (75%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):
δ = 7.51-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 2 H, olefin-H), 3.41 (s, 2H, -CH), 2.80-2.71 (m, 2H, -CH-), 1.38 (s, 18H, t-Bu), 1.07 (d, J=7.1 Hz, 6H, $-CH_2$), - 0.18 (s, 6H, $-CH_3$) ppm.

a2) Preparation of Dimethylsilanediyl-bis(2-iso-propyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride

6.8 g (10.7 mmoles) of dimethylbis(4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-iso-propyl-1H-indene-1-yl)silane were introduced into 60 mL of abs. toluene and 3 ml of abs. THF. 9.0 mL of an n-butyllithium solution (2.5 *M* in toluene) were added at room temperature. After this addition was complete, the mixture was stirred at 80°C for one hour. It was cooled to room temperature and 2.49 g (10.7 mmoles) of zirconium tetrachloride were added in portions. After the addition was complete, the reaction mixture was stirred at 50 °C for one hour. The mixture was cooled room temperature and was filtered over a G3 fritted glass filter. The residue was dried in vacuum resulting in 3.9 g of an orange powder. This powder was purified by fractional crystallization from toluene/THF to obtain 1.0 g of the pure rac isomer of dimethylsilanediyl-bis-(2-iso-propyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-indenyl)zirconium dichloride

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):
δ = 7.57-7.05 (m, 14H, arom-H), 6.98 (s, 2H, arom-H), 3.22-3.17 (m, 2H, -CH), 1.34 (s, 6H, $-CH_3$), 1.33 (s, 18H, t-Bu), 1.10 (d, J =7.0 Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

<u>b) Preparation of the supported metallocene catalyst</u>

16.4 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 365 mg of rac-dimethylsilanediyl-bis(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 40 mL of toluene and 4.4 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the

surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 16.9 g.

Example 79: Preparation of supported metallocene catalyst

15.6 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 167 mg of rac-dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)(2-iso-propyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride and 175 mg of rac-cyclohexyl(methyl)silanediylbis(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride were mixed with 35 mL of toluene and 4.0 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a red purple solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 15.6 g.

Example 80: Preparation of supported metallocene catalyst

15.8 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 169 mg of rac-dimethylsilanediyl(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)(2-iso-propyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride and 105 mg of rac-dimethylsilanediyl-bis-(2-methylindenyl)zirconium dichloride were mixed with 36 mL of toluene and 4.1 mL of a 30 wt-% solution of

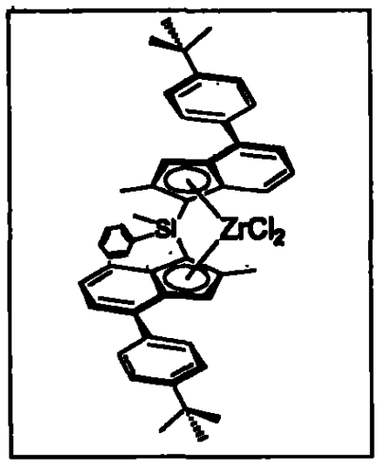
methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a pinkish solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 16.0 g.

Example 81: Preparation of supported metallocene catalyst

18.2 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 were placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 219 mg of rac-cyclohexyl(methyl)silanediyl-bis-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride and 121 mg of rac-dimethylsilanediyl-bis-(2-methylindenyl)zirconium dichloride were mixed with 40 mL of toluene and 4.7 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry was stirred at room temperature for one hour to give a purple solution. This solution was then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process was stopped and the filter cake was carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst was then allowed to rest for one hour. The residual solvent was filtered off and the catalyst was dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst was obtained as free-flowing powder in a yield of 18.9 g.

Example 82

a) Preparation of the metallocene compound (Methyl)(phenyl)-silanediyl-bis-(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)indenyl)-zirconium dichloride



10 g (38 mmol) 4-(4'-tert-butyl-phenyl)-2-methyl-1H-indene were dissolved in 170 ml toluene and 10 ml THF. 16 ml (1.05 eq.) n-Butyl lithium (2.6M in toluene) were added at room temperature and the solution was stirred for 1 h at 80°C. After cooling to 45°C 3.64 g (0.5 eq.) (methyl) (phenyl) dichloro silane were added and stirring was continued for 17 h at 60°C (GC-yield of the ligand: 93 %). The solvent was removed in vacuo and the remaining oil was dissolved in 200 ml diethyl ether. 16 ml (1.05 eq.) n-Butyl lithium (2.6M in toluene) were added at room temperature and the solution was stirred for 12 h room temperature. Then 4.71 g (0.5 eq. regarding to ligand) zirconium tetrachloride were added and the mixture was stirred for 4 h at room temperature. The complex was isolated by filtration and was washed with 15 ml diethyl ether to yield 5.18 g of the racemic complex (rac/meso = 18:1) together with lithium chloride. The complex was extracted with dichloro methane and the solvent was removed in vacuo to yield 4.01 g (5 mmol, 26 % regarding to the indene) as a bright yellow powder (rac/meso > 135:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58 – 6.83 (m, 21H, aromatic, indenyl-H), 2.53, 2.34, 1.95 (3 x s, 6H, indenyl-CH_3), 1.36 (s, 3H, Si-CH_3), 1.32 (s, 18H, C(CH_3)$_3$) ppm.

b) Preparation of the supported metallocene catalyst

13.5 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 74 are placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 325 mg of rac-(methyl)(phenyl)silanediyl-bis-(2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)indenyl)zirconium dichloride are mixed with 33 mL of toluene and 3.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The

slurry is stirred at room temperature for one hour to give a deeply colored solution. This solution is carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried to constant weight in a stream of nitrogen. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 15.7 g.

Example 83:
Preparation of methylaluminoxane treated silica

To a stirred suspension of 33.4 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 160 mL of toluene is added slowly 84.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition is complete, the mixture is stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent is separated by filtration. The residue is washed with two 160 mL portions of toluene and three 160 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane treated silica is obtained as a free-flowing powder in a yield of 60.8 g.

Example 84:
Preparation of supported metallocene catalyst using methylaluminoxane

19.1 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 83 are placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 303 mg of *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride

are mixed with 42.8 mL of toluene and 4.9 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange solution. This solution is then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 17.7 g.

Examples 84 b:
Preparation of different series of supported metallocene catalysts using methylaluminoxane/aluminum alkyl mixtures

As described in Example 84, methylaluminoxane treated silica prepared in Example 83 is used. In a separate flask *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride is mixed with toluene. In contrast to Example 84, instead of using a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation), a mixture of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) and of a 10 wt-% solution of aluminium alkyl in heptane is used. The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange solution. This solution is then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder.

In order to prepare a series of different catalyst versions, the molecular ratio of methylaluminoxane / aluminum alkyl in the mixture is varied (10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5 and 1:10) and the type of the used aluminium alkyl is varied (triisobutylaluminium, triethylaluminum, trimethylaluminum). Compared to the catalyst productivity found for the catalyst produced in Example 84 (Table 7, polymerization example P109), all synthesized catalyst versions show lower catalyst productivities. As an example, the catalyst produced using a 1:1 molar mixture of methylaluminoxane and triisobutylaluminum showed a productivity of 13,800 g PP/g catalyst x h.

Comparative Example 85:
Preparation of supported metallocene catalyst using triisobutylaluminum instead of methylaluminoxane

15.29 g of the methylaluminoxane treated silica prepared in Example 83 are placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 236 mg of *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride are mixed with 10 mL of toluene and 51.1 mL of a 10 wt-% solution of triisobutylaluminum in heptane (Akzo Nobel). The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange solution. This solution is then carefully added on top of the methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 15.5 g.

Comparative Example 86:
Preparation of methylaluminoxane/ triisobutylaluminum treated silica

To a stirred suspension of 16.71 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 83 mL of toluene is added slowly 21.1 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) followed by 112.6 mL of a 25 wt-% solution of triisobutylaluminum in heptane (Akzo Nobel) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition is complete, the mixture is stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent is separated by filtration. The residue is washed with two 85 mL portions of toluene and three 85 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The methylaluminoxane/triisobutylaluminum treated silica is obtained as a free-flowing powder in a yield of 25.4 g.

Comparative Example 87:
Preparation of supported metallocene catalyst using methylaluminoxane

14.57 g of the methylaluminoxane/triisobutylaluminum treated silica from Comparative Example 86 are placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 277 mg of *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride are mixed with 39 mL of toluene and 4.5 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation). The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange solution. This solution is then carefully added on top of the methylaluminoxane/triisobutylaluminum treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for

one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 14.27 g.

Comparative Example 88:
Preparation of supported metallocene catalyst using triisobutylaluminum

10.91 g of the methylaluminoxane/triisobutylaluminum treated silica from Comparative Example 86 are placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 208 mg of *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride are mixed with 15 mL of toluene and 15 mL of a 25 wt-% solution of triisobutylaluminum in heptane (Aldrich) at room temperature. The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange solution. This solution is then carefully added on top of the methylaluminoxane/triisobutylaluminum treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 12.27 g.

Comparative Example 89:
Preparation of triisobutylaluminum treated silica

To a stirred suspension of 20.84 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 85 mL of toluene is added slowly 328.0 mL of a 25 wt-% solution of triisobutylaluminum in heptane (Akzo Nobel) at room temperature. During the addition the temperature must not

exceed 30°C. After the addition is complete, the mixture is stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent is separated by filtration. The residue is washed with two 100 mL portions of toluene and three 100 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. The triisobutylaluminum treated silica is obtained as a free-flowing powder in a yield of 25.31 g.

Comparative Example 90:
Preparation of supported metallocene catalyst using methylaluminoxane

10.7 g of the triisobutylaluminum treated silica from Comparative Example 89 are placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate flask 254 mg of *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride are mixed with 37 mL of toluene and 4.1 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange solution. This solution is then carefully added on top of the triisobutylaluminum treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 24.81 g.

Comparative Example 91:
Preparation of supported metallocene catalyst using triisobutylaluminum

12.47 g of the triisobutylaluminum treated silica from Comparative Example 89 are placed in a fritted glass filter as a column with a smooth surface. In a separate

flask 297 mg of *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride are mixed with 10 mL of toluene and 21.4 mL of a 25 wt-% solution of triisobutylaluminum in toluene (Aldrich) at room temperature. The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange solution. This solution is then carefully added on top of the triisobutylaluminum treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 13.57 g.

Comparative Example 92:
Preparation of supported metallocene catalyst using triisobutylaluminum/methylaluminoxane

To a stirred suspension of 22.0 g of silica (Grace XPO2107, dried at 180°C and 1 mbar for 16 hours, LOD < 0.5 wt% and LOI = 2.6 wt%) in 110 mL of toluene is added slowly 148.0 mL of a 25 wt-% solution of triisobutylaluminum in heptane (Akzo Nobel) followed by 27.8 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. During the addition the temperature must not exceed 30°C. After the addition is complete, the mixture is stirred for half an hour at room temperature and then heated and allowed to reflux for four hours. After cooling down to room temperature the solvent is separated by filtration. The residue is washed with two 100 mL portions of toluene and three 100 mL portions of isohexane and dried in vacuum to constant weight. In a separate flask 634 mg of *rac*-dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium dichloride are mixed with 90 mL of toluene and 10.3 mL of a 30 wt-% solution of methylaluminoxane in toluene (Albemarle Corporation) at room temperature. The slurry is stirred at room temperature for one hour to give an orange colored

solution. This solution is then carefully added on top of the triisobutylaluminum/methylaluminoxane treated silica and slowly filtered off within approximately 30 minutes. When the surface of the colored solution reaches the top of the silica, the filtration process is stopped and the filter cake is carefully and thoroughly stirred by means of a spatula. The catalyst is then allowed to rest for one hour. The residual solvent is filtered off and the catalyst is dried in a nitrogen purge to constant weight. The catalyst is obtained as free-flowing powder in a yield of 40.0 g.

Polymerization Procedure A

A dry and nitrogen purged 5 dm^3 autoclave equipped with a helical stirrer was charged with if desired 100 g of metallocene polymer seed bed, 1 cm^3 of triisobutylaluminum (10 wt.-% solution in heptane) and 1500 cm^3 of liquid propylene. The mixture was stirred for at least 5 minutes (stirrer speed 200 rpm) at 20 °C. Then about 70 - 100 mg of supported metallocene catalyst, suspended in 5 cm^3 of white oil, were injected with 1500 cm^3 of liquid propylene. The reactor was heated to an internal temperature of 65 °C. within 11 minutes. The polymerization reaction was allowed to proceed at 65 °C. for 60 minutes. The polymerization was stopped by releasing the monomer and cooling down the reactor. The polymer was discharged and dried under reduced pressure.

Polymerization Procedure B (using hydrogen as mole weight regulator)

A dry and nitrogen purged 5 dm^3 autoclave equipped with a helical stirrer was charged with if desired 100 g of metallocene polymer seed bed, 1 cm^3 of triisobutylaluminum (10 wt.-% solution in heptane), 24.3 mmole hydrogen and 1500 cm^3 of liquid propylene. The mixture was stirred for at least 5 minutes (stirrer speed 200 rpm) at 20 °C. Then about 40 - 70 mg of supported metallocene catalyst, suspended in 5 cm^3 of white oil, were injected with 1500 cm^3 of liquid propylene. The reactor was heated to an internal temperature of 65 °C. within 11

minutes. The polymerization reaction was allowed to proceed at 65 °C. for 60 minutes. The polymerization was stopped by releasing the monomer and cooling down the reactor. The polymer was discharged and dried.

Polymerization Procedure C (propylene/ethylene co-polymerization)

A dry and nitrogen purged 5 dm^3 autoclave equipped with a helical stirrer was charged with 0.049 g hydrogen, 1 cm^3 of triisobutylaluminum (25 wt.-% solution in heptane) and 1500 cm^3 of liquid propylene. The mixture was stirred for at least 5 minutes (stirrer speed 200 rpm) at 20 °C. Then approx. 50 mg of the respective metallocene catalyst (see table 4) were suspended in 5 cm^3 of white oil and were injected with 1500 cm^3 of liquid propylene. The autoclave was heated up to an internal temperature of 65 °C. within 11 minutes. The polymerization reaction was allowed to proceed at 65 °C. for 60 minutes. The addition of ethylene was started after the injection of the catalyst into the autoclave and continued at a constant rate during the heating up phase and polymerization time. The co-polymerization was stopped by releasing the monomers and cooling down the reactor. The produced co-polymer was dried under reduced pressure at 80 °C (the added co-monomer amounts and the results of the co-polymerizations are summarized in Table 4 and 5).

Table 1: Polymerization results (Polymerization Procedure A)

Polymerization Example	Supported Catalyst	Productivity [g PP/g catalyst x h]
P 1	Example18a	8,700
P 2	Example 18b	7,600
P 3	Example18c	1,900
P 4	CE Example 20	3,800
P 5	CE Example 22	4,200
P 6	CE Example 24	4,500
P 7	CE Example 26	4,400
P 8	CE Example 27	4,700

Polymerization Example	Supported Catalyst	Productivity [g PP/g catalyst x h]
P 9	CE Example 29	3,300
P 10	CE Example 31	7,400
P 11	CE Example 33	7,200
P 12	Example 34	8,700
P 13	Example 35	7,900
P 14	Example 37	7,700
P 15	Example 39	8,900
P 16	Example 41	8,900
P 17	Example 42	7,500
P 18	Example 43	5,300
P 19	Example 44	4,400
P 20	Example 45	4,800
P 21	CE Example 47	3,100
P 22	CE Example 49	3,800
P 23	CE Example 50	3,400
P 24	Example 51	7,500
P 25	CE Example 53	4,600
P 26	Example 54	6,300
P 27	CE Example 56	2,600
P 28	Example 57	9,300
P 29	CE Example 59	4,200
P 30	Example 60	9,500
P 31	Example 61	10,300
P 32	CE Example 63	4,700
P 33	Example 64	11,400
P 34	CE Example 66	8,100
P 35	Example 67	10,900
P 36	CE Example 69	4,900
P 37	Example 70	7800
P 38	Example 71	8700
P 39	Example 72	7800
P40	Example 73	7800

Table 2: Polymerization results using hydrogen as mole weight regulator (Polymerization Procedure B)

Polymerization Example	Supported Catalyst	Productivity [g PP/g catalyst x h]
P 41	Example18a	18,000
P 42	Example18b	16,600
P 43	Example18c	3,400
P 44	CE Example 20	6,100
P 45	CE Example 22	7,200
P 46	CE Example 24	8,100
P 47	CE Example 26	8,000
P 48	CE Example 27	8,800
P 49	CE Example 29	5,900
P 50	CE Example 31	11,900
P 51	CE Example 33	13,000
P 52	Example 34	17,600
P 53	Example 35	16,000
P 54	Example 37	15,700
P 55	Example 39	18,100
P 56	Example 41	17,500
P 57	Example 42	16,500
P 58	Example 43	22,400
P 59	Example 44	16,500
P 60	Example 45	18,400
P 61	CE Example 47	12,600
P 62	CE Example 49	15,300
P 63	CE Example 50	15,900
P 64	Example 51	11,700
P 65	CE Example 53	6,900
P 66	Example 54	11,200
P 67	CE Example 56	5,100
P 68	Example 57	21,600
P 69	CE Example 59	7,700
P 70	Example 60	24,100
P 71	Example 61	22,900

Polymerization Example	Supported Catalyst	Productivity [g PP/g catalyst x h]
P 72	CE Example 63	8,400
P 73	Example 64	24,700
P 74	CE Example 66	9,100
P 75	Example 67	23,000
P 76	CE Example 69	8,600
P 77	Example 70	15,600
P 78	Example 71	16,700
P 79	Example 72	15,900
P 80	Example 73	15,100

Table 3: Polymer properties

Polymerization Example	Polymer m.p. [°C]	MFR [g/10 min]	M_w [kg/mol]	M_w/M_n	Xylene Solubles [wt.%]
P 1	145	4.6	272	2.9	1.0
P 18	158	1.8	404	3.1	1.0
P 24	147	14	193	2.7	1.2
P 26	150	0.15	856	2.7	1.1
P 28	150	0.18	1020	3.3	1.3
P 30	151	0.30	920	3.2	0.9
P 33	153	0.16	788	3.0	1.2
P 35	151	0.21	870	3.0	1.1
P 41	-	65	-	-	-
P 58	157	35	-	-	-
P 64	-	30	200	2.8	-
P 66	-	5.8	-	-	-
P 68	152	3.7	-	-	-
P 70	-	4.3	-	-	-
P 73	152	7.6	-	-	-
P 74	-	6.8	-	-	-

* - = not determined

Table 4: Polymerization Procedure C: Co-polymerization conditions and catalyst productivities

Polymerization example	Suported Catalyst from Example	Comonomer added [g ethylene]	Catalyst productivity [g copolymer/ g catalyst x h]
P 81	57	25	23,900
P 82	57	50	25,100
P 83	43	30	20,800
P 84	43	60	22,100
P 85	43	300	22,000
P 86	16a	25	20,900

Table 5: Polymerization Procedure C: Co-polymer properties

Polymerization Example	Ethylene content [wt.-%]	Polymer m.p. [°C]	MFR [dg/min]
P 81	2.0	145	10
P 82	3.5	138	35
P 83	2.5	150	20
P 84	4.8	135	5
P 85	25.5	T_g = - 41	0.5
P 86	1.8	140	100

Polymerization Example P 87

Polymerization Example P 85 was repeated but 30 mg of catalyst and 0.05 Ndm^3 hydrogen have been used, the polymerisation time was 90 minutes and the addition of the comonomer was not started until 60 minutes after the addition of the catalyst i.e. the amount of ethylene was dosed to the autoclave during the remaining 30 minutes of the polymerisation time. Instead of 300 g, only 200 g of ethylene were added.

The isolated impact co-polymer had a MFR of 10 dg/min. The polymer was fractionated and the homopolymer part (83 wt.-%) showed a melting point of 155 °C, while the copolymer rubber part (17 wt.-%) showed a T_g of – 53 °C and an ethylene content of 41.5 wt.-%. Injection molded parts produced using the polymer, additivated with 0.05 wt.% calcium stearate, 0.1 % Irganox 1010 and Irgafos 168 each, showed an excellent stress whitening behavior.

Polymerization Example P 88

Polymerization Example P 87 was repeated, but instead of 200 g, only 90 g of ethylene were added.

The isolated impact co-polymer had a MFR of 14 dg/min. The polymer was fractionated and the homopolymer part (75 wt.-%) showed a melting point of 156 °C, while the copolymer rubber part (25 wt.-%) showed a T_g of – 29 °C and an ethylene content of 15.2 wt.-%. Injection molded parts produced using the

polymer, additivated with 0.25 wt.-% Millad 3988, 0.05 wt.% calcium stearate, 0.1 wt.-% Irganox 1010 and 0.1 wt.-% Irgafos 168, showed an excellent combination of stiffness, transparency and low temperature impact strength.

Polymerization Example P 89

Polymerization Example P 87 was repeated, but instead of 200 g, only 60 g of ethylene were added.

The isolated impact co-polymer had a MFR of 18 dg/min. The polymer was fractionated and the homopolymer part (81 wt.-%) showed a melting point of 155 °C, while the copolymer rubber part (19 wt.-%) showed a T_g of – 10 °C and an ethylene content of 12.2 wt.-%. Injection molded parts produced using the polymer, additivated with 0.20 wt.-% Millad 3988, 0.05 wt.% calcium stearate, 0.1 wt.-% Irganox 1010 and 0.1 wt.-% Irgafos 168, showed an excellent combination of stiffness, transparency and impact strength at 0 °C.

Polymerization Example P 90

Polymerization Example P 87 was repeated. But the addition of the comonomer was performed in the following manner: After the addition of the catalyst and during the first 60 minutes of the polymerisation, 30 g of ethylene were added and during the remaining 30 minutes of the polymerisation time additional 120 g of ethylene were added.

The isolated random impact co-polymer had a MFR of 8 dg/min. The polymer was fractionated and the random copolymer part (84 wt.-%) showed a melting point of 147 °C and an ethylene content of 2.5 wt.-%, while the copolymer rubber part (16 wt.-%) showed a T_g of – 40 °C and an ethylene content of 22.5 wt.-%. Injection molded parts produced using the polymer, additivated with 0.22 wt.-% Millad 3988, 0.05 wt.% calcium stearate, 0.1 wt.-% Irganox 1010 and 0.1 wt.-% Irgafos 168, showed an excellent combination of stiffness, transparency and low temperature impact strength at - 30 °C.

Polymerization Examples P91-P100

The supported metallocene catalysts of Examples 75 – 82, 84 and Comparative Example 85 were polymerized according to Polymerization Procedure A. The results were shown in Table 6.

Table 6: Polymerization results (Polymerization Procedure A)

Polymerization Example	Supported Catalyst	Productivity [g PP/g catalyst x h]
P 91	Example 75	9,300
P 92	Example 76	9,500
P 93	Example 77	n.m.
P 94	Example 78	n.m.
P 95	Example 79	7,200
P 96	Example 80	8,000
P 97	Example 81	11,700
P98	Example 82	10,800
P99	Example 84	9,000
P100	Comparative Example 85	5,400

Polymerization Examples P101 - P110

The supported metallocene catalysts of Examples 75 – 82, 84 and Comparative Example 85 were polymerized according to Polymerization Procedure B using hydrogen as mole weight regulator. The results were shown in Table 7.

Table 7: Polymerization results (Polymerization Procedure B using hydrogen)

Polymerization Example	Supported Catalyst	Productivity [g PP/g catalyst x h]
P 101	Example 75	21,500
P 102	Example 76	23,200
P 103	Example 77	n.m.
P 104	Example 78	n.m.

Polymerization Example	Supported Catalyst	Productivity [g PP/g catalyst x h]
P105	Example 79	22,800
P 106	Example 80	24,500
P 107	Example 81	36,400
P 108	Example 82	30,100
P 109	Example 84	17,500
P 110	Comparative Example 85	10,700

Table 8: Properties of the polymers made in Polymerization Examples P91-P110

Polymerization Example	Polymer m.p. [°C]	MFR [g/10 min]	M_w [kg/mol]	M_w/M_n
P 91	149	0.04	865	3.2
P 92	151	0.25	985	3.3
P 93	152	29	276	3.0
P 94	153	25	328	3.4
P 95	152	0.1	674	3.5
P 96	153	4.4	250	2.8
P 97	151	1.3	758	3.4
P 98	153	0.7	782	3.0
P 101	151	3.7	295	3.7
P 102	151	4.0	288	2.5
P 103	152	155	104	3.0
P 104	152	167	98	2.4
P 105	154	4.8	316	3.9
P 106	154	38	133	2.3
P 107	150	2.8	359	3.3
P 108	153	1.7	410	2.9
P 110	145	91	148	2.2

5

It has to be mentioned, that the catalysts where two different metallocenes have been applied (Examples 79, 80 and 81) show higher productivities as the comparable catalysts where only one type of these metallocenes have been used (see calculations, Table 9). As a surprising consequence, there must be a synergistic interaction between the active components. Such a productivity enhancement by mixing a high active metallocene with a less active metallocene resulting in a higher activity - than by using the high active metallocene alone - was never found before.

In addition, the performance profiles of the polymers produced using the catalysts of Examples 79, 80 and 81 do not represent the expected performance profiles of a mixture of polymers produced by each type of the used metallocenes independently. The properties of the polymers produced in the polymerization examples P95, P96, P97, P105, P106 and P107 show unexpected properties which can only be explained by an up to now unknown interaction of the two different metallocenes supported on the catalysts.

Table 9: Productivity enhancement by using catalysts with two different metallocenes

Example	MC from Example	MC loading [µmole/g MAO treated silica]	MAO loading [ml/µmole MC]	Productivity [gPP/g catalyst x h]		Productivity per MC loading		Expected productivity per MC loading *	
				w/o H_2	w H_2	w/o H_2	w H_2	w/o H_2	w H_2
57	13	31.26	0.091	9,300	21,600	298	691		
51	7	30.96	0.091	7,500	11,700	242	378		
43	16	31.07	0.092	5,300	22,400	171	721		
79	16/13	13.64 + 13.92 = 27.56	0.100	7,200	22,800	258	819	234	706
80	16/7	13.63 + 13.96 = 27.59	0.101	8,000	24,500	287	878	207	549
81	13/7	14.93 + 13.97 = 28.90	0.097	11,700	38,400	405	1,280	271	540
						A	B	C	D

MC = Metallocene compound,

MAO = Methylaluminoxane

* Expected productivity per MC loading = precluded additive productivity contributions of the used metallocenes (calculated by using the productivities from examples 57, 51 and 43 and the corresponding MC loadings of the catalysts used in Examples 79, 80 and 81).

Comparison of columns A with C and columns B with D shows that in all cases the experimentally found productivities A and B were higher than the calculated expected productivities C and D, suggesting a synergistic interaction of the metallocene compound mixtures applied in examples 79, 80 and 81in the polymerization of olefins.

Polymerization Tests using the catalysts of Comparative Examples 87 to 92

The catalysts from Comparative Examples (CE) 87, 88, 90, 91 and 92 have been polymerized using polymerization procedure B. The productivities have been

only 2,000 (CE 87), 2,700 (CE 88), 280 (CE 90), 440 (CE 91) and 1,000 g PP/g catalyst x h (CE 92).

While the above description contains many specifics, these specifics should not be construed as limitations on the scope of the invention, but merely as exemplifications of preferred embodiments thereof. Those skilled in the art will envision many other possibilities within the scope and spirit of the invention as defined by the claims appended hereto.

What is claimed is:

1. A process for the preparation of a catalyst system, comprising the steps of:

a) combining a support material with a first composition which includes at least one aluminoxane in a first solvent;

b) heating the combined support material with the at least one aluminoxane in a first solvent to a temperature of from at least 30°C to about 200°C to provide an aluminoxane loaded support; and,

c) contacting the aluminoxane loaded support with a second composition which includes at least one metallocene compound, a second solvent, and a cocatalyst, wherein the cocatalyst includes a second portion of the at least one aluminoxane, alone or in combination with an ionic compound and/or a Lewis acid.

2. The process of claim 1 wherein the heating step (b) is performed at a temperature of from at least 50°C to about 160°C.

3. The process of claim 1 wherein the heating step (b) is performed at a temperature of from at least 80°C to about 140°C.

4. The process of claim 1 wherein the support material is combined with at least about 5 mmoles of the aluminoxane per gram of support material.

5. The process of claim 1 wherein the support material is combined with at least about 7 mmoles of the aluminoxane per gram of support material.

6. The process of claim 1 wherein the support material is combined with at least about 10 mmoles of the aluminoxane per gram of support material.

7. The process of claim 1 wherein the first solvent comprises at least one compound selected from the group consisting of pentane, hexane, isohexane, heptane, toluene and xylene.

8. The process of claim 1 wherein the support material is a silica support, the aluminoxane is methylaluminoxane and the first solvent is toluene, and

wherein the silica support and the first composition are contacted at a temperature of from about 10°C to less than 30°C and kept at said temperature for up to about 12 hours, and wherein heating step (b) is subsequently performed at a temperature of at least 30°C for from about 30 minutes to about 20 hours.

9. The process of claim 1 wherein the support material is a silica support, the aluminoxane is methylaluminoxane and the first solvent is toluene, and wherein the silica support and the first composition are contacted at a temperature of about 18°C to 22°C and kept at said temperature for from about 0.15 hours to about 2 hours, and wherein heating step (b) is subsequently performed at a temperature of at least 30°C for from about 1 to about 6 hours.

10. The process of claim 1 wherein the support material is a silica support, the aluminoxane is methylaluminoxane and the first solvent is toluene, and wherein the silica support and the first composition are contacted at a temperature of about 18°C to 22°C and kept at said temperature for from about 0.15 hours to about 2 hours, and wherein heating step (b) is subsequently performed at a temperature of at least 50°C for from about 1 to about 6 hours.

11. The process of claim 1 wherein the support material is a silica support, the aluminoxane is methylaluminoxane and the first solvent is toluene, and wherein the silica support and the first composition are contacted at a temperature of about 18°C to 22°C and kept at said temperature for from about 0.15 hours to about 2 hours, and wherein heating step (b) is subsequently performed at a temperature of at least 80°C for from about 1 to about 6 hours.

12. The process of claim 1 wherein the support material is a silica support, the aluminoxane is methylaluminoxane and the first solvent is toluene, and wherein the silica support and the first composition are contacted at a temperature of about 18°C to 22°C and kept at said temperature for from about 0.15 hours to about 2 hours, and wherein heating step (b) is subsequently performed at a temperature of at least 110°C for from about 1 to about 6 hours.

13. The process of claim 1 wherein the contacting step (c) is performed at a temperature between 0°C to 100°C for 1 minute to 200 hours.

14. The process of claim 1 wherein the contacting step (c) is performed at a temperature between 20°C to 30°C for 1 min to 200 hours.

15. The process of claim 1 wherein in contacting step (c) at least 0.5 mmole of the second portion of the aluminoxane or mixture of aluminoxanes per gram support material is used.

16. The process of claim 1 wherein in contacting step (c) at least 1.0 mmole of the second portion of the aluminoxane or mixture of aluminoxanes per gram support material is used.

17. The process of claim 1 wherein in contacting step (c) the aluminoxane loaded support is contacted with the second composition for a period of time of from about 1 minute to about 24 hours.

18. The process of claim 1 wherein in contacting step (c) the aluminoxane loaded support is contacted with the second composition for a period of time of from about 5 minutes to 6 hours.

19. The process of claim 1 wherein contacting step (c) comprises passing the second composition through the aluminoxane loaded support material in a direct flow.

20. The process of claim 1 wherein in contacting step (c) the total volume of the second composition does not exceed 250% of the pore volume of the support material.

21. The process of claim 1 wherein the total amount of aluminoxane used in steps (a) and (c) together is between 6 mmoles and 24 mmoles of aluminoxane per gram of support material.

22. The process of claim 1 wherein the total amount of aluminoxane used in steps (a) and (c) together is between 8 mmoles and 20 mmoles of aluminoxane per gram of support material.

23. The process of claim 1 wherein the total amount of aluminoxane used in steps (a) and (c) together is between 11 mmoles and 18 mmoles of aluminoxane per gram of support material.

24. A process of claim 1 wherein the amount of metallocene compound used is between 0.1 mol% and 1.7 mol% of aluminoxane per gram of support material.

25. The process of claim 1 wherein the at least one aluminoxane includes a compound having the formula

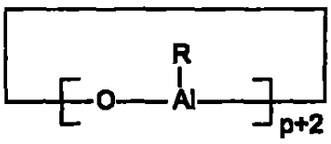
$$(R\text{-}AL\text{-}O)_p$$

wherein R includes one or more groups selected from alkyl groups having from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group having from 6 to about 18 carbon atoms, benzyl, or hydrogen, and p is an integer of from 2 to about 50.

26. The process of claim 25 wherein R is either methyl, ethyl, isobutyl, n-butyl, phenyl or benzyl.

27. The process of claim 25 wherein R includes at least about 60% methyl radicals and from about 0.01% to about 40% of either hydrogen, isobutyl or n-butyl radicals, based upon the total number of R radicals.

28. The process of claim 25 wherein the at least one aluminoxane includes a compound having the formula

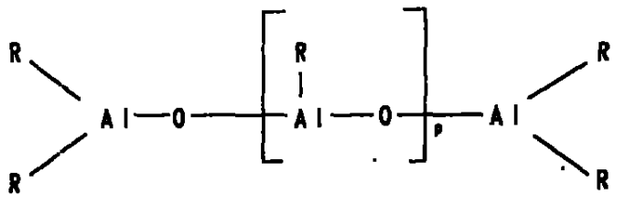


wherein R includes one or more groups selected from alkyl groups having from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group having from 6 to about 18 carbon atoms, benzyl, or hydrogen, and p is an integer of from 2 to about 50.

29. The process of claim 28 wherein R is either methyl, ethyl, isobutyl, n-butyl, phenyl or benzyl.

30. The process of claim 28 wherein R includes at least about 60% methyl radicals and from about 0.01% to about 40% of either hydrogen, isobutyl or n-butyl radicals, based upon the total number of R radicals.

31. The process of claim 1 wherein the at least one aluminoxane includes a compound having the formula

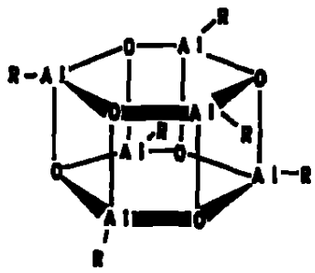


wherein R includes one or more groups selected from alkyl groups having from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group having from 6 to about 18 carbon atoms, benzyl, or hydrogen, and p is an integer of from 2 to about 50.

32. The process of claim 31 wherein R is either methyl, ethyl, isobutyl, n-butyl, phenyl or benzyl.

33. The process of claim 31 wherein R includes at least about 60% methyl radicals and from about 0.01% to about 40% of either hydrogen, isobutyl or n-butyl radicals, based upon the total number of R radicals.

34. The process of claim 1 wherein the at least one aluminoxane includes a compound having the formula
wherein R includes one or more groups selected from alkyl groups having from 1



to about 10 carbon atoms, an aryl group having from 6 to about 18 carbon atoms, benzyl, or hydrogen, and p is an integer of from 2 to about 50.

35. The process of claim 34 wherein R is either methyl, ethyl, isobutyl, n-butyl, phenyl or benzyl.

36. The process of claim 34 wherein R includes at least about 60% methyl radicals and from about 0.01% to about 40% of either hydrogen, isobutyl or n-butyl radicals, based upon the total number of R radicals.

37. The process of claim 1 wherein the first solvent and second solvent are hydrocarbon compounds.

38. The process of claim 37 wherein the first solvent and second solvent are individually selected from the group consisting of pentane, isopentane, hexane, isohexane, heptane, octane, nonane, cyclopentane, cyclohexane, benzene, toluene, ethylbenzene and diethylbenzene.

39. The process of claim 1 wherein the support material comprises a particulate porous solid selected from the group consisting of inorganic compounds and finely divided polymer powder.

40. The process of claim 39 wherein the support material comprises a particulate inorganic compound selected from the group consisting of silicon dioxide, aluminum oxide, aluminosilicates, zeolites, MgO, ZrO_2 TlO_2, B_2O_3, CaO, ZnO, ThO_2, Na_2O, K_2O, Ll_2O, mixed aluminum and silicon oxides, mixed magnesium aluminum oxides, mixed aluminum magnesium oxides, Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, $MgCl_2$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ $BaSO_4$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$.

41. The process of claim 1 wherein the support material is silica.

42. The process of claim 1 wherein the support material is thermally pretreated at a temperature of from about 80°C to about 1000°C in an inert gas atmosphere for from about 1 to about 24 hours.

43. The process of claim 1 wherein the support material is thermally pretreated at a temperature of from about 150°C to about 400°C in an inert gas atmosphere for from about 1 to about 24 hours.

44. The process for preparing a supported catalyst system wherein the support material is silica with a weight loss on dryness of 0.5 wt.% or less and with a loss on ignition of 1 wt% or greater.

45. The process for preparing a supported catalyst system wherein the support material is silica with a weight loss on dryness of 0.3 wt.% or less, and with a loss on ignition between 1.5 and 3.5 wt.%.

46. The process of claim 1 wherein the metallocene compound has the formula (1):

$$(R^9)_n(L^1)_m M^1(R^1)_q \qquad (1)$$

where

n is 0 or 1,

m is 1, 2 or 3

q is 1, 2 or 3 and

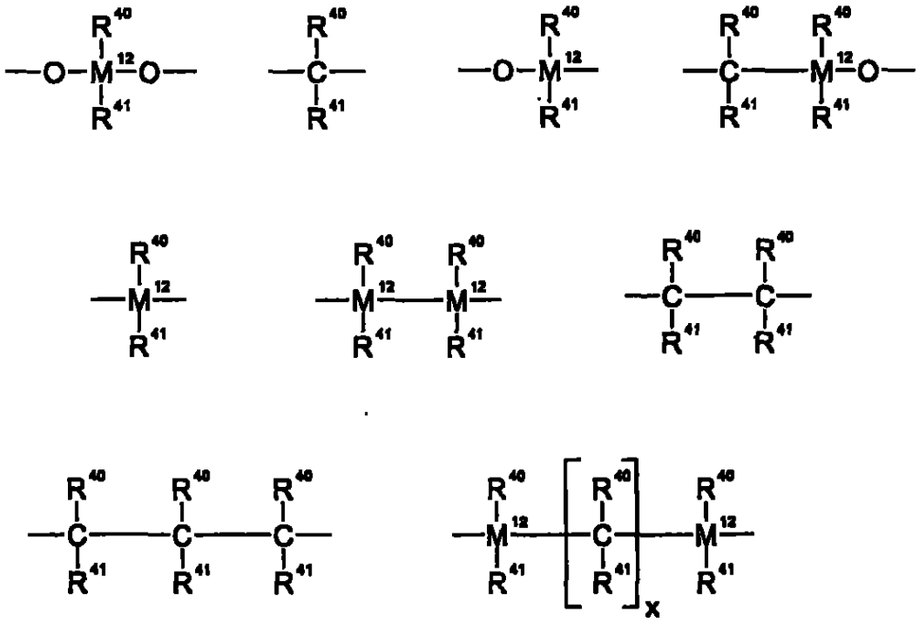
the sum of m and q equals the oxidation state of M^1

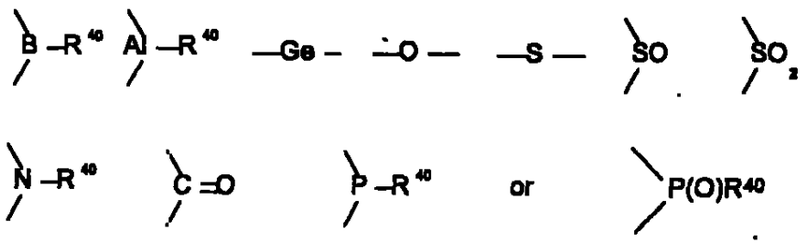
L^1 are identical or different and are each a substituted or unsubstituted mononuclear or polynuclear hydrocarbon radical or (a) hetero atom(s) containing hydrocarbon radical(s) that coordinates to M^1,

R^1 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from about 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms, and two or three R^1 can form one or more ring system(s),

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^9 is a bridging group linking two ligands L^1 selected from





where

R^{40} and R^{41}, even when bearing the same index, can be identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1-C_{40} group selected from an alkyl group having from 1 to about 30 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, a fluoroalkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl, alkyl(aryl)silyl or arylsilyl group,or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms, wherein R^{40} and R^{41} together with the atoms connecting them can form one or more cyclic systems or R^{40} and/or R^{41} can contain additional hetero atoms selected from Si, B, Al, O, S, N, P, Cl and Br,

x is an integer from 1 to 18,

M^{12} is silicon, germanium or tin, and

R^9 can link two units of the formula 1 to one another,

or R^9 forms a R^9-Z^1 group, with R^9 being linked to one L^1 group and Z^1 being linked to M^1,

where

Z^1 comprises nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur such as –O–, –S–, –NR^{42} or PR^{42}–,

where

R^{42} is a hydrogen atom, a C_1-C_{40} group such as an alkyl group having from 1 to about 30 carbon atoms, a cycloalkyl group of from 3 to 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, a fluoroalkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl, alkyl(aryl)silyl or arylsilyl group,or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms.

47. The process of claim 46 wherein the L^1 hydrocarbon radicals are selected from the group consisting of substituted or unsubstituted cyclopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, azurenyl, fluorenyl, azapentalenyl, thiapentalenyl or oxapentalenyl.

48. The process of claim 1 wherein the metallocene compound has the formula 1a:

$R^9L^1L^2M^1R^1R^2$ (1a)

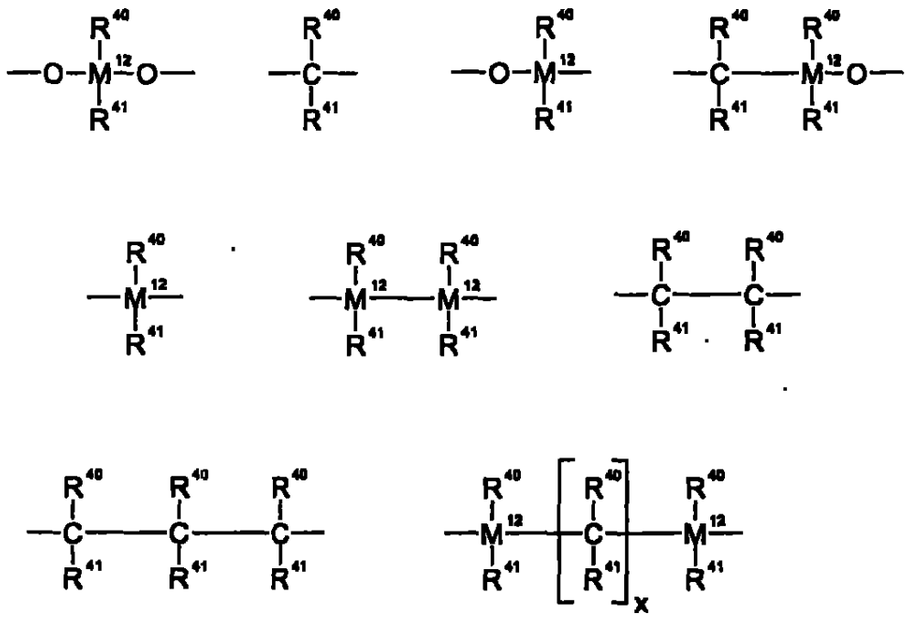
where

L^1 and L^2 are identical or different and are each a substituted mononuclear or polynuclear hydrocarbon radical or (a) hetero atom(s) containing hydrocarbon radical(s) which can form a sandwich structure with the central atom M^1,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from about 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms, and R^1 and R^2 can form one or more ring system(s),

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^9 is a bridge between the ligands L^1 and L^2,



where

R^{40} and R^{41}, even when bearing the same index, can be identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1-C_{40} group selected from an alkyl group having from 1 to about 30 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, a fluoroalkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40

carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl, alkyl(aryl)silyl or arylsilyl group and an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms, wherein R^{40} and R^{41} together with the atoms connecting them can form one or more cyclic systems or R^{40} and/or R^{41} can contain additional hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, Cl and Br,

x is an integer from 1 to 18,

M^{12} is silicon, germanium or tin, and

R^9 may also link two units of the formula (1a) to one another.

49. The process of claim 48 wherein:

M^1 is zirconium or hafnium,

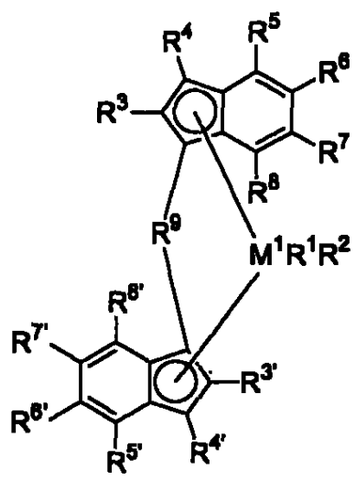
L1 and L2 are identical or different and are each a substituted cyclopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, azurenyl, fluorenyl, azapentalenyl, thiapentalenyl or oxapentalenyl, which can form a sandwich structure with the central atom M^1,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ or $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, a hydrocarbon group of from 1 to about 40 carbon atoms selected from an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 14 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 14 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl and an arylsilyl group.

50. The process of claim 48 wherein M^1 is zirconium and L^1 and L^2 are identical or different and are each a substituted indenyl, azurenyl, fluorenyl, azapentalenyl, thiapentalenyl or oxapentalenyl, which can form a sandwich structure with the central atom M^1, and the bridging unit R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, cyclo-

pentyl, cyclo-pentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

51. The process of claim 48 wherein the metallocene compound has formula 1b below:



(Formula 1b)

wherein

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, a linear, cyclic or branched hydrocarbon

group selected from an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms, a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl group and an arylsilyl group, with the proviso that R^3 and $R^{3'}$ are not hydrogen, wherein said groups may contain one or more hetero atoms selected from the groups consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br, and two adjacent radicals R^5, R^6 or $R^{5'}$, $R^{6'}$, or R^6, R^7 or $R^{6'}$, $R^{7'}$, or R^7, R^8 or $R^{7'}$, $R^{8'}$ in each case may form a hydrocarbon ring system and the bridging unit R^9 has the meaning set forth above with respect to formula (1a).

52. The process of claim 51 wherein:

M^1 is zirconium or hafnium,

R^1 and R^2 are identical or different and are an alkyl group of from1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms or a halogen atom, or R^1 and R^2 together may form one or more ring system(s),

R^3 and $R^{3'}$, are identical or different and are each a linear, cyclic or branched hydrocarbon group which may be halogenated and selected from an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms,

R^4, R^5 R^6, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkylsilyl or arylsilyl group, a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, or an aryl group of from 6 to about 10 carbon atoms, which may contain one ore more hetero atoms selected form the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br, and the two adjacent radicals R^5, R^6 and $R^{5'}$, $R^{6'}$ can form a hydrocarbon ring system,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ or $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 14 carbon atoms or an alkylaryl group of from 7 to about 14 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl or an arylsilyl group.

53. The process of claim 51 wherein:

M^1 is zirconium,

R^1 and R^2 are identical or different and are methyl, chlorine or phenolate,

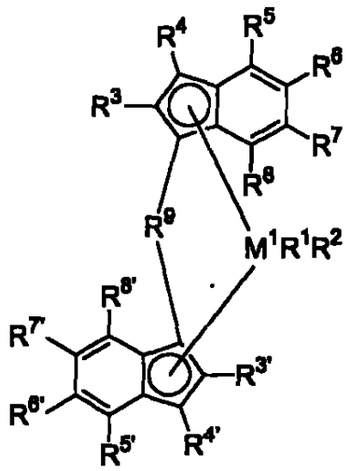
R^3 and $R^{3'}$, are identical or different and are each a linear, cyclic or branched hydrocarbon group which may be halogenated, for example an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms,

R^4 and also $R^{4'}$ are hydrogen,

R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, or an aryl group of from 6 to about 10 carbon atoms and / or the two adjacent radicals R^5, R^6 and $R^{5'}$, $R^{6'}$ respectively together may form a ring system,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, cyclopentyl, cyclopentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

54. The process of claim 48 wherein the metallocene compound has formula 1c:



(Formula 1c)

where the substituents and indices have the following meanings:

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms, and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, a linear, cyclic or branched hydrocarbon group selected from an alkyl group of from 1 to 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an arenyl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 catrbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms, or an arylakenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms and a substituted or unsubstituted alkylsilyl or arylsilyl group, with the proviso that R^3 and $R^{3'}$ are not hydrogen and that R^5 and $R^{5'}$ are identical or

different and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, the hydrocarbon groups may contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

and

the bridging unit R^9 has the meaning set forth above with respect to formula 1a.

55. The process of claim 54 wherein:

M^1 is zirconium or hafnium,

R^1 and R^2 are identical or different and are an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, or a halogen atom, and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3 and $R^{3'}$, are identical or different and are each a linear, cyclic or branched group which may be halogenated, for example an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms,

R^4, R^6, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R\,R^{41}C=$ or $-(R^{40}R^{41}C\text{-}CR^{40}R^{41})-$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, or a C_1–C_{40}-hydrocarbon group selected from an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 14 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 14 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl and an arylsilyl group.

56. The process of claim 54 wherein:

M^1 is zirconium,

R^1 and R^2 are identical and are methyl, chlorine, or phenolate,

R^3 and $R^{3'}$ are identical or different and are each a linear, cyclic or branched methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl or hexyl,

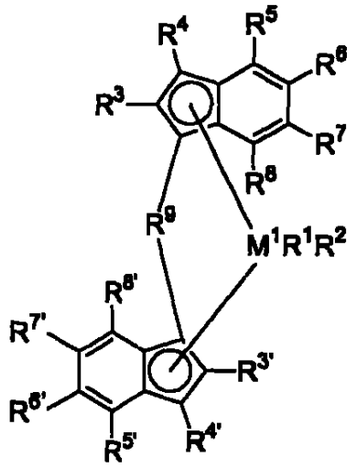
R^4 and also $R^{4'}$ are hydrogen,

R^6, R^7, R^8 and also $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are phenyl, naphthyl, para-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, para-(C_1-C_{10}-fluoroalkyl)phenyl, meta-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta, meta'-(C_1-C_{10}-alkyl)$_2$phenyl or meta, meta'-(C_1-C_{10}-fluoroalkyl)$_2$phenyl,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, cyclopentyl, cyclopentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

57. The process of claim 48 wherein the metallocene compound has the formula 1d:



(Formula 1d)

wherein:

M^1 is a metal of group IVb of the Periodic Table of the Elements,

R^1 and R^2 are identical or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to 20 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an OH group, a halogen atom, or a NR_2^{32} group, where R^{32} is an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, or an aryl group of from 6 to about 14 carbon atoms, or R^1 and R^2 together may form one or more ring system(s),

R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom, or a linear, cyclic or branched hydrocarbon group selected from an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkenyl group of from 2 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from about 7 to about 40 carbon atoms, an arylalkenyl group of from about 8 to about 40 carbon atoms and a substituted or unsubstituted alkylsilyl or arylsilyl group, with the proviso that R^5 and $R^{5'}$ are identical or different

and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, the hydrocarbon groups can contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

R^3 is a hydrocarbon group, not cyclic or branched in the α-position, for example an alkyl group of from 1 to 20 carbon atoms, an aryl substituted alkyl group of from 7 to about 40 carbon atoms, or an aryl substituted alkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms, the hydrocarbon groups can contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

$R^{3'}$ is a hydrocarbon group which in the α-position is cyclic or branched or which in the ß-position is brancehed, the hydrocarbon group being selected from an alkyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an alkenyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 20 carbon atoms, an arylalkyl group of from7 to about 40 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 40 carbon atoms or an arylalkenyl group of from 8 to about 40 carbon atoms, the hydrocarbon groups may contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

and

the bridging unit R^9 has the meaning mentioned above with respect to formula 1a.

58. The process of claim 57 wherein:

M^1 is zirconium or hafnium,

R^1 and R^2 are identical or different and are an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an alkoxy group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryloxy group of from 6 to about 10 carbon atoms or a halogen atom, and R^1 and R^2 may form one or more ring system(s),

R^3 is a linear alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms or an alkenyl group of from 2 to 10 carbon atoms; which can be halogenated,

$R^{3'}$ is a group which in the α-position is cyclic or branched or which in the

ß-position is branched, the group being selected from an alkyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an alkenyl group of from 3 to about 20 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to about 20 carbon atoms and a trimethylsilyl group,

R^4, R^5, R^7, R^8 and also $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are each a substituted or unsubstituted aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, like phenyl, naphthyl, para-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta-(C_1-C_{10}-alkyl)phenyl, meta, meta'-(C_1-C_{10}-alkyl)$_2$phenyl,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si$=, $R^{40}R^{41}Ge$=, R^{40} $R^{41}C$= or -($R^{40}R^{41}C$-$CR^{40}R^{41}$)-, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1 -C_{30} group, in particular an alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 40 carbon atoms, an arylalkyl group of from 7 to 14 carbon atoms, an alkylaryl group of from 7 to 14 carbon atoms or a substituted or unsubstituted alkylsilyl group, an alkyl(aryl)silyl or an arylsilyl group.

59. The process of claim 57 wherein:

M^1 is zirconium,

R^1 and R^2 are identical and are methyl, chlorine, or phenolate,

R^3 is methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl or n-hexyl,

$R^{3'}$ is iso-propyl, iso-butyl, n-butyl, sec-butyl, cyclobutyl, 1-methyl-butyl, 1-ethyl-butyl, 1-methyl-pentyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclopent-2-enyl, cyclopent-3-enyl, cyclohex-2-enyl, cyclohex-3-enyl, para-methyl-cyclohexyl or trimethylsilyl,

R^4 and also $R^{4'}$ are hydrogen, and

R^6, R^7, R^8 and also $R^{8'}$, $R^{7'}$ and $R^{8'}$ are identical or different and are each a hydrogen atom or a linear, cyclic or branched alkyl group of from 1 to about 10 carbon atoms, which may contain one or more hetero atoms selected from the group consisting of Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl and Br,

R^5 and $R^{5'}$ are identical or different and are phenyl, p-isopropyl-phenyl, p-tert.-butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-cyclohexyl, p-trimethylsilyl-phenyl, p-adamantyl-phenyl, p-(trisfluor)trimethyl-phenyl or m,m'-dimethyl-phenyl,

R^9 is $R^{40}R^{41}Si=$ or $R^{40}R^{41}Ge=$, where R^{40} and R^{41} are identical or different and are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, cyclo-pentyl, cyclo-pentadienyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl, trimethylsilyl or 3,3,3-trifluoropropyl.

60. The process of claim 1 wherein the at least one metallocene compound is selected from the group consisting of:

A-(2-isopropyl-4-(p-isopropyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-isopropyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,7-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-6-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,6-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-sec. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-sec. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-cyclohexyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-cyclohexyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-trimethylsilyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-trimethylsilyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-adamantyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-adamantyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)-zirconiumdichloride;

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,7-dimethyl-4-phenyl–indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,5,6,7-tetramethyl-4-phenyl–indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-6-methyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2,6-dimethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)(2,7-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)(2,5,6,7-tetramethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-6-methyl-4-phenyl-indenyl)(2,6-dimethyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(p-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-methyl-4-(4-naphthyl)-indenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-isopropyl-4-(4-naphthyl)-indenyl)indenyl)(2-methyl-4-(p-tert. butyl–phenyl)indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(4-naphthyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-benzo-indenyl)zirconiumdichloride

A-bis(2-methyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4- acenaphth-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2,4-dimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-ethyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,

A-bis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-bis(2-isopropyl-4-(tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-trifluoromethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titaniumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-pentyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-isopropyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titaniumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-pentyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-ethyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-propyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-n-butyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-n-butyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-hexyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumbis(dimethylamine),
A-bis(2-ethyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdibenzyl,
A-bis(2-methyl-4-(4′-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl,
A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-(2-methyl-5-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,
A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,
A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-isopropyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,
A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-isopropyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-isopropyl-phenyl)-indenyl)--zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4′-isopropyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-s-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-(4′-s-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-pentyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-pentyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-pentyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-n-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-trimethylsilyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-adamantyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-adamantyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-adamantyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-adamantyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-(4′-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl) zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-(4′-tris(trifluoromethyl)methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-ethyl-4-(4´-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-azapentalene)(2-n-butyl-4-(4´-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-(4´-tert-butyl-phenyl)-indenyl)- zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methylindenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2,5-dimethyl-4-thiapentalene)(indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-thiapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-thiapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-thiapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-4-oxapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-5-oxapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-(2-methyl-6-oxapentalene)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirconiumdichloride,

A-bis(2-methyl-4-azapentalene)zirconiumdichloride,
A-bis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalene) zirconiumdichloride, and
A-bis(2-methyl-4-thiapentalene)zirconiumdichloride,
wherein A is Dimethylsilanediyl, Diethylsilanediyl, Dipropylsilanediyl, Dibutylsilanediyl, Dipentylsilanediyl, Diphenylsilanediyl, Dihexylsilanediyl, Diheptylsilanediyl, Dioctylsilanediyl, Dinonanylsilanediyl, Didecanylsilanediyl, Diundecanylsilanediyl, Didodecanylsilanediyl, Dimethylgermanediyl, Diethylgermanediyl, Dipropylgermanediyl, Dibutylgermanediyl, Dipentylgermanediyl, Diphenylgermanediyl, Dihexylgermanediyl, Diheptylgermanediyl, Dioctylgermanediyl, Dinonanylgermanediyl, Didecanylgermanediyl, Diundecanylgermanediyl or Didodecanylgermanediyl, Hexyl(methyl)germanediyl,Ethyl(methyl)germanediyl, Phenyl(methyl)germanediyl, Ethyl(methyl)silanediyl, Propyl(methyl)silanediyl, 3,3,3-trifluoropropyl(methyl)silanediyl, Propyl(ethyl)silanediyl, Phenyl(methyl)silandiyl, Butyl(methyl)silanediyl, Butyl(ethyl)silanediyl, Butyl(propyl)silanediyl, Pentyl(methyl)silanediyl, Pentyl(ethyl)silanediyl, Pentyl(propyl)silanediyl, Pentyl(butyl)silanediyl, Hexyl(methyl)silanediyl, Hexyl(ethyl)silanediyl or Hexyl(propyl)silanediyl, Hexyl(butyl)silanediyl or Hexyl(pentyl)silanediyl, including all structural isomers.

61. The process of claim 1 wherein the Lewis acid is a compound having the formula

$$M^2X^1X^2X^3$$

wherein M^2 is selected from boron, aluminum or gallium, and
X^1, X^2 and X^3 are the same or different and are each individually hydrogen, an alkyl group of from 1 to about 20 carbon atoms, an aryl group of from 6 to about 15 carbon atoms, or an alkaryl, aralkyl, halo-alkyl or haloaryl group having 1 to about 10 carbon atoms in the alkyl radical and from 6 to about 20 carbon atoms in the aryl radical, wherein the halogen component can be fluorine, chlorine, bromine or iodine.

62. The process of claim 1 wherein the Lewis acid is selected from the group consisting of trimethylaluminium, triethylaluminum, trilsobutylaluminum, iisobutylaluminum hydride, tributylaluminum, trifluoroborane, triphenylborane, tris(4-fluorophenyl)borane, tris(3,5-difluorophenyl)borane, tris(4-fluoromethylphenyl)borane, tris(2,4,6-trifluorophenyl)borane, tris(penta-fluorophenyl)borane, tris(tolyl)borane, tris(3,5-dimethyl-phenyl)borane, tris(3,5-difluorophenyl)borane and tris (3,4,5-trifluorophenyl)borane.

63. The process of claim 1 wherein the ionic compound comprises a non-coordinating anion selected from the group consisting of tetrakis (pentafluorophenyl) borate, tetraphenylborate, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$ and ClO_4^-.

64. A process for preparing a supported catalyst system comprising the steps:

a) contacting a support material with a first composition which includes at least one aluminoxane in a first solvent at a temperature of about 10°C to 30°C followed by keeping the mixture at about 20°C for 0 to 12 hours, subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 30°C to 200°C and keeping the mixture at 30°C to 200°C for 30 minutes to 20 hours, optionally followed by removing all or part of the first solvent and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a solvent to provide an aluminoxane loaded support material;

b) suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene and a second portion of an aluminoxane or of a mixture of aluminoxanes or of an ionic compound and/or a Lewis acid in a second solvent or suspension medium at a temperature of 0 to 100°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 10 to 100° to provide an impregnation solution;

c) applying the impregnation solution prepared in step (b) to the aluminoxane loaded support material produced in step (a), at a temperature of 10

to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours to provide a supported catalyst;

d) removing the major part of the solvent from the supported catalyst and optionally washing the supported catalyst with a suitable solvent;

e) isolating the supported catalyst; and,

f) optionally prepolymerizing the resulting supported catalyst with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

65. A process for preparing a supported catalyst system comprising the steps:

a) contacting a support material with a first composition which includes at least 5 mmol of an aluminoxane or of a mixture of aluminoxanes per g support material in a first solvent at a temperature of about 20°C followed by keeping the mixture at about 20°C for 0.15 to 2 hours, subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 50°C to 160°C and keeping the mixture at 50°C to 160°C for 1 to 6 hours, optionally followed by removing all or part of the first solvent and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a solvent to provide an aluminoxane loaded support material;

b) suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene and at least 0.5 mmole of a second portion of an aluminoxane or of a mixture of aluminoxanes per g support material in a second solvent or suspension medium, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane or mixture of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30° to provide an impregnation solution,

c) applying the impregnation solution prepared in step (b) to the aluminoxane loaded support material produced in step (a), at a temperature of 10°C to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours to provide a supported catalyst;

d) removing the major part of the solvent from the supported catalyst;

e) optionally washing the supported catalyst with a suitable solvent, and/or drying the supported catalyst at temperatures of 30°C to 60°C; and,

f) optionally prepolymerizing the supported catalyst with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

66. A process for preparing a supported catalyst system comprising the steps:

a) contacting an optionally thermally pretreated silica support material with at least 10 mmol of an aluminoxane per g support material in a suitable solvent such as toluene at a temperature of about 20°C followed by subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 80°C to 140°C and keeping the mixture at 80°C to 140°C for 1 to 6 hours, optionally followed by removing all or part of the suitable solvent such as toluene, and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a solvent to provide analuminoxane loaded support material;

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene and at least 0.5 mmole of a second portion of an aluminoxane per g support material in toluene, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane or mixture of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30° to provide an impregnation fluid,

c) applying the impregnation fluid prepared in step (b) to the aluminoxane loaded support material produced in step (a), at a temperature of 10 to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours to provide a supported catalyst;

d) removing the major part of the toluene from the supported catalyst;

e) optionally washing the supported catalyst with a suitable solvent, and/or drying the supported catalyst at temperatures of 30°C to 60°C; and,

f) optionally prepolymerizing the supported catalyst with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

67. A process for preparing a supported catalyst system comprising the steps:

a) contacting an optionally thermally pretreated silica support material with a weight loss on dryness of 0.5 wt.% or less and a weight loss on ignition of 1.0 wt.% or greater with a first composition which includes at least 10 mmol of methylaluminoxane per gram support material in toluene at a temperature of about 20°C followed by subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 110°C and keeping the mixture at 110°C for 1 to 6 hours, optionally followed by removing all or part of the toluene, and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a solvent to provide an aluminoxane loaded support material;

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene and at least 1 mmole of a second portion of methylaluminoxane per g support material in toluene, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30° to provide an impregnation fluid;

c) applying the impregnation fluid prepared in step (b) to the methylaluminoxane loaded support material produced in step (a), by passing the impregnation fluid through the methylaluminoxane loaded support material in a direct flow or by using an incipient wetness impregnation technique, where the volume of the impregnation fluid or the total liquid volume used in the impregnation step, respectively, does not exceed 250% of total pore volume of the support material, at a temperature of 10°C to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours to provide a supported catalyst;

d) removing the major part of the toluene from the supported catalyst;

e) optionally washing the supported catalyst with a suitable solvent, and/or drying the resulting supported catalyst at temperatures of 30°C to 60°C; and,

f) optionally prepolymerizing the resulting supported catalyst with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

68. A process for preparing a supported catalyst system comprising the steps:

a) contacting an optionally thermally pretreated silica support material with a weight loss on dryness of 0.3 wt.% or less and a weight loss on ignition between 1.5 and 3.5 wt.%, with at least 10 mmol of methylaluminoxane per gram support material in toluene at a temperature of about 20°C followed by subsequently heating the resulting mixture to a temperature of 110°C and keeping the mixture at 110°C for 1 to 6 hours, optionally followed by removing all or part of the toluene, and/or optionally followed by one or more washing step(s) using a solvent to provide an aluminoxane loaded support material;

b) Suspending and/or dissolving, respectively, at least one metallocene and at least 1 mmole of a second portion of methylaluminoxane per g support material in toluene, where the metallocene is used in an amount of at least 0.1 mol% of the total amount of aluminoxane per g support material, at a temperature of 20 to 50°C, optionally followed by a preactivation time of 1 minute to 200 hours at a temperature of 20 to 30°C to provide an impregnation fluid;

c) applying the impregnatin fluid prepared in step (b) to the methylaluminoxane loaded support material produced in step (a), by passing the impregnation fluid through the aluminoxane loaded support material in a direct flow or by using an incipient wetness impregnation technique, where the volume of the impregnation suspension or solution or the total liquid volume used in the impregnation step, respectively, does not exceed 250% of the total pore volume of the support material, at a temperature of 10°C to 100°C and a contact time of 1 minute to 24 hours to provide a supported catalyst;

d) removing the major part of the toluene from the supported catalyst;

e) optionally washing the supported catalyst with a suitable solvent, and/or drying the supported catalyst at a temperature of from about 30°C to 60°C; and,

f) optionally prepolymerizing the supported catalyst with one or more olefinic monomer(s), to obtain a prepolymerized supported catalyst system.

69. A process for the polymerization of olefins comprising:

a) preparing a catalyst system in accordance with the process of claim 1; and,

b) contacting one or more olefins each having from about 2 to about 20 carbon atoms under polymerization reaction conditions with the catalyst system prepared in accordance with the process of claim 1.

70. The process of claim 69 wherein at least one olefin is a 1-olefin.

71. The process of claim 69 wherein at least one olefin has the formula

$$R^m\text{-}CH=CH\text{-}R^n$$

wherein R^m and R^n can be identical or different and are each individually a hydrogen atom or a radical having from 1 to about 20 carbon atoms or R^m and R^n together can form one or more rings.

72. The process of claim 69 wherein the olefins include ethylene and one or more 1-olefins having from 4 to about 20 carbon atoms.

73. The process of claim 69 wherein the olefins include propylene.

74. The process of claim 69 wherein the olefins include propylene and ethylene.

CATALIZADORES DE METALOCENO, SU SÍNTESIS Y SU USO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

ANTECEDENTES

1. Campo de la Invención

La presente invención se relaciona con sistemas catalizadores soportados altamente activos que comprenden metalocenos y cocatalizadores tales como alumoxanos, que pueden ventajosamente ser usados en la polimerización de olefinas y en un proceso para la preparación económica de tales sistemas catalizadores, en un proceso que usa tales sistemas catalizadores para la polimerización y copolimerización de olefinas y a polímeros que son preparados usando tales sistemas catalizadores.

2. Antecedentes de la Técnica

Los metalocenos pueden ser usados como componentes catalizadores para la polimerización y copolimerización de olefinas, posiblemente en combinación con uno o más cocatalizadores. En particular, los metalocenos que contienen halógeno son usados como precursores catalizadores, que pueden ser convertidos, por ejemplo, mediante un aluminoxano, en complejos de metalocenos catiónicos activos en la polimerización (EP 0 129 368, EP 0 284 708 o EP 0 302 424).

La síntesis de tales metalocenos es bien conocida (Patente Estadounidense Nos. 4, 752,597; 5, 017,714; 5,391,790; 5, 616,747 o las patentes Europeas Nos. 0 320 762; 0 416 815; 0 537 686 y 0 669 340). Estos pueden ser producidos, por

ejemplo, mediante hacer reaccionar compuestos de metal ciclopentadienilo con haluros de metales de transición, tales como titanio, zirconio, y hafnio

Es bien conocido que las propiedades básicas de los metalocenos, tales como la actividad de polimerización, la estereo selectividad, la regio selectividad, y el peso molecular de polímero máximo obtenible puede ser controlado sistemáticamente mediante patrones de sustitución específicos de la esfera del ligando. Sin embargo, para usar los metalocenos para la polimerización estereo selectiva y regio selectiva de olefinas, la preparación de la forma racémica pura isoméricamente es absolutamente necesaria, ya que la forma meso correspondiente produce un polímero atáctico no deseado, similar al polipropileno atáctico. La forma pura racémica isoméricamente se entiende que significa una rac: meso de por lo menos, 5, y 10.

Tales metalocenos estereo selectivos y/o regio selectivos para la polimerización de olefinas en poliolefinas especialmente para la polimerización de propileno o la copolimerización de propileno con otras olefinas y que son útiles y preferidas como metalocenos para sistemas catalizadores de la presente invención, son bien conocidos en la literatura. Como un ejemplo, tales metalocenos se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,530,914; 4,542,199; 4,769,910; 4,808,561 ; 4,871,705; 4,931,417; 4,933,403; 4,937,299; 5,017,714; 5,026,798; 5,057,475; 5,120,867; 5,132,381 ; 5,145,819; 5,155,180; 5,198,401 ;5,239,022; 5,243,001; 5,276,208; 5,278,119; 5,296,434; 5,304,614; 5,324,800; 5,328,969; 5,329,033; 5,350,723; 5,374,752; 5,391,790; 5,416,178; 5,436,305; 5,455,366; 5,510,502; 5,532,396; 5,543,373; 5,554,704; 5,576,260; 5,612,428; 5,616,663; 5,629,254; 5,635,437; 5,661,096; 5,672,668; 5,679,812; 5,723,640; 5,739,366; 5,741,868; 5,770,753; 5,786,432; 5,830,821 ; 5,840,644;

171

5,840,948; 5,852,142; 5,929,264; 5,932,669; 6,017,841 ; 6,051,522; 6,051,727; 6,057,408; 6,087,291 ; 6,100,214; 6,114,479; 6,117,955; 6,124,230; 6,140,432; 6,194,341 ; 6,218,558; 6,228,795; 6,242,544; 6,245,706; 6,252,097; 6,255,506; 6,255,515; 6,376,407; 6,376,408; 6,376,409; 6,376,410; 6,376,411 ; 6,376,412; 6,376,413; 6,376,627; 6,380,120; 6,380,121 ; 6,380,122; 6,380,123; 6,380,124; 6,380,330; 6,380,331 ; 6,380,334; 6,399,723; 6,444,606; 6,469,114 y las solicitudes de Patente Estadounidense Nos. 2001021755; 20030149199 y EP 576 970; EP 611 773, y WO 97/32906; WO 98/014585; WO 98/22486; WO 00/12565; WO 01/48034; WO 03/045964; WO 03/106470.

Los procesos para preparar poleolefinas usan sistemas catalizadores solubles, homogéneos que comprenden un componente de metal de transición del tipo metaloceno y un componente cocatalizador del tipo de un aluminoxano son bien conocidos. En las polimerizaciones que usan tales sistemas catalizadores solubles y homogéneos, depósitos pesados se forma n en las paredes del reactor y el agitador si el polímero es obtenido como un sólido. Estos depósitos son forma dos por aglomeración de las partículas de polímero siempre que el metaloceno y/o cocatalizador estén presentes en forma disuelta en la suspensión. Los depósitos en los sistemas de reactor alcanzan rápidamente espesores considerables y tienen una resistencia alta. Esto impide el intercambio de calor con el medio de enfriamiento y por lo tanto tienen que se removidos regularmente. Tales sistemas catalizadores homogéneos no pueden ser usados industrialmente en monómeros líquidos o en la fase gaseosa.

Para evitar la formación de depósitos en el reactor, los sistemas catalizadores soportados en los cuales el compuesto de metaloceno y/o de aluminio sirven como cocatalizadores es/son fijos en un material de soporte

inorgánico que has sido propuesto. Como un ejemplo, en la EP- A-O 576 970 o WO 01/48034 los metalocenos y los sistemas catalizadores soportados correspondientes se describen. Tales sistemas catalizadores dan polímeros, en particular polipropilenos, que tienen puntos de fusión de hasta cerca de 156 °C.

Una variedad de procesos diferentes para preparar catalizadores soportados se conocen. Como se describió en la WO 94/28034 los catalizadores de metaloceno soportados pueden, por ejemplo, ser obtenidos mediante mezclar un metaloceno y una solución que contiene aluminoxano con el material de soporte y remover el disolvente en vacío. El volumen de solución de la solución de impregnación es por lo tanto mayor que el volumen de poro del material de soporte.

En otro proceso, la solución que contiene el metaloceno es mezclada con el material de soporte en donde el volumen de solución de la impregnación es igual o más pequeño que el volumen de poro del material de soporte (WO 94/14856). El catalizador sólido puede ser aislado como un polvo seco mediante remover el disolvente bajo vacío

Otros sistemas catalizadores de metaloceno soportado se describen la WO 98/01481. Aquí un metaloceno es disuelto en un disolvente y precipitado mediante la adición de otro disolvente en el cual el compuesto de metaloceno es soluble solamente de manera ligera en la presencia de una material de soporte. Así, el catalizador es inmovilizado sobre la superficie y dentro de los poros del soporte.

Todavía otro catalizador de metaloceno soportado puede ser obtenido mediante la impregnación de un material de soporte con una solución de

172

impregnación que comprende al componente de metaloceno, en donde la solución de impregnación fluye a través del material de soporte (WO 00/05277).

En general, la principal deficiencia de tales sistemas catalizadores soportados, desarrollados hasta ahora, es su baja productividad bajo temperaturas de polimerización industrialmente relevantes entre 50 °C a 100 °C. Como consecuencia, la utilidad industrial de estos catalizadores es cuestionable siempre que la competitividad comercial contra los catalizadores de titanio Ziegler-Natta establecidos no se alcance. Como los componentes de catalizador necesarios similares a metalocenos y los cocatalizadores son en general químicos costosos, las mejoras de la competitividad mediante reducir los costos de catalizador son limitadas y la única otra opción es incrementar la productividad del catalizador.

El objeto de la presente invención es ponerle atención a esta desventaja principal de los sistemas catalizadores del estado de la técnica y suministrar sistemas catalizadores soportados con desempeño de polimerización mejorada bajo condiciones de polimerización industrialmente relevantes a temperaturas entre 50 °C a 100 °C.

Más aún, es un objetivo de la presente invención suministrar un proceso económico para preparar catalizadores de metaloceno soportados, que sea aplicable universalmente por ejemplo con respecto a diferentes componentes de metaloceno y que resulte en sistemas catalizadores con productividades de catalizador mejoradas. Los catalizadores soportados resultantes deben ser cargados homogéneamente y deberían llevar a unas buenas morfologías de las partículas del polímero.

Otro objeto de la presente invención es suministrar catalizadores soportados de metaloceno obtenidos por los procesos anteriormente descritos y para suministrar un proceso ambientalmente amigable y económico para preparar poliolefinas bajo condiciones de polimerización industrialmente relevantes usando los sistemas catalizadores de esta invención.

RESUMEN

Se suministra un proceso aquí para la preparación de un sistema catalizador. El proceso comprende las etapas de combinar un material de soporte con una primera composición que incluye por lo menos un aluminoxano en un primer disolvente para suministrar un soporte cargado con aluminoxano; y, poner en contacto el soporte cargado con aluminoxano con una segunda composición que incluye por lo menos un compuesto de metaloceno, un segundo disolvente, y un cocatalizador, en donde el cocatalizador incluye una segunda porción de por lo menos un aluminoxano sólo o en combinación con un compuesto iónico y/o un ácido Lewis.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

Los objetos de la invención son logrados mediante un cierto proceso para preparar un sistema catalizador soportado que comprende por lo menos un metaloceno, y por lo menos un cocatalizador, por lo menos un soporte y, si se desea, por lo menos un compuesto de metal y adicionalmente un compuesto aditivo. De acuerdo con la presente invención, el sistema catalizador es preparado mediante combinar por lo menos un metaloceno por lo menos un cocatalizador y por lo menos un soporte y si se desea por lo menos un compuesto de metal y un

componente aditivo adicional. Más específicamente, el sistema catalizador de la presente invención es preparado mediante combinar por lo menos un material de soporte con una primera porción de un aluminoxano o una mezcla de aluminoxanos en un disolvente adecuado a temperaturas elevadas. En una etapa de impregnación subsiguiente el soporte cargado con aluminoxano es puesto en contacto con el componente de metaloceno y una segunda porción del aluminoxano o una mezcla de aluminoxanos o un compuesto iónico y/o un ácido Lewis.

Como componente de metaloceno del sistema catalizador de la presente invención, se hace uso de por lo menos un compuesto de la fórmula 1 mostrada adelante. El término componente de metaloceno se entiende aquí que es un compuesto de metal de transición orgánico como se ilustró en la fórmula 1 que lleva por lo menos un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido.

$$(R^9)_n(L^1)_m M^1(R^1)_q$$

(Fórmula 1)

En donde

n es 0 o 1,

m es 1, 2 o 3

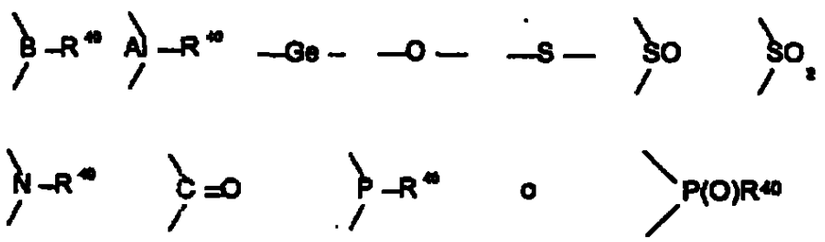
q es 1, 2 o 3 y

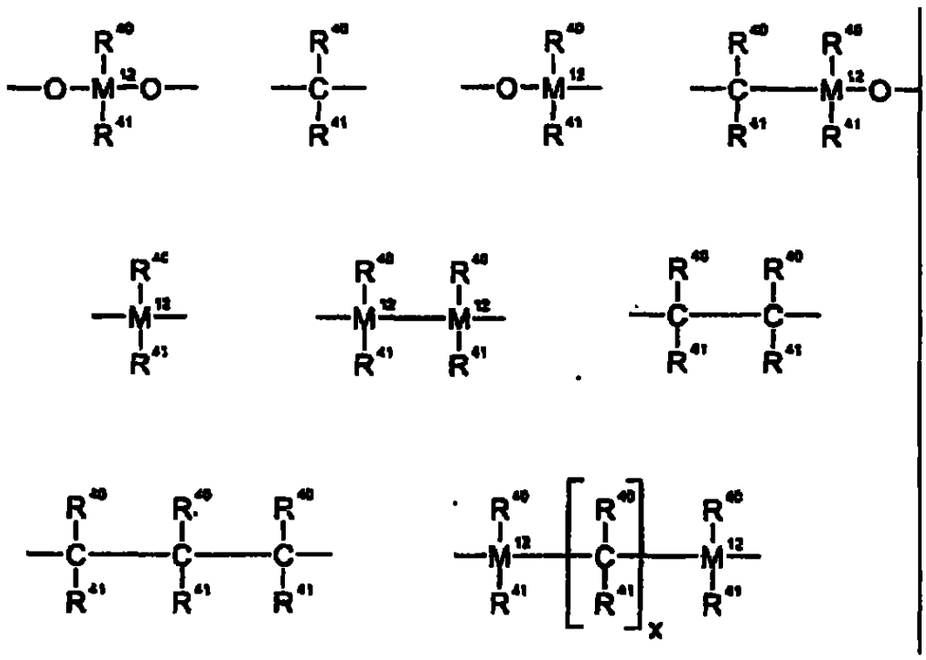
La suma de m y q es igual al estado de oxidación de M^1

L^1 es idéntico o diferente y cada uno son un radical de hidrocarburo mononuclear o polinuclear sustituido o no sustituido o (a) radicales de hidrocarburos que contienen hetero átomos, por ejemplo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo, tetrahidroindenilo, azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo o oxapentalenoilo, que coordina para M^1,

R^1 es idéntico o diferente y en cada caso es un átomo de hidrógeno un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo OH, un grupo halógeno, o un grupo NR_2^{32}, en donde R^{32} es un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a cerca de 14 átomos de carbono, y dos o tres R^1 pueden forma r uno o más sistemas de anillo,

M^1 es un metal del grupo IVb de la tabla periódica de los elementos, R^9 es un grupo de puente que enlaza dos ligandos L^1 en donde R^9 se selecciona de:





En donde

R^{40} y R^{41}, aún cuando lleven el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo con 1 a 40 átomos de carbón tal como un grupo alquilo que tienen entre 1 a cerca de 30 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilsililo sustituido o no sustituido, alquilo(aril)sililo o un grupo arilsililo .o un grupo arilalquenilo con 8 a cerca de 40 átomos de carbono. R^{40} y R^{41} juntos el átomo que los conecta puede formar uno o más sistemas cíclicos o R^{40} y/o R^{41} pueden contener adicionalmente hetero átomos (es decir, átomos que no son carbono) tales como Si, B, Al, O, S, N o P o átomos halógenos tales como Cl o Br,

x es un entero entre 1 a 18,

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

R^9 puede también enlazar dos unidades de la fórmula 1 a otra, o R^9 forma un grupo R^9-Z^1, con R^9 ligado a un grupo L^1 y Z^1 ligado a un M^1,

En donde

Z^1 comprende nitrógeno, fósforo o, oxígeno o azufre tal como -O-, -S-, -NR^{42} o PR^{42}-,

En donde R^{42} es un átomo de hidrógeno, un grupo con 1 a 40 átomos de carbono tal como un grupo alquilo que tienen entre 1 a cerca de 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilsililo sustituido o no sustituido, alquilo(aril)sililo o un grupo arilsililo, o un grupo arilalquenilo con 8 a cerca de 40 átomos de carbono.

Como componente de metaloceno del sistema catalizador de la presente invención, se da preferencia al uso de al menos un compuesto de la fórmula 1 a que sigue,

$R^9 L^1 L^2 M^1 R^1 R^2$

179

(Fórmula 1a)

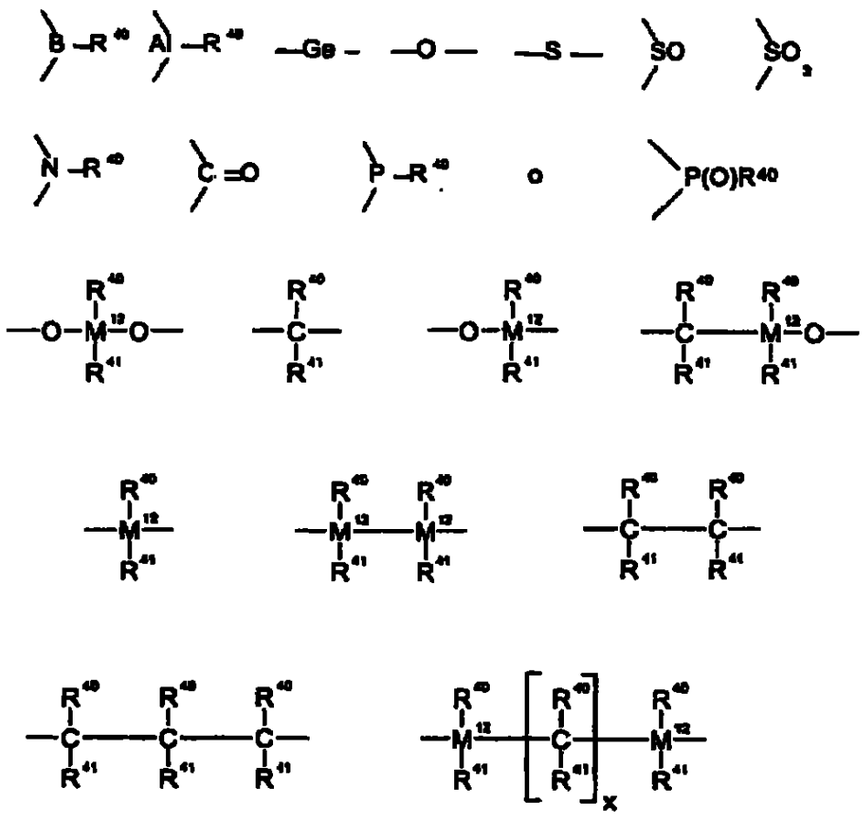
En donde

L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y cada uno de los cuales es un radical de hidrocarburo mononuclear o polinuclear o (a) radicales de hidrocarburos que contienen hetero átomos, por ejemplo ciclopentadienilo sustituido, indenilo, tetrahidroindenilo, azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo o oxapentalenoilo, que pueden forma r una estructura de emparedado con el átomo central M^1,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y en cada caso son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 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 con 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a cerca de 14 átomos de carbono, y dos o tres R^1 y R^2 pueden forma r uno o más sistemas de anillo,

M^1 es un metal del grupo IVb de la tabla periódica de los elementos, R^9 es un puente que enlaza dos ligandos L^1 y L^2 en donde R^9 se selecciona de:

180



En donde

R^{40} y R^{41}, aún cuando lleven el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo con 1 a 40 átomos de carbón tal como un grupo alquilo que tienen entre 1 a M^1 es un metal del grupo IVb de la tabla periódica de los elementos, R^2 puede forma r uno o más sistemas de anillo, R^9 es un puente entre los ligandos L^1 y L^2, en donde R^9 es seleccionado entre: cerca de 30 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo,

alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo sustituidos o no sustituidos .o un grupo arilalquenilo con 8 a cerca de 40 átomos de carbono. R^{40} y R^{41} juntos el átomo que los conecta puede forma r uno o más sistemas cíclicos o R^{40} y/o R^{41} pueden contener adicionalmente hetero átomos (es decir, átomos que no sean carbono) tales como Si, B, Al, O, S, N o P o átomos halógenos tales como Cl o Br,

x es un entero entre 1 a 18,

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

R^9 puede también enlazar dos unidades de la fórmula 1 a otra

En la fórmula 1a se prefiere que

M^1 sea zirconio o hafnio,

L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y son cada uno ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo o oxapentalenoilo sustituidos, que pueden forma r una estructura de emparedado con el átomo central M^1,

R^9 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, con 1 a cerca de 30 átomos de carbono, en particular un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 14 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7

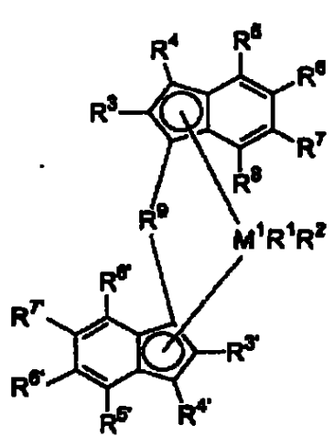
182

a cerca de 14 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo .

En la fórmula 1a es preferido muy particularmente que

M^1 sea zirconio y L^1 y L^2 sean idénticos o diferentes y son cada uno indenilo, azurenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo o oxapentalenoilo sustituidos, que pueden formar una estructura de emparedado con el átomo central M^1, y la unidad de puente R^9 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, ciclo-pentilo, ciclo-pentadienilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropilo.

Más preferido, como componente de metaloceno del sistema catalizador de la presente invención, se hace uso de al menos un compuesto de la fórmula 1b que sigue



(Formula 1b)

En donde los sustituyentes y los índices tienen los siguientes significados:

M^1 es un metal del grupo IVb de la tabla periódica de los elementos,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 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 con 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a cerca 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden forma r uno o más sistemas de anillo,

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y también $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal. Cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo con 8 a cerca de 40 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, u grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo, con la condición de que R^3 y $R^{3'}$ no sean hidrógeno . Los grupos pueden contener uno o más hetero átomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br, y/o 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 $R^{7'}$, $R^{8'}$ en cada caso pueden forma r un sistema de anillo de hidrocarburos y la unidad de puente R^9 tiene el significado establecido anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

Los análogos de indenilo que contienen 4,5,6, 7-tetrahidroindenilo y el (a) hetero átomo o hetero átomos corresponde a los compuestos 1b y tienen similar importancia.

En la fórmula 1 b se prefiere que

M^1 sea zirconio o hafnio,

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

R^3 y R^3 ', son idénticos o diferentes y son cada un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono,

R^4, R^5 R^6, R^7, R^8 y también R^4 ', R^5 ', R^6 ', R^7 ' y R^8 ' son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, alquilsililo sustituido o no sustituido o un grupo arilsililo, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br, y/o los dos radicales adyacentes R^5, R^6 y R^5 ', R^6 ' pueden forma r un sistema de anillo de hidrocarburos,

R^9 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 con 1 a 30 átomos de carbono, en particular un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca 14 átomos de carbono o un grupo alquilarilo con 7 a cerca de 14 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o grupo arilsililo .

Los análogos de indenilo que contienen el 4, 5, 6,7-tetrahidroindenilo y el (a) hetero átomo o hetero átomos corresponde a los compuestos 1b que son de importancia similar. En la fórmula 1 b es particularmente preferido que

M^1 es zirconio,

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

R^3 y R^3 ', son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo con 1 a cerca 10 átomos de carbono o con 2 a 10 átomos de carbono,

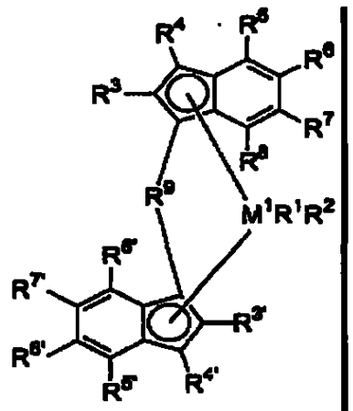
R^4 y también R^4 ' son hidrógeno,

R^5, R^6, R^7, R^8 y también R^5 ', R^6 ', $R^{7'}$, R^8 'son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo con 6 a cerca de 10 átomos

de carbono y/o los dos radicales adyacentes R^5, R^6 y $R^{5'}$, $R^{6'}$ respectivamente juntos pueden forma r un sistema de anillo,

R^9 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, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropil.

Más preferido para la producción de polipropilenos con puntos de fusión altos para aplicaciones, en donde una alta rigidez es requerida, como componente de metaloceno del sistema catalizador de la presente invención, se hace uso de al menos un compuesto de la fórmula 1c que sigue



(Formula 1c)

En donde los sustituyentes y los índices tienen los siguientes significados:

M^1 es un metal del grupo IVb de la tabla periódica de los elementos,

187

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 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 con 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a cerca 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden forma r uno o más sistemas de anillo,

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y también $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal. Cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo con 8 a cerca de 40 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo, con la condición de que R^3 y $R^{3'}$ no sean hidrógeno y que R^5 y $R^{5'}$ sean idénticos o diferentes y cada uno sean un grupo arilo sustituido o no sustituido con 6 a cerca de 40 átomos de carbono. Los grupos de hidrocarburos pueden contener uno o más hetero átomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br, y

La unidad de puente R^9 tiene el significado establecido anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

Los análogos de indenilo que contienen 4, 5,6, 7-tetrahidroindenilo y el (a) hetero átomo o hetero átomos corresponde a los compuestos 1c y tienen similar importancia.

En la fórmula 1c se prefiere que

M^1 sea zirconio o hafnio,

R^1 y R^2 sean idénticos o diferentes y son un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, o R^1 y R^2 juntos pueden forma r uno o más sistemas de anillo,

R^3 y R^3 ', son idénticos o diferentes y son cada un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono,

R^4, R^6, R^7, R^8 y también R^4 ', R^6 ', R^7 ' y R^8 ' son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales 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 con 6 a cerca de 40 átomos de carbono,

R^9 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 con 1 a 30 átomos de carbono, en particular un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca 14 átomos de carbono o un grupo alquilarilo con 7 a cerca de 14 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o grupo arilsililo .

Los análogos de indenilo que contienen el 4, 5, 6,7-tetrahidroindenilo y el (a) hetero átomo o hetero átomos corresponde a los compuestos 1c que son de importancia similar.

En la fórmula 1 c es particularmente preferido que

M^1 sea zirconio,

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

R^3 y R^3 ', son idénticos o diferentes y son cada uno metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, o hexilo lineal, cíclico o ramificado,

R^4 y también R^4 ' son hidrógeno,

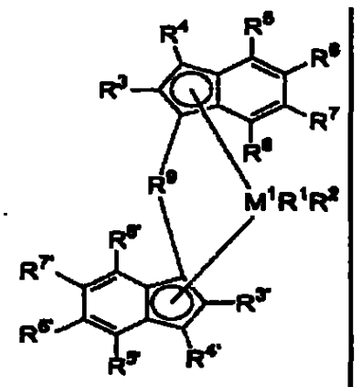
R^6, R^7, R^8 y también R^6 ', R^7', y R^6 'son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos

tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br,

R^5, y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son fenilo, naftilo, para-(alquilo con 1 a 10 carbonos)fenilo, para-(fluoroalquilo con 1 a 10 átomos de carbono)fenilo, *meta-(alquilo con 1 a 10 carbonos)fenilo, meta, meta'-* (alquilo con 1 a 10 carbonos)$_2$ fenilo o meta, meta'-(fluoroalquilo con 1 a 10 carbonos)$_2$ fenilo.

R^9 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, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropil.

Más preferidos para la producción de copolímeros aleatorios de alto peso molecular o copolímeros de caucho, para la producción de copolímeros de impacto comprenden los copolímeros de alto peso molecular o para la producción de polipropilenos con puntos de fusión mayores a 155 °C para aplicaciones, en donde una alta rigidez es requerida, como componente de metaloceno del sistema catalizador de la presente invención se hace uso de al menos un compuesto de la fórmula 1d que sigue,



(Formula 1d)

En donde los sustituyentes e Indices tienen los siguientes significados:

M^1 es un metal del grupo IVb de la tabla periódica de los elementos,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 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 con 1 a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a cerca 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden forma r uno o más sistemas de anillo,

R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y también $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal. Cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, o un

192

grupo arilalquenilo con 8 a cerca de 40 átomos de carbono o un grupo alquilsililo, o un grupo arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición de que R^5 y $R^{5'}$ sean idénticos o diferentes y cada uno sean un grupo arilo sustituido o no sustituido con 6 a cerca de 40 átomos de carbono. Los grupos de hidrocarburos pueden contener uno o más hetero átomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br, y

R^3 es un grupo hidrocarburo, no cíclico o ramificado en la posición alfa, por ejemplo un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo sustituido con arilo de 7 a 40 átomos de carbono, o un grupo alquenilo sustituido con arilo de 8 a cerca de 40 átomos de carbono. Los grupos de hidrocarburos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br,

$R^{3'}$ es un grupo de hidrocarburo cíclico o ramificado en la posición alfa, o un grupo de hidrocarburo ramificado en la posición beta, por ejemplo un grupo alquilo con 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo con cerca de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con cerca de 7 a cerca de 40 átomos de carbono o un grupo arilalquenilo con cerca de 8 a cerca de 40 átomos de carbono. Los grupos de hidrocarburos pueden contener uno o más hetero átomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br, y

La unidad de puente R^9 tiene el significado mencionado anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

En la fórmula 1 d se prefiere que

M^1 sea zirconio o hafnio,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son un grupo alquilo con 1 a cerca a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 a cerca 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, y R^1 y R^2 pueden forma r uno o más sistemas de anillo,

R^3 es un grupo alquilo con uno a cerca de 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, que puede ser halogenado,

$R^{3'}$ es cíclico o ramificado en la posición α o ramificado en la posición β y seleccionado entre un grupo alquilo con 3 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 3 a cerca 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 a cerca 20 átomos de carbono, o un grupo trimetilsililo,

R^4, R^6, R^7, R^8 y también $R^{4'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales 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 con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, tales como fenilo, naftilo, para-(alquilo con 1 a 10 carbonos)fenilo, meta-(alquilo con 1 a 10 carbonos)fenilo, meta, meta '-(alquilo con uno a 10 carbonos)$_2$ fenilo,

R^9 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 con 1 a 30 átomos de carbono, en particular un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 a 14 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 a 14 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo .

Los análogos de indenilo que contienen 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y el (a) hetero átomo o heteroátomos corresponde a los compuestos 1d que son de similar importancia.

En la fórmula 1d, es particularmente preferido que

M^1 es zirconio,

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

R^3 es metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

R^3 es iso-propilo, iso-butilo, n-butilo, sec-butilo, ciclobutilo, 1 -metil-butilo, 1-etil-butilo, 1-metil-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopent-2-enilo, ciclopent-3-enilo, ciclohex-2-enilo, ciclohex-3-enilo, para-metil-ciclohexilo o trimetilsililo,

R^4 y también $R^{4'}$ son hidrógeno, y

R^6, R^7, R^8 y también $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos tales como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos halógenos tales como F, Cl o Br,

R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son fenilo, p-isopropil-fenilo, p- terc.-butil-fenilo, p-s-butil-fenilo, p-ciclohexilo, p-trimetilsililo-fenilo, p- adamantil-fenilo, p-(trisfluor)trimetil-fenilo o m,m'-dimetil-fenilo,

R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$ o $R^{40}R^{41}Ge=$, en donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y are metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclo-pentilo, ciclo-pentadienilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropilo.

Ejemplos no limitativos para los compuestos de metaloceno preferidos particularmente de la presente invención son los siguientes compuestos de fórmulas 1a - 1d:

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-isopropil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-isopropil-fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-terc. butil- fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,7-dimetil-4-(p-terc. butil- fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil) indenil)(2,5,6, 7-tetrametil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,6-dimetil- 4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-sec. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-sec. butil— fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-ciclohexil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-ciclohexil- fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-trimetilsililo-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-trimetilsililo-fenil)indenil)zirconio

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-adamantil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-adamantil- fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-tris(trifluorometil)metil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-tris(trifluorometil)metil-fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-fenilo-indenil)(2-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-fenil-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc.butil-fenil)indenil)(2,7-dimetil-4-fenil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,6-dimetil- 4-fenilo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-fenilo-indenil)(2,7-dimetil-4-(p-terc. butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-fenilo-indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-(p-terc. butil-fenil)- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-6-metil-4-fenil-indenil)(2,6-dimetil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2-metil- 4-(4-naftil)-indenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(4-naftil)-indenil)indenil)(2-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(4-naftil-indenil)zirconio, Dicloruro de A-bis(2-metil-benzo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(1-naftil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(2-naftil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-fenilo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-t-butil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-isopropil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-etil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4- acenapt-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2,4-dimetil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-etil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-fenilo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4,5-diisopropil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2,4,6-trimetil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2,5,6-trimetil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2,4,7-trimetil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-5-isobutil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-5-t-butil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de de A-bis(2-metil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio dimetil,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

201

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)hafnio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)titanio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-pentil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)hafnio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)titanio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-fenilo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-pentil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-fenilo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-fenilo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)zirconio,

205

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-fenilo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)- indenil)zirconio bis(dimetilamina),

Dibencilo de A-bis(2-etil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)- -zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-s-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-s-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-Indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenilo)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil- fenilo)-indenil) zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenilo)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenilo)-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-n-butil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)- indenil)- zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-5-azapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-N-fenilo-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)indenil) zirconio,

Dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio dicloruro

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-5-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil) zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-5-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-(2-metil-6-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-4-azapentaleno)zirconio,

Dicloruro de A-bis(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno) zirconio,

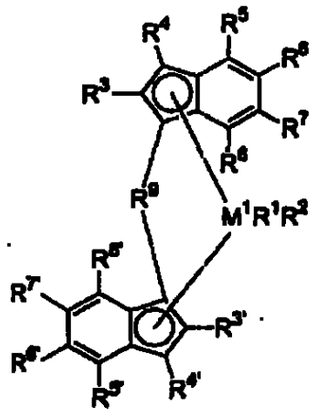
Dicloruro de A-bis(2-metil-4-tiapentaleno)zirconio,

A es Dimetilsilanodiilo, Dietilsilanodiilo, Dipropilsilanodiilo, Dibutilsilanodiilo, Dipentilsilanodiilo, Difenilosilanodiilo, Dihexilsilanodiilo, Diheptilsilanodiilo, Dioctilsilanodiilo, Dinonanilsilanodiilo, Didecanilsilanodiilo, Diundecanilsilanodiilo, Didodecanilsilanodiilo, Dimetilgermanodiilo, Dietilgermanodiilo, Dipropilgermanodiilo, Dibutilgermanodiilo, Dipentilgermanodiilo,

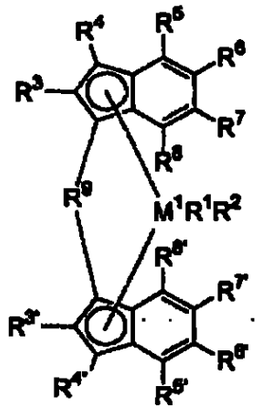
Difenilogermanodiilo, Dihexilgermanodiilo, Diheptilgermanodiilo, Dioctilgermanodiilo, Dinonanilgermanodiilo, Didecanilgermanodiilo, Diundecanilgermanodiilo o Didodecanilgermanodiilo, Hexil(metil)germanodiilo, Etil(metil)germanodiilo, Fenil(metil)germanodiilo, Etil(metil)silanodiilo, Propil(metil)silanodiilo, 3,3,3- trifluoropropil(metil)silanodiilo, Propil(etil)silanodiilo, Fenilo(metil)silanodiilo, Butil(metil)silanodiilo, Butil(etil)silanodiilo, Butil(propil)silanodiilo, Pentil(metil)silanodiilo, Pentil(etil)silanodiilo, Pentil(propil)silanodiilo, Pentil(butil)silanodiilo, Hexil(metil)silanodiilo, Hexil(etil)silanodiilo o Hexil(propil)silanodiilo, Hexil(butil)silanodiilo o Hexil(pentil)silanodiilo, tal que la lista de elementos de puente A debe entenderse de tal manera que el nombramiento de los sustituyentes en el átomo puente significa que también incluye todos los isómeros estructurales a medida que ellos son nombrados explícitamente. Por ejemplo dibutilsilanodiiloo simultáneamente incluye di(n-butil)silanodiiloo, di(sec-butil)silanodiiloo, d\(terc-butil)silanodiiloo, o mezclas de estos isómeros estructurales. Similarmente, el nombramiento de dipentilsilanodiilo también incluye, por ejemplo, di(ciclopentil)silanodiilo o el nombramiento de hexil(metil)silanodiilo también incluye, por ejemplo, ciclohexil(metil)silanodiilo.

En lugar de los compuestos de metaloceno racémicos o seudo racémicos puenteados quirales puros preferidos de fórmulas 1 a 1d, mezclas de los metalocenos de fórmulas 1a a 1d y los metalocenos meso y seudo meso correspondientes pueden ser usados en la preparación del catalizador. Sin embargo, la forma racémica isoméricamente pura es especialmente preferida para el uso de metalocenos en la polimerización de olefinas a poliolefinas isotácticas, ya que la forma meso correspondiente puede producir polipropileno atáctico no

deseado (PP). La forma racémica isoméricamente pura se entiende que significa una proporción rac: meso de por lo menos 5:1, 10:1 y más 20:1.



Isómero rac/seudo racémico



Isómero meso/seudo meso

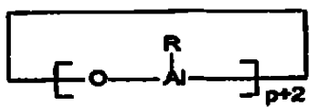
Como se diseñó ya, la presente invención se relaciona con un sistema catalizador que comprende por lo menos un compuesto de las fórmulas 1 a 1d, por lo menos un soporte y por lo menos un cocatalizador.

Un componente catalizador adecuado que está presente de acuerdo con la presente invención en el sistema catalizador comprende por lo menos un compuesto del tipo de un aluminoxano.

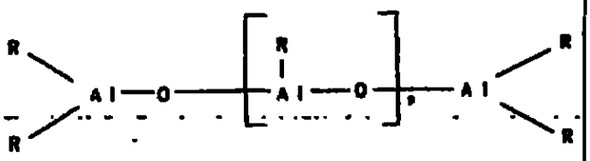
Los aluminoxanos son compuestos oxi de aluminio oligomérico o poliméricos, que pueden existir en la forma de estructuras lineales, cíclicas, enjauladas, o poliméricas. Aunque la estructura exacta o estructuras exactas de los aluminoxanos todavía se desconocen, es bien aceptado que los alquil aluminoxanos tienen la fórmula general 2.

$(R\text{-}Al\text{-}O)_p$ (Fórmula 2).

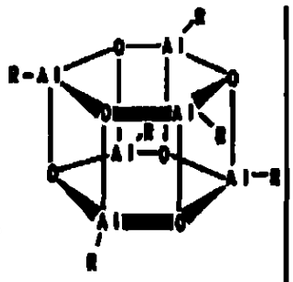
Ejemplos para estructuras cíclicas, lineales o de jaula de aluminoxanos se ilustran en las fórmulas 3, 4 y 5:



(Formula 3)



(Formula 4)



(Formula 5)

Los radicales R en las fórmulas (2), (3), (4) y (5) pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un grupo de hidrocarburo tal como un grupo alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 18 átomos de carbono, bencilo o hidrogeno y p es un entero que varia entre 2 a cerca de 50, preferiblemente de al menos cerca de 4.

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

Si los radicales R son diferentes, ellos preferiblemente son metilo y hidrógeno, metilo e isobutilo o metilo y n-butilo, con hidrógeno, isobutilo o n-butilo preferiblemente presentes en una proporción entre 0.01 a 40% (numero de radicales R). El aluminoxano puede ser preparado de diferentes maneras por métodos conocidos. Uno de los métodos comprende la reacción de un compuesto de aluminio- hidrocarburo y/o un compuesto hidridoaluminio-hidrocarburo con agua, que puede ser gaseosa, sólida, líquida o ligada como agua de cristalización, en un disolvente inerte tal como el tolueno. Para preparar un aluminoxano que tenga grupos R alquilo diferentes, dos trialquilaluminios diferentes (AlR^3 +AlR'^3) que corresponden a la composición deseada y a la relatividad deseada se hacen reaccionar con agua de acuerdo con S. Pasynkiewicz, Polihedron 9 (1990) 429 y la EP-A-O 302 424.

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

Más aún, en lugar de los compuestos de aluminoxano de las fórmulas 2, 3, 4 o 5, también es posible usar aluminoxanos modificados en los cuales los radicales de hidrocarburo o los átomos de hidrógeno han sido reemplazados parcialmente por radicales alcoxi, arilooxi, siloxi o amida.

Las cantidades de aluminoxano y metaloceno usadas en la preparación del sistema catalizador soportado pueden variar dentro de un cierto rango. Sin embargo, se ha encontrado muy ventajoso usar los compuestos de metaloceno de fórmulas 1 - 1d y los compuestos de aluminoxano en tales cantidades que la proporción atómica de aluminio de los compuestos de aluminoxano al metal de

transición del compuesto de metaloceno esté en el rango entre 10:1 a 1000:1, preferiblemente entre 20:1 a 500:1 y en particular en el rango entre 30:1 a 400:1. En el caso de metil aluminoxano, la preferencia se da de usar mayor o igual a 30% en fuerza de soluciones de tolueno, pero el uso de soluciones con 10% de fuerza también es posible.

De acuerdo con la presente invención, también es posible usar mezclas que comprenden aluminoxanos y un compuesto iónica y/o un ácido Lewis.

El sistema catalizador de la presente invención puede comprender adicionalmente, como componente adicional, un compuesto de metal de la fórmula 6,

$$M^5(R^{22})_r(R^{23})_s(R^{24})_t \qquad \text{(Fórmula 6)}$$

En donde

M^5 es un álcali, un metal de tierra alcalina o un metal del grupo 13 de la tabla periódica de los elementos,

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

R^{23} y R^{24} son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo con 1 a cerca de 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de

carbono, o alquilarilo, arilalquilo o alcoxi, cada uno tiene entre 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y entre 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo,

R es un entero entre 1 a 3 y s y t son enteros entre 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 usar mezclas de varios compuestos de metal de la fórmula 6.

Entre los compuestos de metal de la fórmula 6 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 con 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Los compuestos de metal particularmente preferidos de la fórmula 6 sone n-butillitio, n-butil-n-octil-magnesio, n-butil-n-heptilmagnesio, tri-n-hexilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio o mezclas de ellos.

Si un compuesto de metal de la fórmula 6 es usado, estás preferiblemente presente en el sistema catalizador en tal cantidad que la proporción molar de M^5 al metal de transición del compuesto de metaloceno de las fórmulas 1 - 1d está entre 800:1 a 1 :1, en particular entre 200:1 a 2:1.

Como ácido Lewis, se da preferencia a usar compuestos de la fórmula 7

$$M^2X^1X^2X^3 \qquad \text{(Fórmula 7)}$$

En donde M^2 es un elemento del grupo 13 de la tabla periódica de los elementos, y 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 con 1 a cerca de 20 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a cerca de 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo cada uno tiene entre 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y entre 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 grupos metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, insaturados tal como los grupos arilo o haloarilo como fenilo, tolilo, bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5- di(trifluorometil)fenilo.

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

En particular se da preferencia a tris(pentafluorofenil)borano.

Como cocatalizadores iónicos, se da preferencia a usar compuestos que contienen un anión coordinante tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrafeniloborato, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$ o ClO_4^-. Los cuenteriones adecuados son o ácido Lewis o catión de ácido Broenstedt.

Como ácidos Broenste, se da preferencia particular a amina protonatada o derivados de anilina tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanilinio, difenilamonio, N,N-dimetilanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N.N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio,

Los cationes de ácido Lewis adecuados son cationes de la fórmula 8

$$[(Y^{a+})Q_1Q_2...Q_z]^{d+} \qquad \text{(Fórmula 8)}$$

En donde Y es un elemento de los grupos 1 a 16 de la tabla periódica de los elementos,

Q_1 a Q_z son grupos cargados negativamente únicos que son alquilo con 1 a 28 átomos de carbono, arilo con 6 a 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo, haloarilo cada uno tiene entre 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo y entre 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo, grupos cicloalquilo con 3 a cerca de 10 átomos de carbono, que pueden a su vez llevar grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono como sustituyentes, halógeno, grupos alcoxi con 1 a 28 átomos de carbono, grupos arilooxi con 6 a 15 átomos de carbono, grupos sililo o mercaptilo.

a es un entero entre 1-6,

z es un entero entre 0 a 5 y

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

Cationes particularmente adecuados son cationes de carbonio tales como trifenilocarbenio, cationes de oxonio, cationes de sulfonio tales como tetrahidrotiofenio, cationes de fosfonio tales como trietilfosfonio, trifenilofosfonio y difenilofosfonio, y también complejos de metal de transición catiónicos tales como catión de palta y el catión 1,1'-dimetilferrocenio.

Los compuestos iónicos preferidos que pueden ser usados de acuerdo con la presente invención incluyen:

trietilamoniotetra(fenil)borato,

tributilamoniotetra(fenil)borato,

trimetilamoniotetra(tolil)borato,

tributilamoniotetra(tolil)borato,

tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,

tributilamoniotetra(pentaffluorofenil) aluminato,

tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato,

tributilamoniotetra(trifluorometilfenilo)borato,

tributilamoniotetra(4-fluorofenilo)borato,

N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilbenciloamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato

N,N-dimetilanililiniotetra(fenil)borato, N,N-dietilanililiniotetra(fenil)borato,

N,N-dimetilanililiniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

N,N-dimetilanililiniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

di(ciclohexil)amoniotetrakist(pentafluorofenil)borato,

trifenilofosfoniotetrakis(fenil)borato,

trietilfosfoniotetrakis(fenil)borato,

difenilofosfoniotetrakis(fenil)borato,

tri(metilfenilo)fosfoniotetrakis(fenil)borato,

tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,

trifenilocarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato,

trifenilocarbeniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

trifenilocarbeniotetrakis(fenil)aluminato,

ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)borato y/o

ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato.

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

También es posible usar mezclas de todos los anteriores y siguientes mencionados compuestos que forma n cationes. Las mezclas preferidas comprenden aluminoxanos y un compuesto iónico, y/o un ácido Lewis.

La cantidad de ácidos Lewis y compuestos iónicos que tienen cationes de ácido Lewis o de ácido Broensted –están preferiblemente entre 0.1 a 20 equivalentes, preferiblemente entre 1 a 10 equivalentes, con base en el compuesto de metaloceno de las fórmulas 1 - 1 d.

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

Los óxidos inorgánicos adecuados, que son preferidos para emplearse incluyen de los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 como óxidos de metal de la tabal periódica de los elementos tal como dióxido de silicio, óxido de aluminio, aluminosllice tos, zeolitas, MgO, ZrO_2, TiO_2 o B_2O_3, CaO, ZnO, ThO_2, Na_2O, K_2O, LiO_2 u óxidos mezclados tales como óxidos de Al/Si, óxidos de Mg/Al o óxidos de Al/Mg/Si, otros material es 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 $Al(NO_3)_3$.

Polvos de polímero adecuado son los homopolímeros, copolímeros, polímeros reticulados o mezclas de polímeros. Ejemplos de tales polímeros son polietileno, polipropileno, polibuteno, poliestireno, divinilbenceno-poliestireno reticulado, cloruro de polivinilo, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliester, poliacetal o polivinil alcohol.

Los materiales de soporte preferidos tienen un área de superficie específica en el rango entre 10 a 1000 m^2/g, un volumen de poro en el rango entre 0.1 a 5 cm^3/g y un tamaño de partícula promedio entre 1 a 500 µm. Se da preferencia a los soportes que tienen un área de superficie específica en el rango entre 50 a 500 m^2/g, un volumen de poro en el rango entre 0.5 a 3.5 cm^3/g y un tamaño promedio de partícula en el rango entre 5 a 250 µm. Se da preferencia particular a soportes que tienen un área de superficie específica en el rango entre 200 a 400 m^2/g, un volumen de poro en el rango entre 0.8 a 3.0 cm3/g y un tamaño de partícula promedio entre 10 a 100 µm.

Los materiales de soporte pueden ser pretrazas térmica y/o químicamente para poder ajustar ciertas propiedades del portador tal como el contenido de agua y/o del grupo hidroxilo.

Si el material de soporte tiene un contenido de queda bajo o un contenido de disolvente residual, la deshidratación o el secado antes de su uso puede ser omitido. Si este no es el caso, como cuando se usa gel de sílice como material de soporte, la deshidratación o el secado es aconsejable. La deshidratación o el secado térmico del material de soporte pueden llevarse acabo bajo presión reducida con o sin cubrimiento simultáneo por gas inerte (nitrógeno). La temperatura de secado está en el rango entre 80 °C a 1000 °C, preferiblemente entre 150 °C a 800 °C y más preferido entre 150 °C a 400 °C. La duración del proceso de secado puede darse entre 1 a 24 horas. Pero periodos más cortos o más largos de secado también son posibles.

En una modalidad preferida de la presente invención, los materiales de soporte con una pérdida de peso en el secado (LOD) de 0.5. % en peso o menos, y aún más preferido con una LOD de 0.3% en peso o menos son usados. Cantidades mayores de agua absorbida físicamente hasta 1% en peso son posibles, pero resulta en actividades reducidas del catalizador. La pérdida e ignición (LOI) del material de soporte preferiblemente 1% en peso o mayor o aún más preferido entre 1.5 y 3.5% en peso. La pérdida de peso en el secado (LOD) se define por lo tanto como la pérdida de peso entre la temperatura ambiente y 300 °C y la pérdida de peso en ignición (LOI) como la pérdida de peso entre 300 °C y 1000 °C.

En adición o alternativamente, la deshidratación o secado del material de soporte puede también llevarse a cabo por medios químicos, mediante hacer reaccionar el agua absorbida y/o los grupos hidroxilos de superficie con agentes pasivantes adecuados. La reacción con el reactivo pasivante puede convertir los

grupos hidroxilo completamente o parcialmente en una forma, que no muestra ninguna iteración adversa con los centros activos catalíticamente. Los agentes pasivantes adecuados son haluros de silicio, silanos o aminas, por ejemplo, tetracloruro de silicio, clorotrimetilsilano, diclorodialquilosilanos, dimetilaminotriclorosilano, N,N-dimetilanilina o N,N-dimetilbenciloamina o compuestos organometálicos de aluminio, boro y magnesio, por ejemplo . Aluminoxanos, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, trietilborano o dibutilmagnesio.

Como se especificó arriba, los materiales de soporte orgánicos tales como polvos de polímeros finamente divididos, también pueden ser usados y deberían, antes del uso, similarmente ser liberados de cualquier humedad adherente, residuos de disolvente u otras impurezas mediante medios de purificación apropiados y operaciones de secado.

Se da preferencia a utilizar geles de sílice que tienen los parámetros definidos como materiales de soporte. Grados de silicio secos por rociado, que exhiben meso y macro poros inherentemente, cavidades y canales son preferidos sobre grados de sílice granular.

La presente invención se relaciona con un proceso para la preparación de metalocenos soportados, que comprende como una primera etapa poner en contacto por lo menos un material de soporte con una primera porción de por lo menos un cocatalizador en un disolvente adecuado. En una segunda etapa (etapa de impregnación), el soporte cargado con el cocatalizador es impregnado 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. El

cocatalizador preferido es aluminoxano o una mezcla de aluminoxanos. Sin embargo, también es posible usar mezclas que comprenden aluminoxano y un compuesto iónico y/o un ácido Lewis.

Más específicamente, el sistema catalizador de la presente invención es preparado mediante poner en contacto por lo menos un material de soporte con una primera porción de una aluminoxano o una mezcla de aluminoxanos en un disolvente adecuado a temperaturas elevadas. En una etapa de impregnación subsiguiente el material de soporte cargado con el aluminoxano se pone en contacto con una suspensión o solución de por lo menos uno de los componentes de metaloceno descritos anteriormente de las fórmulas 1- 1d y una segunda porción de aluminoxano o una mezcla de aluminoxanos o un compuesto iónico y/o un ácido Lewis en un disolvente adecuado como se define más adelante.

Los catalizadores soportados así obtenidos son cargados homogéneamente, muestran altas actividades de catalizador y resultan en unas buenas morfologías de las partículas del polímero.

De acuerdo con la presente invención, la reacción del material de soporte con la primera porción de un aluminumoxano o una mezcla de aluminoxanos se lleva a cabo mediante mezclar, bajo la exclusión del aire y la humedad, una suspensión del material de soporte en un disolvente adecuado con la primera porción de un aluminumoxano o una mezcla de aluminoxanos disueltos en un disolvente adecuado como hidrocarburos alifáticos o aromáticos tales como pentano, hexano, isohexano, heptano, tolueno o xileno. La reacción se lleva a cabo en temperaturas entre 30 °C a 200 °C, preferiblemente entre 50 °C a 160 °C, y particularmente preferido entre 80 °C a 140 °C. La duración de la reacción está

entre 30 minutos a 20 horas, preferiblemente entre 1 a 6 horas. Subsiguientemente el material de soporte cargado con aluminoxano es aislado mediante filtración o por sedimentación del sólido y por decantación del disolvente bajo condiciones inertes, y lavado óptimamente una o más veces con disolventes inertes adecuados como se describió anteriormente. El material de soporte cargado con aluminoxano es secado subsiguientemente en una corriente de gas inerte o bajo presión reducida o es dispersado en un disolvente adecuado.

En el proceso para la preparación de los metalocenos soportados de acuerdo con la presente invención se da preferencia a hacer reaccionar el material de soporte con una primera porción de un aluminumoxano o de una mezcla de aluminoxanos mediante suspender el material de soporte, preferiblemente un sílice térmicamente pretratado, en un disolvente adecuado tal como tolueno y llevar la suspensión a contacto con una solución de una mezcla de aluminoxanos o un aluminoxano, preferiblemente metilaluminoxano, en u disolvente adecuado, a temperaturas de 10 a 30 °C. Una vez que la adición de aluminoxano se ha completado, la mezcla de reacción puede mantenerse entre 0 a 12 horas, preferiblemente entre 0.15 a 2 horas a 20 °C antes de calentarla a temperaturas elevadas. En una etapa subsiguiente la mezcla de soporte/aluminoxano es calentada a temperaturas entre 30°C a 200 °C, preferiblemente entre 50 °C a 160 °C, y más preferiblemente a temperaturas entre 80 °C a 140 °C. La duración de la reacción en estas temperaturas elevadas está entre 30 minutos a 20 horas, preferiblemente entre 1 a 6 horas.

De acuerdo con la presente invención sólo parte de la mezcla de aluminoxanos o del aluminoxano, preferiblemente metilaluminoxano, se agrega en la primera etapa del procedimiento de preparación del catalizador. La cantidad

empleada puede variar hasta un cierto grado, sin embargo, se ha encontrado que es ventajoso tratar el material de soporte con por lo menos 5 mmoles, preferiblemente 7 mmoles, más preferiblemente 10 mmoles del aluminoxano o de la mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte.

La suspensión o solución usada en la etapa de impregnación es preparada generalmente mediante suspender o sobre por lo menos uno de los componentes de metaloceno de las fórmulas 1- 1d, la segunda porción de un aluminumoxano o de una mezcla de aluminoxanos o un compuesto iónico y/o un ácido Lewis y si se desea otros aditivos, como se define más adelante, en un disolvente adecuado.

Disolventes adecuados son hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos, que son líquidos a temperatura de reacción seleccionada y que los componentes individuales preferiblemente se disuelven. La solubilidad de los componentes individuales no es, sin embargo un prerrequisito siempre que se asegure que una vez el proceso de impregnación se ha completado, no hay componentes adicionales no disueltos presentes en el disolvente seleccionado. Los disolventes preferidos son alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano y nonano, cicloalcanos tales como el ciclopentano y ciclohexano y aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y dietilbenceno. De muy particular preferencia se ha dado al tolueno, heptano y etilbenceno.

La preparación de la suspensión o solución de impregnación usada para la etapa de impregnación se lleva a cabo a temperaturas entre 0 °C a 100 °C, preferiblemente entre 20 °C a 30 °C. Temperaturas mayores y menores son posibles. Por lo menos uno de los metalocenos de fórmulas 1-1d en la forma de un sólido es disuelto en una solución del cocatalizador de modo que un aluminoxano

o una mezcla de aluminoxanos o un compuesto iónico y/o un ácido Lewis en un disolvente adecuado. También es posible disolver el metaloceno separadamente en un disolvente adecuado y subsiguientemente combinar esta solución con la solución cocatalizadora. De preferencia se da a usar tolueno. Si se desea, la suspensión o solución resultante puede ser preactivada. El tiempo de preactivación está entre 1 minuto a 200 horas. La preactivación puede tomar lugar a temperaturas entre 10 a 100 °C, preferiblemente entre 20 a 30 °C. En casos individuales, el uso de temperaturas mayores puede reducir el tiempo de preactivación requerido y dar un incremento adicional en la actividad catalizadora. Las temperaturas elevadas en este caso se refieren a un rango entre 30 °C a 100 °C.

En la etapa de impregnación de la presente invención el material de soporte cargado con el cocatalizador es puesto en contacto con la suspensión o solución de impregnación que comprende por lo menos uno de los componentes de metaloceno anteriormente descritos de fórmulas 1-1d en un disolvente adecuado como se definió anteriormente y un cocatalizador adecuado tal como un aluminoxano o una mezcla de aluminoxanos o un compuesto iónico y/o un ácido Lewis. La cantidad de cocatalizador empleado en esta etapa puede variar hasta cierto grado. Sin embargo, se ha encontrado que es ventajoso usado por lo menos 0.5 mmoles de cocatalizador por g de material de soporte y preferiblemente de al menos 1.0 mmoles de cocatalizador por g de material de soporte.

La cantidad total de cocatalizador tal como un aluminoxano o mezclas de aluminoxanos empleada en el procedimiento de preparación del catalizador de la presente invención depende de la naturaleza del compuesto de metaloceno y de las propiedades físicas del soporte y típicamente está entre 6 mmoles y 24

mmoles de aluminoxano por g de material de soporte. Se da preferencia al uso entre 8 y 20 mmoles de aluminoxano por g de suporte y particular se da preferencia al uso entre 11 mmoles y 18 mmoles de aluminoxano por g de soporte. Las cargas de metaloceno pueden variar, dependiendo del tipo y los rasgos del desempeño del compuesto de metaloceno respectivo pero preferiblemente están entre 0.1 y 1.7% en mol de aluminoxano empleado por g de material de soporte.

El proceso de impregnación en si mismo puede ser llevado a cabo de diversas manera s. En general, la suspensión o solución de impregnación como se describió anteriormente está combinada con el material de soporte cargado con el cocatalizador, el cual está en la forma de un polvo seco o de una suspensión en uno de los disolventes mencionados anteriormente. Usualmente, el material de soporte cargado con el cocatalizador es usado como un polvo seco o usado como se obtiene después de la separación del medio de suspensión. La suspensión o solución de impregnación puede también ser agregada al material de soporte cargado con el cocatalizador o de otra manera el material de soporte cargado con el cocatalizador puede ser introducido dentro de la suspensión o solución de impregnación cargado inicialmente. El volumen de la suspensión o solución de impregnación puede exceder 100% del volumen de poros total del material de soporte usado o también hasta el 100% del volumen de poros total.

La temperatura a la cual la suspensión o solución de impregnación es llevada en contacto con el material se soporte cargado con el cocatalizador puede variar dentro del rango entre 10 °C a 100 °C. El tiempo durante el cual la suspensión o solución de impregnación se lleva en contacto con el material de soporte cargado con el cocatalizador y para el cual ellos tienen permitido

reaccionar uno con el otro está entre 1 minuto y 24 horas, preferiblemente entre 5 minutos y 6 horas.

En una modalidad preferida de la presente invención el proceso de impregnación se lleva a cabo mediante tenor la suspensión o solución de impregnación fluyendo por le material de soporte cargado con el cocatalizador de un manera directa. Usualmente este procedimiento se lleva a cabo en una vasija de reacción en forma de columna o cilíndrico o tubular o cónico con dispositivos de entrada y salida, la cual es llenada con el material de soporte cargado con el cocatalizador. El proceso de impregnación se puede llevar a cabo con tres variantes diferentes como se describió en la US 6, 589, 905 y la WO 00/05277 respectivamente, ambas de las cuales se incorporan aquí como referencia.

En otra modalidad preferida, los sistemas catalizadores de la presente invención son forma dos mediante una técnica de impregnación en humedad incipiente, en donde el volumen de la suspensión o solución de impregnación o el volumen total de líquido usado en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede 250% del volumen de poro total del material de soporte.

De acuerdo con la preferencia particular de la presente invención se le da el uso a por lo menos 10 mmoles de aluminoxano o de la mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte en la primera etapa del procedimiento de preparación del catalizador y para llevar a cabo la etapa de impregnación mediante hacer pasar la suspensión o solución de impregnación por el material de soporte cargado con el cocatalizador en un flujo directo.

En una modalidad de la presente invención el sistema catalizador de metaloceno soportado resultante es lavado opcionalmente y luego secado para asegurar que el disolvente se ha removido completamente o casi completamente de los poros del material de soporte. El catalizador soportado es obtenido como un polvo que fluye libremente. En otra modalidad de esta invención el catalizador soportado es recuperado y opcionalmente lavado con un hidrocarburo aromático y/o un disolvente de hidrocarburo parafínico. El catalizador aislado es entuna vez s dispersado en un medio de suspensión no reactivo tal como un disolvente de hidrocarburo parafínico, un aceite mineral o una cera.

Aunque el disolvente ha sido removido completamente o casi completamente del sistema catalizador soportado, la mezcla puede ser agitada y, si se desea, también calentada. Preferiblemente, ambas la porción visible del disolvente y la porción en los poros del material de soporte son removidos. La remoción del disolvente puede llevarse a cabo de una manera convencional usando presión reducida y/o purgando con gas inerte. Durante el proceso de secado, la mezcla puede ser calentada hasta que el disolvente libre ha sido removido, lo que usualmente toma entre 1 a 3 horas a una temperatura preferida de entre 30 °C a 60 °C. El disolvente libre es la porción visible del disolvente en la mezcla. Para los propósitos de la presente invención, el disolvente residual es la porción presente en los poros.

Como una alternativa para remover completamente el disolvente, el sistema catalizador soportado puede también ser secado hasta que solamente un cierto contenido de disolvente residual se deja, con el disolvente libre removido completamente. Subsiguientemente, el sistema catalizador soportado puede ser

lavado con un hidrocarburo de bajo punto de ebullición tal como el pentano, hexano, isohexano o heptano y secado nuevamente.

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

a) Poner en contacto un material de soporte con una primera composición que incluye por lo menos un aluminoxano en un primer disolvente a una temperatura entre 10 a 30 °C seguido por mantener la mezcla entre 20 °C durante 0 a 12 horas, subsiguientemente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 30 a 200 °C y mantener la mezcla entre 30 a 200 °C durante 30 minutos a 20 horas, opcionalmente seguido por la remoción total o parcial del primer disolvente y/o seguido opcionalmente por uno o más etapas de lavado usando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos un metaloceno de fórmula 1 - 1d 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 a una temperatura entre 0 a 100 °C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas a una temperatura de 10 a 100 °.

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

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

e) Aislar el sistema catalizador soportado y

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

Más específicamente, el proceso para preparar un sistema catalizador soportado que fluye libremente de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

a) Poner en contacto un material de soporte con una primera composición que incluye por lo menos 5 mmoles de aluminoxano o de una mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte en un primer disolvente a una temperatura entre cerca de 20 °C seguido por mantener la mezcla entre 20 °C durante 0.15 a 2 horas, subsiguientemente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 160 °C y mantener la mezcla entre 50 a 160 °C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por la remoción total o parcial del primer disolvente y/o seguido opcionalmente por uno o más etapas de lavado usando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos un metaloceno de fórmula 1 - 1d y por lo menos 0.5 mmoles de una segunda porción de un aluminoxano o de una mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte en un

237

segundo disolvente o medio de suspensión, en donde el metaloceno es usado en una cantidad de por lo menos 0.1% en moles de la cantidad total de aluminoxano o de una mezcla de aluminoxano por g de material de soporte, a una temperatura entre 20 a 50 °C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30 °.

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

d) Remover la mayor parte del disolvente de la mezcla resultante

e) y opcionalmente lavar el catalizador soportado resultante con un disolvente adecuado,

y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas entre 30 a 60 °C, y

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

En una modalidad preferida, el proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que fluye libremente de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte de sílice pretratado térmicamente opcionalmente con por lo menos 10 mmoles de aluminoxano por g de material de soporte en un disolvente adecuado tal como tolueno a una temperatura de alrededor de 20 °C seguido subsiguientemente por calentar la mezcla resultante a una temperatura de 80 a 140 °C y mantener la mezcla entre 80 a 140 °C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por la remoción total o parcial del disolvente adecuado tal como el tolueno, y/o seguido opcionalmente por uno o más etapas de lavado usando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos un metaloceno de fórmula 1a - 1d y por lo menos 0.5 mmoles de una segunda porción de un aluminoxano por g de material de soporte en tolueno, en donde el metaloceno es usado en una cantidad de por lo menos 0.1% en moles de la cantidad total de aluminoxano o de una mezcla de aluminoxano por g de material de soporte, a una temperatura entre 20 a 50 °C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30 °.

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

d) Remover la mayor parte del tolueno de la mezcla resultante y opcionalmente lavar el catalizador soportado resultante con un disolvente adecuado,

e) y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas entre 30 a 60 °C, y

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

En una modalidad más preferida, el proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que fluye libremente de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte de sílice pretratado térmicamente opcionalmente que tienen una pérdida de peso al secado (LOD) de 0.5% en peso o menos y una pérdida de peso a la inmisión (LOI) de 1.0% en peso o mayor con una primera composición que incluye por lo menos 10 mmoles de aluminoxano por g de material de soporte en tolueno a una temperatura de alrededor de 20 °C seguido subsiguientemente por calentar la mezcla resultante a una temperatura de 110 °C y mantener la mezcla entre 110 °C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por la remoción total o parcial del tolueno, y/o seguido opcionalmente por uno o más etapas de lavado usando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos un metaloceno de fórmula 1b - 1d y por lo menos 1 mmol de una segunda porción de un aluminoxano por g de material de soporte en tolueno, en donde el metaloceno es usado en una cantidad de por lo menos 0.1% en moles de la cantidad total de aluminoxano por g de material de soporte, a una temperatura entre 20 a 50 °C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30 °.

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte cargado con el metilaluminoxano producido en a), mediante hacer pasar la suspensión o solución de impregnación d) por el material de soporte cargado con metil aluminoxano en un flujo directo o mediante usar una técnica de impregnación con humedad incipiente, en donde el volumen de la suspensión o solución de impregnación o el volumen total de líquido usado en la etapa de impregnación, respectivamente, no exceda el 250% del volumen total de poros del material de soporte, a una temperatura de 10 a 100 °C y un tiempo de contacto entre 1 minuto a 24 horas.

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

e) opcionalmente lavar el catalizador soportado resultante con un disolvente adecuado,

y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas entre 30 a 60 °C, y

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

En una modalidad particular preferida, del proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que fluye libremente de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte de sílice pretratado térmicamente opcionalmente que tienen una pérdida de peso al secado (LOD) de 0.3% en peso o menos y una pérdida de peso a la inmisión (LOI) entre 1.5 y 3.5% en peso, con por lo menos 10 mmoles de metilaluminoxano por g de material de soporte en tolueno a una temperatura de alrededor de 20 °C seguido subsiguientemente por calentar la mezcla resultante a una temperatura de 110 °C y mantener la mezcla entre 110 °C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por la remoción total o parcial del tolueno, y/o seguido opcionalmente por uno o más etapas de lavado usando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos un metaloceno de fórmula 1b - 1d y por lo menos 1 mmol de una segunda porción de metilaluminoxano por g de material de soporte en tolueno, en donde el metaloceno es usado en una cantidad de por lo menos 0.1% en moles de la cantidad total de aluminoxano por g de material de soporte, a una temperatura entre 20 a 50 °C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30 °.

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte cargado con el metilaluminoxano producido en a), mediante hacer pasar la suspensión o solución de impregnación d) por el material de soporte cargado con aluminoxano a) en un flujo directo o mediante usar una técnica de impregnación con humedad incipiente, en donde el volumen de la suspensión o solución de impregnación o el volumen total de líquido usado en la etapa de impregnación, respectivamente, no exceda el 250% del volumen total de poros del material de soporte, a una temperatura de 10 a 100 °C y un tiempo de contacto entre 1 minuto a 24 horas.

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

e) opcionalmente lavar el catalizador soportado resultante con un disolvente adecuado,

y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas entre 30 a 60 °C, y

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

El sistema catalizador soportado preparado de acuerdo con la presente invención puede ser usado sea directamente para la polimerización de olefinas o se prepolimerizado con uno o más monómeros olefínicos, con o sin el uso de hidrógeno como agente regulador de masa molar, antes del uso en un proceso de polimerización. El procedimiento para la prepolimerización de los sistemas catalizadores soportados se describe en la WO 94/28034, la cual se incorpora aquí como referencia.

Como aditivo, es posible agregar, durante o después de la preparación del sistema catalizador soportado, una pequeña cantidad de una olefina, preferiblemente una alfa olefina tal como estireno o fenildimetilvinilsilano como componente e incrementador de la actividad o como anti estático, según se describió en la solicitud de Patente Estadounidense serie No. 08/365,280. La proporción molar de aditivo a componente de metaloceno de fórmulas 1 - 1d es

preferiblemente entre 1:1000 a 1000:1, y muy particularmente preferiblemente entre 1 :20 a 20:1.

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

Se da preferencia a polimerizar olefinas de la fórmula $R^mCH=CH-R^n$, en donde R^m y R^n son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un radical que tiene entre 1 a 20 átomos de carbono, en particular entre 1 a 10 átomos de carbono, y R^m y R^n juntos con los átomos que los conecta puede forma r uno o más anillos.

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 tales como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etilnorbornadieno y olefinas cíclicas tales como norborneno, tetraciclododeceno o metilnorborneno. En el proceso de la presente invención, se da preferencia a homopolimerizar propeno o eteno o copolimerizar propeno con eteno y/o uno o más de 1- olefinas que tienen entre 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo. 1-buteno, 1-penteno o hexeno, y/o uno o más dienos que tienen entre 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo. 1,4-butadieno, norbornadieno, etilidenonorborneno o

etilnorbornadieno. Copolímeros muy adecuados son los copolímeros de propeno-eteno, copolímeros de propeno-1-buteno, copolímeros de propeno-1-penteno y terpolímeros de propeno-eteno-1-buteno, propeno-eteno-1- penteno o propeno-eteno-1,4-hexadieno.

La polimerización se lleva a cabo entre -60 °C a 300 °C preferiblemente entre 50 °C a 200 °C, muy particularmente preferiblemente entre 50 °C a 100 °C. La presión es entre 0.5 a 2000 bar, preferiblemente entre 5 a 100 bar.

La polimerización puede llevarse a cabo en solución, en masa, en suspensión o en la fase gas, de manera continua o por tandas, en una o más etapas y/o en un reactor con diferentes zonas de reacción. Como un ejemplo, los copolímeros de impacto son producidos preferiblemente en más de una etapa. El contenido de homopolímero o de copolímero aleatorio de tal polímero puede ser producido en (a) una primera etapa y el contenido de copolímero de caucho puede ser producido en (a) etapas consecutivas. Los homopolímeros o copolímeros aleatorios que tienen una distribución de peso molecular amplia o homopolímeros o copolímeros aleatorios que tienen una distribución de peso molecular bimodal o multimodal pueden ser producido en dos o multi cascadas de reactor mediante aplicar diferentes concentraciones de hidrógeno y/o diferentes comonómeros. En adición, mediante aplicar diferentes contenidos de comonómero en dos o multi cascadas de reacción, los polímeros con comportamiento de fusión amplio, bimodal o multi modal pueden ser realizados.

El sistema catalizador soportado preparado de acuerdo con la presente invención puede ser usado como un solo componente catalizador para la polimerización de olefinas o preferiblemente en combinación con por lo menos un

compuesto de alquilo de elementos de los grupos principales I a III de la tabla periódica, por ejemplo un alquil aluminio, un magnesio alquilo o un litio alquilo o un aluminoxano. El compuesto de alquilo es agregado al monómero o medio de suspensión y sirve para liberar el monómero de las sustancias, lo que puede deteriorar la actividad catalítica. La cantidad del compuesto alquilo agregado depende de la calidad de los monómeros usados.

Como una alternativa para usar más de un reactor para preparar los polímeros de olefina que tienen una distribución de peso molecular amplia, bimodal o multi modal o un comportamiento de fusión de respuesta de rango de fusión amplio, bimodal o multi modal, se recomienda usar un sistema catalizador que comprende dos o más metalocenos diferentes. Alternativamente dos o más sistemas de catalizador diferentes de la presente invención pueden ser usados como una mezcla.

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

El sistema catalizador puede ser suministrado al sistema de polimerización como un sólido, una pasta o en la forma de una suspensión en un hidrocarburo o puede ser tratado con componentes inertes, tales como parafinas, aceites, o ceras, para lograr una mejor medición. Si el sistema catalizador va a ser medido dentro del reactor junto con el monómero que va a ser polimerizado o la mezcla de monómero a ser polimerizada, la unidad de mezclado y la línea de medición deben ser preferiblemente enfriadas.

Más aún, un aditivo tal como un anti estático o un alcohol pueden ser usados en le proceso de la presente invención, por ejemplo para mejorar la morfología de partícula del polímero de olefina. En general es posible usar todos los anti estáticos, que son adecuados en los procesos de polimerización de olefinas. Se prefiere dosificar el anti estático directamente dentro del sistema de polimerización, sea junto con o separadamente del sistema catalizador usado.

Los polímeros preparados usando los sistemas catalizador es de la presente invención despliegan una morfología de partícula uniforma y no contienen finos. No hay aglomerados o depósitos obtenidos en la polimerización usando el sistema catalizador de la presente invención.

Los sistemas catalizadores de la presente invención dan polímeros tal como el polipropileno que tienen un bajo contenido de residuos de catalizador, con alto peso molecular y cubre un amplio rango de estereo especificidad y regio especificidad.

Los copolímeros que pueden ser preparados usando el sistema catalizador con base en los metalocenos de fórmula 1 d de la presente invención tienen una masa molar significativamente mayor comparados con el estado de la técnica. Al mismo tiempo, tales copolímeros pueden ser preparados usando el sistema catalizador de la presente invención con unos parámetros de proceso altamente productivos y e industrialmente relevantes sin formación de depósitos.

Los polímeros preparados por el proceso de la presente invención son adecuados, en particular, para producir productos tales como fibras, filamentos,

partes moldeadas por inyección, películas, láminas, capas, cierres, botellas o grandes cuerpos huecos tales como tubos con excelentes propiedades.

La invención se ilustra adicionalmente, pero no tiene el propósito de ser limitada a, los siguientes ejemplos. Los ejemplos comparativos son presentados para propósitos de comparación solamente y no ilustran la invención.

EJEMPLOS

Procedimientos generales

Todo el trabajo preparativo se llevó a cabo bajo argón usando técnicas Schlenk o en una caja de guante. Todos los disolventes fueron purgados con argón y secados sobre tamices moleculares antes del uso. Los polímeros producidos y los metalocenos usados fueron caracterizados por ^{1}H-RMN, ^{13}C-RMN, DSC, GPC y espectroscopia IR. Las siguientes abreviaciones son empleadas:

PP = polipropileno

MC = metaloceno

Cat = sistema catalizador soportado

h = hora

VN = número de viscosidad en cm^3 /g

Mw = masa molar de peso promedio del polímero en g/mol

Mw/Mn = polidispersidad, determinada por cromatografía de permeación de gel (GPC)

MFR = rata de flujo de fusión, medido a 230 °C. con una carga de 2,16 kg (ISO 1133)

m.p. = punto de fusión del polímero en °C, determinado por calorimetría de escaneo diferencial

(DSC, ISO 3146) con un primer calentamiento/ enfriamiento/ segundo calentamiento en rata de 20 °C./min

T_g = temperatura de transición a vidrio en °C, determinada por calorimetría de escaneo diferencial.

(DSC, condiciones ver anterior)

Temperatura de ambiente: 20 °C.

El contenido de etileno de los copolímeros se determinó por IR y espectroscopia de ^{13}C-RMN.

Ejemplo 1: Preparación de Di-n-hexilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indeno)

10.9 g (41.5 mmoles) de 2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1 -indeno se introdujeron en 190 ml de tolueno y 11 mL de THF, y 17.4 ml de n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregaron sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80 °C y agitada a esta temperatura durante una hora. Se le permitió enfriar a 40 °C, y luego se agregó gota a gota lentamente 5.8 mL (20.7 mmoles) de di-n-hexildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agitó durante tres horas a 60 °C y luego durante la noche t a temperatura ambiente. 60 mL de agua se agregaron, y las fases que se forman fueron separadas. La fase orgánica se lavó con 100 mL de agua, y la fase acuosa se extrajo tres veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se removió y el residuo se purificó por cromatografía de columna. El producto deseado di-n-hexilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indeno) se aisló en un rendimiento de 6.6 g (44%) (Pureza 98%).

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

7.42-7.04 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3.60, 3.48 (cada s, cada 1 H, SiC-H), 2.04, 2.02 (cada s, cada 3H, CH3), 1.33, 1.31 (cada s, cada 9H1 terc-butil), 1.20-1.02 (m, 16H, alif-H), 0.78-0.72 (m, 6H, CH3), 0.67- 0.50 (m, 4H, alif-H).

Ejemplo 2: Preparación de dicloruro de Di-n-hexilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc- butilfenil)-indenil)zirconio

7.3 g (10.1 mmoles) de di-n-hexilsilanodii lbis(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indeno se introdujeron en 80 ml de dietil eter, y 8.1 ml de una solución de n- butillitio (2.5 M en tolueno) se agregó a temperatura ambiente . Después de que se completó esta adición, la mezcla se agitó durante la noche a sta temperatura. Esta se en enfrió a 0 °C, y luego se agregaron 2.36 g (10.1 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. Después de la adición de 20 ml de dietil eter, la mezcla se le permitió calentarse a temperatura ambiente y luego se agitó durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se separó mediante un filtro de vidrio frito G3 y lavado una vez con 20 ml de dietil éter. El residuo se secó en una bomba de aceite al vacío. El producto deseado se obtuvo en un rendimiento de 4.9 g (55%) y una proporción rac: meso > 20:1.

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

7.60-6.96 (m, 16H1 arom-H), 2.22 (s, 6H, CH3), 1.87-1.35 (m,.2OH, alif-H), 1.31 (s, 18H, terc-butil), 0.92 (t, 6H, CH_3).

Ejemplo 3: Preparación de dicloruro Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butil- fenil)indenil)zirconio

143 g (0.54 moles) de 2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indeno se introdujeron en 2.4 L de tolueno y 143 mL de tetrahidrofurano, y 234 ml de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregaron sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80°C y se agitó durante una hora a esta temperatura. Se le permitió enfriarse a 40°C, y luego se agregó gota a gota 33.6 g (0.26 moles) de dimetildiclorosilano a esta solución de reacción. La solución de reacción se agitó durante tres horas a 60°C. Esta se

enfrió a temperatura ambiente, y luego se agregó gota a gota 218 mL de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno). Después de que se completó esta adición, la solución se calentó a 80°C y se agitó durante una hora a esta temperatura. Se le permitió enfriarse a temperatura ambiente, y luego se agregó 71.1 g (0.305 moles) de tetracloruro de zirconio en porciones. La solución se agitó durante dos horas a 45°C y El precipitado que se forma se separó por filtración mediante un filtro de vidrio frito G3 y luego se lavó cuidadosamente con porciones de 700-mL de tetrahidrofurano. El residuo se secó en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtuvo en un rendimiento de 155 g (80%) y con una proporción rac: meso de 1:1. Los isómeros deben ser separados en una etapa adicional para obtener los catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

^{1}H-RMN (400 MHz1 $CDCl_3$):

7.63-6.85 (m, 16H, arom-H), 2.44 (s, 3H, meso-CH3), 2.24 (s, 3H, rac-CH3), 1.46 (S1 1.5H, meso-$SiMe_2$), 1.33-1.29 (m, 21 H, terc-butil, rac-$SiMe_2$), 1.23 (s, 1.5H, meso-CH_3).

Ejemplo 4: Preparación de Dimetilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)silano

Una solución de 7.0 g (38.8 mmoles) de una mezcla isomérica de 2-metil-4,5- benzoindeno y 2-metil-6,7-benzoindeno en 65 mL de tetrahidrofurano se trató con 15.6 mL de una solución de n-butillitio (2.5 M en hexano) y calentada bajo reflujo durante una hora. La solución roja resultante fue entuna vez s agregada gota a gota a temperatura ambiente a una solución de 2.51 g (19.4 mmoles) de dimetildiclorosilano en 10 mL de THF, y la solución resultante se calentó bajo

reflujo durante 5-6 horas. La solución de reacción fue luego enfriada a temperatura ambiente y vertida en agua con hielo. La fase acuosa se extrajo repetidamente con 60 mL de dietil éter. Después de que la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, el disolvente se removió y el residuo se purificó por cromatografía de columna. El producto deseado se aisló en un rendimiento de 4.85 g (60%).

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

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

Ejemplo 5: Preparación de dicloruro Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio

Una solución de 3.0 g (7.2 mmoles) de dimetilbis (2-metil-4,5-benzo- indenil) silano en 30 ml de tetrahidrofurano se trató con 5.8 ml de una solución de n-butillitio (2.5 M en hexano) y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfrió a 0°C y se agregó 1.68 g (7.2 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. Después de esta adición, la solución se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtró mediante un filtro de vidrio frito G3 y el residuo se lavó una vez con 5 ml de dietil éter. El residuo se secó luego en vacío, y el producto deseado se obtuvo en un rendimiento de 2.32 g (56%) con una proporción rac: meso de 1:1. Los isómeros deben ser separados en una etapa subsiguiente para obtener los catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

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

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

Ejemplo 6: Preparación de Dimetilbis(2-metilindenil)silano

8.0 g (61.4 mmoles) de 2-metilindeno se introdujeron en 175 ml de tolueno y 13 mL de THF, y se agregó 24.6 mL de n-butillitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80°C y agitada a esta temperatura durante una hora. Se le permitió enfriarse a 40°C, y luego se agregó lentamente gota a gota 3.96 g (30.7 mmoles) de dimetildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agitó durante tres horas a 60°C y luego durante la noche a temperatura ambiente. 70 mL de agua se agregaron y las fases que se formaron fueron separadas. La fase orgánica se lavó con 100 mL de agua, y la fase acuosa se extrajo tres veces con a total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se removió y el residuo se purificó por cromatografía de columna. El producto deseado se aisló en un rendimiento de 8.16 g (84%) (Pureza 99%).

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

7.55-7.12 (m, 8H1 arom-H), 6.40 (s, br, 2H, olefin-H indeno), 3.51, 3.48 (cada s, cada 1 H, SiC-H), 2.09, 2.04 (cada s, cada 3H, CH_3), 1.71 (s, 6H, CH_3), 0.08 (s, 6H1 $SiMe_2$).

Ejemplo 7: Preparación de dicloruro Dimetilsilanodiilbis (2-metilindenil) zirconio

Una solución de 5.0 g (15.8 mmoles) de dimetilbis (2-metilindenil) silano en 45 mL de tetrahidrofurano se trató con 12.6 ml de una solución de n-butillitio (2.5 M en hexano) y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfrió a 0 °C y se agregó 1.84 g (7.9 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. Después de esta adición, la solución se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtró mediante un filtro de vidrio frito G3, y el residuo se lavó una vez con 10 mL de dietil éter. El residuo se secó entonces en vacío, y el producto deseado se obtuvo en un rendimiento de 1.89 g (50%) con una proporción rac: meso cercana a 1:1. Los isómeros deben ser separados en una etapa subsiguiente para obtener los catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

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

7.75-6.85 (m, 10H, arom-H), 2.24 (s, 6H, CH_3), 1.25 (s, 6H1 alif-H).

Ejemplo 8: Preparación de Dimetilbis (2-metil-4-fenilindenil) silano

8.0 g (38.8 mmoles) de 2-metil-4-fenilindeno se introdujeron en 180 mL de tolueno y 10 mL de THF, luego se agregó 15.5 mL de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80°C y agitada a esta temperatura durante una hora. Se le permitió enfriarse a 40°C, y luego se agregó gota a gota

lentamente 2.5 g (19.4 mmoles) de dimetildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agitó durante tres horas a 60°C y luego durante la noche a temperatura ambiente. 80 mL de agua se agregaron y las fases que se forman se separaron. La fase orgánica se lavó con 80 mL de agua, y la fase acuosa se extrajo tres veces con un total de 80 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del Sulfato de magnesio, el disolvente se removió y el residuo se purificó por cromatografía de columna. El producto deseado se aisló en un rendimiento de 7.27 g (80%) (Pureza 97%).

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

7.73-7.12 (m, 16H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, olefin-H indeno), 3.76 (s, 2H1 SiC-H), 2.17 (s, 6H1 CH_3), -0.20 (m, 6H1$SiMe_2$).

Ejemplo 9: Preparación de dicloruro Dimetilsilanodiilbis (2-metil-4-feniloindenil) zirconio

5.0 g (10.7 mmoles) de dimetilsilanodiilbis (2-metil-4-fenil) indeno se introdujeron en 80 mL de dietil éter, y se agregó a temperatura ambiente 8.6 ml de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno). Después de que se completó esta adición, la mezcla se agitó durante la noche a esta temperatura a esta temperatura. Esta se enfrió a 0°C, y luego se agregó 2.49 g (10.7 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. 20 mL de dietil éter se agregaron, luego la solución se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtró mediante un filtro de vidrio frito G3 y lavado una vez con 20 mL de dietil éter. El residuo se secó entonces en una

bomba de aceite al vacío, y el producto deseado se obtuvo en un rendimiento de 3.70 g (55%) con una proporción rac: meso cercana a 1:1. Los isómeros deben ser separados en una etapa subsiguiente para obtener los catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

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

7.69-6.93 (En, 18H1 arom-H), 2.24 (s, 6H, CH3), 1.30 (s, 6H1 $SiMe_2$)

Ejemplo 10: Preparación de Di-n-hexilgermanodiilbis (2-metil-4-(4'-terc-butilfenil) indeno)

12.3 g (46.9 mmoles) de 2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1 -indeno se introdujeron en 190 mL de tolueno y 11 mL de THF, y se agregó 18.8 mL de n-butillitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80°C y se agitó a esta temperatura durante una hora. Se le permitió enfriarse a 40°C, luego se agregó gota a gota lentamente 7.4 g (23.5 mmoles) de di-n-hexildiclorogermano. Después de esta adición, la solución de reacción se agitó durante tres horas a 60°C y luego durante la noche a temperatura ambiente. 70 mL de agua se agregaron y las fases que se forman se separaron. La fase orgánica se lavó con 100 mL de agua, y la fase acuosa se extrajo tres veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se removió, y el residuo se purificó por cromatografía de columna. El producto deseado, es decir, di-n-hexilgermanodiilbis (2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indeno), se aisló en un rendimiento de 11.0 g (61 %) (Pureza 95%).

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

7.50-7.14 (m, 14H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, olefin-H indeno), 3.63, 3.50 (cada s, cada 1 H, SiC-H), 2.06, 2.02 (cada s, cada 3H, CH_3), 1.36, 1.33 (cada s, cada 9H, terc-butil), 1.23-1.07 (m, 16H, alif-H), 0.79-0.71 (m, 6H, CH_3), 0.65- 0.50 (m, 4H, alif-H).

Ejemplo 11: Preparación de dicloruro Di-n-hexilgermanodiilbis (2-metil-4-(4'-terc- butilfenil)-indenil) zirconio

6.3 g (8.2 mmoles) de di-n-hexilgermanodiilbis (2-metil-4-(4'-terc- butilfenil) indeno se introdujeron en 80 mL de dietil éter, y se agregó a temperatura ambiente 6.6 mL de una solución de n- butillitio (2.5 M en tolueno). Después de que se completó esta adición, la mezcla se agitó durante la noche a esta temperatura. Esta se enfrió a 0°C, y luego se agregó 1.9 g (8.2 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. Después de la adición de 20 mL de dietil éter, la mezcla se le permitió calentarse a temperatura ambiente y esta se agitó durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se separó mediante un filtro de vidrio frito G3 y lavado una vez con 10 mL de dietil éter. El residuo se secó entonces en una bomba de aceite al vacío. El producto deseado se obtuvo en un rendimiento de 3.6 g (47%) y una proporción rac: meso > 20:1.

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

7.74-7.03 (en, 16H, arom-H), 2.23 (s, 6H, CH3), 1.92-1.40 (m, 20 H1 alif- H), 1.36 (s, 18H, terc-butil), 0.94 (t, 6H, CH_3).

Ejemplo 12: Preparación de Ciclohexil (metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'- terc-butil-fenil)indeno)

4.0 g (15.2 mmoles) de 2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1 -indeno se introdujeron en 68 ml de tolueno y 4 ml_de THF, y se agregó 6.5 ml de *n*-butillitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80°C y agitada a esta temperatura durante una hora. Se le permitió enfriarse a 40°C, y luego se agregó gota a gota lentamente 5.8 ml (20.7 mmoles) de ciclohexil(metil)diclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agitó durante tres horas a 60°C y luego durante la noche a temperatura ambiente. 50 mL de agua se agregaron y las fases que se forman se separaron. La fase orgánica se lavó con 25 mL de agua, y la fase acuosa se extrajo dos veces con un total de 20 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se removió, y el residuo se purificó por cromatografía de columna. El producto deseado, es decir, ciclohexil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indeno) se aisló en un rendimiento de 2.35 g (48%) (Pureza 97%).

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

7.45-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 1 H, olefin-H indeno), 3.61 (s, 1 H, SiC-H), 3.50 (s, 2H1 bencilo-H), 2.21, 2.06 (cada s, cada 3H, CH_3),1.81-1.23 (m, 11 H, alif-H), 1.38, 1.37 (cada s, cada 9H1 terc-butil), 0.18 (s, 3H, Me).

Ejemplo 13: Preparación de dicloruro de Ciclohexil (metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'- terc-butil-fenil)indenil) zirconio

7.0 g (10.8 mmoles) de ciclohexil (metil)silanodiilbis (2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indeno) se introdujeron en 70 mL de dietil éter, y 8.6 mL de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregaron a temperatura ambiente . Después de que se completó esta adición, la mezcla se agitó durante la noche a esta temperatura. Esta se enfrió a 0°C, y luego se agregó 2.51 g (10.8 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. La solución se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. El precipitado que se forma se separó por filtración mediante un filtro de vidrio frito G3 y lavado dos veces con 6 ml de dietil éter. El residuo se secó entonces en una bomba de aceite al vacío, y el producto deseado se obtuvo en un rendimiento de 4.66 g (53%) con una proporción rac: meso > 20:1.

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

7.40-6.97 (m, 16H, arom-H), 2.22 (s, 6H, CH_3), 2.19-1.46 (m, 11 H, alif-H), 1.32 (s, 18H, terc-butil), 1.27 (s, 3H, CH_3).

Ejemplo 14: Preparación de (2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1- indenil) dimetilcloro-silano

20 g (76 mmoles) de 2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1 -indeno se introdujeron en 160 ml de tolueno y 5.0 ml de DME, y luego se agregó 28.4 ml de una solución de n-butillitio (2.68 M en tolueno) gota a gota a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80 °C y se agitó durante una

hora a esta temperatura. Luego se agregó lentamente a una solución de 27.7 ml (229 mmoles) de dimetilsiclorosilano en 260 ml de THF, que había sido enfriado a -40°C. La mezcla se le permitió calentarse a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. El disolvente se removió en una bomba de aceite al vacío y el residuo se disolvió en 100 mL de tolueno. El cloruro de litio insoluble se filtró a través de un filtro de vidrio G4. El disolvente se removió en una bomba de aceite al vacío. El producto deseado se obtuvo en un rendimiento de 24.8 g (98%).

^{1}H-RMN(400 MHz, $CDCl_3$)

7.3-7.0 (m, 7H1 arom-H), 6.7 (s, 1 H, olefin-H-indeno) 3.5 (s, 1H, H-indeno), 2.1 (s, 3H1 CH_3), 1.3 (s, 9H, terc-butil), 0.3, 0.05 (cada s, cada 3H, CH_3-Si).

Ejemplo 15: Preparación de Dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-terc- butilfenil)-1-indeno)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indeno)

16.8 g (57.7 mmoles) de 2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indeno se introdujeron en 131 mL de tolueno y 5.0 mL de THF, y sea agregó 21.5 ml de una solución de n- butillitio (2.68 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80°C y se agitó durante una hora a esta temperatura. Luego se le permitió enfriarse a temperatura ambiente. La solución de reacción resultante se agregó gota a gota a una solución de 20.5 g (57.7 mmoles) de (2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)dimetilclorosilano en 246 mL de tolueno durante un periodo de una hora. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Luego 60 mL de agua se agregaron y las fases que se forman se separaron. La fase orgánica se lavó con 100 mL de agua y las fases acuosas combinadas se extrajeron dos veces con

un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Luego de filtrado el sulfato de magnesio, el disolvente se removió y el residuo se secó en una bomba de aceite al vacío. El producto deseado se aisló en un rendimiento de 31.6 g (90%) (Pureza: 90%).

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

7.51-7.1 (m, 14H, arom-H), 6.71, 6.62 (cada s, cada 1 H, olefin-H-indeno), 3.35, 3.31 (cada s, cada 2H, CH2-H), 2.65 (m, 1 H, CH-isopropil), 2.41 (s, 3H CH_3-H), 1.35, 1.33 (cada s, cada 9H, terc-butil), 1.15 (d, 6H, isopropil-CH_3), 0.2, 0.0 (cada d, cada 3H, $SiCH_3$).

Ejemplo 16: Preparación de dicloruro de Dimetilsilanodiil (2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)zirconio

36.6 g (60 mmoles) de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1 - indeno)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indeno) se introdujeron en 366 ml de dietil éter, y 44.9 mL de una solución de n-butillitio (2.68 M en tolueno) se agregaron sin interrupción a temperatura ambiente . Después de que se completó esta adición, la mezcla se agitó durante la noche a esta temperatura. Luego se enfrió a 0°C y se agregó 14.0 g (60 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. La mezcla se le permitió calentarse a temperatura ambiente y se agitó durante otras dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se separó por filtración mediante un filtro de vidrio frito G3 y se lavó con dos porciones de 50 ml de tetrahidrofurano y con una porción de 70 mL de pentano. El residuo se secó en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtuvo en un rendimiento de 23.5 g (50%) y con una proporción rac: meso de 1:1. Los isómeros deben ser separados en una etapa

262

subsiguiente para obtener los catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

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

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

Ejemplo 17a: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 22.4 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5% en peso y LOI = 2.6% en peso) en 112 mL de tolueno se agregó lentamente 57 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debió exceder 30°C. Después de que se completó esta adición, la mezcla fue agitada durante media hora a temperatura ambiente y luego calentada y se le permitió ir al reflujo durante 4 horas. Después de enfriarla a temperatura ambiente el disolvente se separó por filtración. El residuo se lavó con dos porciones de 112 mL de tolueno y tres porciones de 112 mL de isohexano y secadas en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano se obtuvo como un polvo que fluye libremente en un rendimiento de 36.2 g.

Ejemplo 17b: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 29.0 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 90°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD = 0.9 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 145 mL de tolueno se agregó lentamente 73 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debió exceder 30°C. Después de que la adición fue completa, la mezcla se agitó durante media hora a temperatura ambiente y luego calentada y se le permitió ir a reflujo durante cuatro horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente el disolvente se separó por filtración. El residuo se lavó con dos porciones de 145 ml tolueno y tres porciones de 145 mL de isohexano y secada en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano se obtuvo como un polvo que fluye libremente en un rendimiento de 53.7 g.

Ejemplo 17c: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 28.1 g de sílice (Grace XPO2107, evacuado y purgado cinco veces con argón, LOD > 2% en peso) en 140 mL de tolueno se agregó lentamente 71 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debió exceder 30°C. Después de que la adición fue completa, la mezcla se agitó durante media hora a temperatura ambiente y luego calentada y se le permitió ir a reflujo durante cuatro horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente el disolvente se separó por filtración. El residuo se lavó con dos porciones de 140 mL de tolueno y tres porciones de 140 mL de isohexano y secadas en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano se obtuvo como un polvo que fluye libremente en un rendimiento de 49.8 g. en comparación a los Ejemplos 17a y 17b, una reacción más violenta puede ser

observada aunque se agregue el MAO. El sílice tratado con metilaluminoxano exhibe una cantidad grande de partículas pequeñas (fragmentos).

Ejemplo 18a: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

17.5 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 313 mg de dicloruro rac-dimetilsilanodiilbis (2-metil-4,5- benzoindenil) zirconio se mezclaron con 44 mL de tolueno y 4.9 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La pasta se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente roja. Esta solución fue entonces agregada cuidadosamente en la parte superior de sílice tratado con metilaluminoxano y filtrado lentamente durante aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponqué de filtro fue cuidadosa y fuertemente agitada mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo que fluye libremente en un rendimiento de 17.1 g.

Ejemplo 18b: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

17.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17b fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 265 mg de dicloruro rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 40 mL de tolueno y 4.2 mL de una

solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora pata dar una solución profundamente roja. Esta solución fue entonces agregada cuidadosamente en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente se filtro en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque del filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante de una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 16.2 g.

Ejemplo 18c: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

15.4 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17c fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un fasco separado 251 mg de dicloruro rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 36 mL de tolueno y 4.0 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente roja. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtro lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el- proceso de filtración es detenido y el ponque de filtro es cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador entonces se le permite descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de

nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo con fluidez libre en una producción de 20.1 g.

Ejemplo Comparativo 19: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A suspensión agitada de 8.3 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 41 mL de tolueno se agregada lentamente 20.9 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder a 30°C. Después de que la adición fue completa, la mezcla se agitada durante dos horas a temperatura ambiente. El disolvente fue filtrado y el sílice tratado con MAO fue secado en una corriente de nitrógeno.

Ejemplo Comparativo 20: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 19 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con a superficie suave. En un frasco separado 239 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 34 mL de tolueno y 3.9 mL de un solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente roja. Esta solución fue entonces agregada cuidadosamente en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrada en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtraciones detenido y el ponque de filtro es cuidadosa y

completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.5 g.

Ejemplo Comparativo 21: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 19.7 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 98 mL de tolueno se agrego lentamente 20 mL de una solución al solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante media hora a temperatura ambiente y luego calentada y se le permitió ir a reflujo durante cuatro horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente el disolvente fue separado mediante filtración. El residuo fue lavado con dos porciones de 100 mL de tolueno y tres porciones 100 mL de isohexano y secado en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano fue obtenido como un polvo con fluidez libre una producción de 24.3 g.

Ejemplo Comparativo 22: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

10.3 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 21 fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En a frasco separado 243 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 34 mL

de tolueno y 16.4 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrada en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración es detenido y el ponque de filtro es cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. Se deja que el catalizador descanse durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.4 g.

Ejemplo Comparativo 23: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A suspensión agitada de 16.0 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 80 mL de tolueno se agregado lentamente 16.3 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante dos horas a temperatura ambiente. El disolvente fue filtrado y el sílice tratado con MAO fue secado en una corriente de nitrógeno.

Ejemplo Comparativo 24: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 23 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con

269

una superficie suave. En un frasco separado 464 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 65 mL de tolueno y 31.6 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 26.5 g.

Ejemplo Comparativo 25: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A suspensión agitada de 9.8 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180OC y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 49 mL de tolueno se agrego lentamente 10.0 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante dos horas a temperatura ambiente. El disolvente fue filtrado, el sílice tratado con MAO fue lavado tres veces con porciones de 75 mL de isohexano y secado en una corriente de nitrógeno.

Ejemplo Comparativo 26: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 25 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 283 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 40 mL de tolueno y 19.3 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrada en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración es detenido y el ponque de filtro es cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permite entonces descansar durante una hora. El disolvente residual es filtrado y el catalizador es secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 16.6 g.

Ejemplo Comparativo 27: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

13.1 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron suspendidos en 80 mL de tolueno. En un frasco separado 234 mg de dicloruro de rac- dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 20 mL de tolueno y 3.8 mL de una solución al 30 % en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda y entonces se agrego a la suspensión de sílice tratado con metilaluminoxano. El frasco de metaloceno fue enjuagado con 20 mL de tolueno. La mezcla del

catalizador fue agitada durante dos horas a temperatura ambiente. Luego el disolvente fue filtrado, el catalizador fue lavado con tres porciones de 140 mL de isohexano y secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.0 g.

Ejemplo Comparativo 28: Preparación del sílice tratado con metilaluminoxano

A suspensión agitada de 21.0 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 105 mL de tolueno se agrego lentamente 62.5 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante dos horas a temperatura ambiente. El disolvente fue filtrado, el residuo lavado con dos porciones de 100 mL de tolueno y tres porciones de 100 mL de isohexano y secado en vacío hasta un peso constante. El Sílice tratado con MAO fue obtenido como un polvo con fluidez libre en una producción de 30.9 g.

Ejemplo Comparativo 29: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

12.2 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 28 fueron suspendidos en 41 mL de tolueno. En un frasco separado 240 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 41 mL de tolueno. La suspensión de metaloceno fue agitada durante 5 minutos y entonces se agrego a la suspensión de sílice tratado con metilaluminoxano. El frasco de mataloceno fue enjuagado con 5 mL de

tolueno. La mezcla del catalizador fue agitada durante dos horas a temperatura ambiente. Luego el disolvente fue filtrado, el catalizador fue lavado con tres porciones de 115 mL de isohexano y secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.9 g.

Ejemplo Comparativo 30: Preparación del sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 28.3 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5% en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 141 mL de tolueno se agrego lentamente 84.5 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante media hora a temperatura ambiente y luego se calentó y se le permitió ir a reflujo durante cuatro horas. Después de enfriarla a temperatura ambiente el disolvente fue separado por filtración. El residuo fue lavado con dos porciones de 280 mL de tolueno y tres porciones de 280 mL de isohexano y se seco en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 41.8 g.

Ejemplo Comparativo 31: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

11.5 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 30 fueron suspendidos en 69 mL de tolueno. En un frasco separado 231 mg de diclorurode rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 20 mL de tolueno. La suspensión de metaloceno fue agitada

durante 5 minutos y luego agregada a la suspensión de sílice tratado con metilaluminoxano. El frasco de metaloceno fue enjuagado con 5 mL de tolueno. La mezcla del catalizador fue agitada durante dos horas a temperatura ambiente. Entonces el disolvente fue filtrado, el catalizador fue lavado con tres porciones de 115 mL de isohexano y secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 11.4 g.

Ejemplo Comparativo 32: Preparación del sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 25.0 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbarfor 16 horas, LOD < 0.5% en peso y LOI = 2.6% en peso) en 250 mL de tolueno se agrego lentamente 80.0 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante media hora a temperatura ambiente y luego se calentó y se le permitió ir a reflujo durante cuatro horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente el disolvente fue separado por filtración. El residuo fue lavado con dos porciones de 250 mL de tolueno y tres porciones de 250 mL de isohexano y se seco en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 42.1 g.

Ejemplo Comparativo 33: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

11.8 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 32 fueron suspendidos en 34 mL de tolueno y se enfrió a 0°C mediante un baño de

hielo. En un frasco separado 203 mg de diclorurode rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 34 mL de tolueno y también se enfrió a 0°C. La suspensión de metaloceno fue agitada durante 5 minutos y luego agregada a la suspensión de sílice tratado con metilaluminoxano. La mezcla del catalizador fue agitada durante dos horas a 0°C. Luego el disolvente fue filtrado, el catalizador fue lavado con tres porciones de 120 mL de isohexano y se seco hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 11.4 g.

Ejemplo 34: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

16.5 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 296 mg del dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 40 mL de tolueno y 4.8 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado, el catalizador fue lavado tres veces con porciones de 50 mL de isohexano y se seco en vacío hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 18.5 g.

Ejemplo 35: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

12.7 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado. En un frasco separado 228 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 33 mL de tolueno y 3.7 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces agregada al sílice tratado con metilaluminoxano. La mezcla fue agita fuertemente mediante una espátula hasta que todas las partículas sólidas mostraron el mismo color. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue lentamente filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 13.8 g.

Ejemplo 36: Preparación del sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 30.3 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5% en peso y LOI = 2.6% en peso) en 156 mL de tolueno se agrego lentamente 79 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante media hora a temperatura ambiente y luego calentada y se le permitió ir a reflujo durante una hora. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente fue separado por filtración. El residuo fue lavado con dos porciones de 155 mL de tolueno y tres porciones de 155 mL de isohexano y se seco en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 55.0 g.

Ejemplo 37: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

16.5 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 36 fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 262 mg de bicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 37 mL de tolueno y 4.2 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces, cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 17.0 g.

Ejemplo 38: Preparación del sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 29.0 g de sílice (Grace XPO2107, secado a 180°C y 1 mbarfor 16 horas, LOD < 0.5% en peso y LOI = 2.6% en peso) en 145 mL de tolueno se agrego lentamente 62.1 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante media hora a temperatura ambiente y luego calentada y se le permitió ir a reflujo durante 4 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente el disolvente fue separado por filtración. El

residuo fue lavado con dos porciones de 145 mL de tolueno y tres porciones de 145 mL de isohexano y secado en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 49.8 g.

Ejemplo 39: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

16.5 g dEl sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 38 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado se mezclaron 277 mg de bicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 40 mL de tolueno y 6.5 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 17.2 g.

Ejemplo 40: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 29.2 g de un sílice secado por rociado (diámetro promedio de partícula: 20 micrones; superficie específica: 310 m^2/g; volumen del poro: 1.5 ml/g; secado a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.3% en peso y LOI = 2.5% en peso) en 146 mL de tolueno se agrego lentamente

74 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante media hora a temperatura ambiente y luego calentada y se le permitió ir a reflujo durante cuatro horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente el disolvente fue separado por filtración. El residuo fue lavado con dos porciones de 150 mL de tolueno y tres porciones de 150 mL de isohexano y se seco en vacío hasta un peso constante. El sílice tratado con metilaluminoxano fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 53.2 g.

Ejemplo 41: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

14.9 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 40 fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 236 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron mezclados con 34 mL de tolueno y 3.8 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja profunda. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitada mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.7 g.

Ejemplo 42: Producción del catalizador de metaloceno soportado

20 kg de un catalizador soportado fueron preparados d acuerdo con los Ejemplos 17a y 18a en una planta piloto.

Ejemplo 43: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

12.7 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 303 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 32 mL de tolueno y 3.7 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una purga de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.4 g.

Ejemplo 44: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

16.7 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 320 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron

280

mezclados con 42 mL de tolueno y 4.8 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansa durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 18.2 g.

Ejemplo 45: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

14.3 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 205 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 35 mL de tolueno y 4.1 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la aparte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el

catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 15.6 g.

Ejemplo Comparativo 46: Preparación del sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 19 empleando 8.4 g de sílice, 42 mL de tolueno y 8.6 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 47: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 46 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 259 mg de dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 34 mL de tolueno y 16.6 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración es detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un

peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.6 g.

Ejemplo Comparativo 48: Preparación del sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 19 empleando 8.4 g de sílice, 42 mL de tolueno y 21.3 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 49: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 48 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con aun superficie suave. En un frasco separado 259 mg de dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 34 mL de tolueno y 3.9 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitada mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador se seco en una purga de nitrógeno

hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 13.6 g.

Ejemplo Comparativo 50: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

11.8 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 30 fueron suspendidos en 71 mL de tolueno. En un frasco separado 247 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 20 mL de tolueno. La suspensión de metaloceno fue agitada durante 5 minutos y luego agregada a la suspensión de sílice tratado con metilaluminoxano. El frasco de metaloceno fue enjuagado con 5 mL de tolueno. La mezcla del catalizador fue agitada durante dos horas a temperatura ambiente. Luego el disolvente fue filtrado, el catalizador fue lavado con tres porciones de 120 mL de isohexano y se seco hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 12.6 g.

Ejemplo 51: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

9.02 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 133 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)zirconio fueron mezclados con 23 mL de tolueno y 2.6 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada

alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador se seco hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 9.8 g.

Ejemplo Comparativo 52: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 19, empleando 10.25 g de sílice, 51 mL de tolueno y 10.4 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 53: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano, preparado en el Ejemplo Comparativo 52 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 244 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)zirconio fueron mezclados con 42 mL de tolueno y 20.2 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y

completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 17.2 g.

Ejemplo 54: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

14.2 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 322 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio fueron mezclados con 35 mL de tolueno y 4.1 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración es detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 15.3 g.

Ejemplo Comparativo 55: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 19, empleando 8.5 g de sílice, 43 mL de tolueno y 8.7 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 56: *Preparación de catalizador de metaloceno* soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 55 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 312 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio fueron mezclados con 35 mL de tolueno y 16.8 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador se seco en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.3 g.

Ejemplo 57: Preparación del catalizador de metaloceno soportado

13.1 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie

suave. En un frasco separado 330 mg de dicloruro de rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio son mezclados con 33 mL de tolueno y 3.8 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.9 g.

Ejemplo Comparativo 58: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 19, empleando 9.3 g de sílice, 47 mL de tolueno y 9.5 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 59: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 58 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 376 mg de dicloruro de rac-

ciclohexil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 38 mL de tolueno y 18.3 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 16.2 g.

Ejemplo 60: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

12.9 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 298 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 33 mL de tolueno y 5.4 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió

entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.3 g.

Ejemplo 61: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

14.6 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 38 fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 314 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 42 mL de tolueno y 5.8 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue calentada a 40°C y agitado a esta temperatura durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 15.6 g.

Ejemplo Comparativo 62: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 19, empleando 7.6 g de sílice, 38 mL de tolueno y 7.7 mL de

una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 63: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 62 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 285 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butil-fenil)indenil)zirconio fueron mezclados con 31 mL de tolueno y 15.0 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 13.2 g.

Ejemplo 64: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

14.4 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a se-fueron colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 394 mg de dicloruro de rac-di-n-hexilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-indenil)zirconio fueron mezclados con

36 mL de tolueno y 4.1 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 17.1 g.

Ejemplo Comparativo 65: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo19, empleando 10.8 g de sílice, 54 mL de tolueno y 11.0 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 66: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 65 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 476 mg de dicloruro de rac-di-n-hexilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-indenil)zirconio fueron mezclados con 44 mL de tolueno y 21.3 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano

en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 17.9 g.

Ejemplo 67: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

12.9 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a fueron colocados en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 372 mg de dicloruro de rac-di-n-hexilgermanediilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-indenil)zirconio fueron mezclados con 33 mL de tolueno y 3.4 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado hasta un peso constante en una corriente de nitrógeno. El

catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.8 g.

Ejemplo Comparativo 68: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

El sílice tratado con metilaluminoxano fue preparado de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 19, empleando 8.8 g de sílice, 44 mL de tolueno y 8.9 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation).

Ejemplo Comparativo 69: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

El sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo Comparativo 68 fue colocado en un filtro de vidrio fritado como una columna con una superficie suave. En un frasco separado 405 mg de dicloruro de rac-di-n-hexilgermanediilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-indenil)zirconio fueron mezclados con 36 mL de tolueno y 17.3 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión fue agitada a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada en la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y lentamente filtrado en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración fue detenido y el ponque de filtro fue cuidadosa y completamente agitado mediante una espátula. El catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual fue filtrado y el catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un

peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo de fluidez libre en una producción de 14.3 g.

Ejemplo 70: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

223 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron disueltos en 3.6 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La solución fue diluida con 11 mL de tolueno y se agito a temperatura ambiente durante 1 hora. Esta solución fue entonces agregada a 12.4 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a mientras se agito. El volumen de la solución de impregnación fue de 125% del volumen de poro del material de soporte. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante otros 5 a 10 minutos y se le permitió descansar durante una hora. El catalizador se seco en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo que fluye libremente en una producción de 12.9 g.

Ejemplo 71: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

231 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron disueltos en 3.7 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La solución fue diluida con 14.5 mL de tolueno y agitada a temperatura ambiente durante 1 hora. Esta solución fue entonces agregada a 12.9 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a mientras se agitó. El volumen de la solución de impregnación fue 150% del volumen de poro del material de soporte. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante otros 5 a 10 minutos y se le permitió descansar durante una hora. El catalizador se seco en una purga

de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo que fluye libremente en una producción de 13.3 g.

Ejemplo 72: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

224 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron disueltos en 3.6 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La solución fue diluida con 19.9 mL de tolueno y se agito a temperatura ambiente durante 1 hora. Esta solución fue entonces agregada a 12.5 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparado en el Ejemplo 17a mientras se agitó. El volumen de la solución de impregnación fue 200% del volumen del poro del material soportado. Después de que la adición fue completada, la mezcla fue agitada durante otros 5 a 10 minutos y luego se le permitió descansar durante una hora. El catalizador fue secado en una purga de nitrógeno hasta un peso constante. El catalizador fue obtenido como un polvo que fluye libremente en una producción de 13.5 g.

Ejemplo 73: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

233 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio fueron disueltos en 3.7 mL de una solución en 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La solución fue diluida con 26.7 mL de tolueno y agitado a temperatura ambiente durante 1 hora. Esta solución fue entonces agregada a 13.0 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 17a aunque agitando. El volumen de la solución de impregnación fue del 250% del volumen de poro del material de soporte. Después de que se completó la adición, la mezcla se agitó durante otros 5-10 minutos y lu go se le permitió descansar durante una hora. El catalizador se secó en una

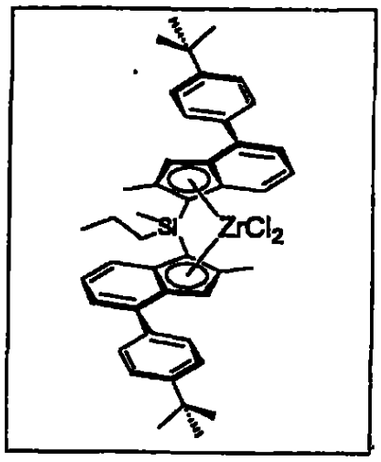
purga de nitrógeno a peso constante. Se obtuvo catalizador como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 14.0 g.

Ejemplo 74: Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 263 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5% en peso y LOI = 2.6% en peso) en 1300 mL de tolueno se agrega lentamente 670 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C. Después de que se completó la adición, la mezcla se agitó durante media hora a temperatura ambiente y luego se calentó y se le permitió refluir durante cuatro horas. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente se separó mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de 1300 mL de tolueno y tres porciones de 1300 mL de isohexano y se seca en vacío a peso constante. La sílice tratado con metilaluminoxano se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento de 471 g.

Ejemplo 75:

a) Preparación del compuesto de Metaloceno Dicloruro de Metil(n-propil)silanediil-bis-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio



5 g (19 mmol) 4-(4'-terc-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno se disolvieron en 50 ml de tolueno y 5 ml de THF en un recipiente de 250 ml. 7.6 ml (1 eq.) de n-Butil litio (2.6M en tolueno) se agregaron a temperatura ambiente y la solución se agitó durante 1 h a 80°C. Después de enfriar a 45°C 1.5 g (0.5 eq.) de metil(n-propil)(dicloro)silano se agregaron y se continuó la agitación durante 3 h a 60°C. 7.6 ml (2 eq. con relación al ligando) n-Butil litio (2.6M en tolueno) se agregaron y la solución se agitó durante 1 h a 80°C. Después de enfriar a temperatura ambiente 2.2 g (0.5 eq. con relación al ligando) se agregó tetracloruro de zirconio y la mezcla se agitó durante 2 h a 45°C. El cloruro de litio se removió mediante filtración y se lavó dos veces con 5 ml de tolueno cada uno. El filtrado se concentró in vacuo para producir el complejo crudo (cant.) con una proporción rac/meso de 1.2:1. La cristalización fraccional del heptano produjo 500 mg (0.65 mmol, 7%) del complejo con una proporción rac/meso de > 13:1.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.63, 7.56, 7.43, 7.35, 7.09 (5 x m, 14H, aromático), 6.98 (s, 2H, indenil-H), 2.23 (s, 6H, indenil-CH_3), 1.91 – 1.82 (m, 4H, alifático), 1.31 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.27 (m, 5H $(H_3C)Si(CH_2CH_2CH_3)$) ppm.

b) Preparación del catalizador de metaloceno soportado

15.3 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave.

En un recipiente separado se mezclaron 329 mg de cloruro de metil(n-propil)silanediil-bis-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio con 35 mL de tolueno y 5.8 mL de 30% en peso de solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador entonces se le permitió descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento de 15.8 g.

Ejemplo 76:

a) Preparación del compuesto de metaloceno dicloruro de Dietilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio

a1) Preparación de Bis[4-(4'-terc-butil-fenil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dietilsilano:

52.5 g (200 mmol) de 4-(4'-terc-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno se disolvieron en 525 ml de tolueno y 53 ml de THF. Luego 80 ml (200 mmol) de una solución n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregaron a temperatura ambiente y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80°C. Después de enfriar a 40°C se agregaron 15.7 g (100 mmol) de diclorodietilsilano. La mezcla se agitó durante 12 h a 60°C. Después de

enfriar a temperatura ambiente 100 ml de agua se agregaron y las capas se separaron. La capa orgánica se lavó con 125 ml de agua, y la capa acuosa se extrajo dos veces con un total de 150 ml de tolueno. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se removió in vacuo dando como resultado 63 g de un sólido vítreo café.

La purificación por vía de cromatografía de columna (sílice, eluente: heptano/diclorometano 9:1) produjo 15.2 g (25 mmol, 25%) bis[4-(4'-terc-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno-1il]-dietil-silano.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ= 7.53 - 7.03 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, 1 H, olefina-H), 6.67 (s, 1H, olefina-H), 3.73 (s, 1H, -CH), 3.59 (s, 1H, -CH), 2.05, 2.01 (2 x s, 6H, $-CH_3$), 1.36 (s, 9H, t-Bu), 1.35 (s, 9H, terc-Bu), 1.03 (t, J=7.7 Hz, 6H, $-CH_3$), 0.91-0.71 (M, 4H, $-CH_2$-) ppm.

a2) Preparación de dicloruro de Dietilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio:

15.2 g (25 mmol) Bis[4-(4'-terc-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno-1il]-dietil-silano se disolvieron en 150 ml de tolueno y 15 ml de THF. Luego 20 ml (50 mmol) de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregaron a temperatura ambiente y la mezcla se agito durante 1 hora a 80°C. Después de enfriar a 0°C 5.83 g (25 mmol) de tetracloruro de zirconio se agregaron en porciones. La suspensión se agitó durante 2 h a temperatura ambiente y el complejo sólido se aisló mediante filtración a través de un filtro de vidrio frito G3 y se lavó dos veces con 5 ml de tolueno frío cada uno. El complejo se extrajo con 200 ml en total de tolueno caliente y el filtrado se concentró in vacuo a un total de 50 ml.

Cristalización toda la noche a temperatura ambiente, filtración sobre un filtro de vidrio frito G3 y el secado in vacuo produjeron 3.97 g (5.16 mmol, 21%) de dicloruro de rac-dietilsilandiilbis (2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil) zirconio como un polvo amarillo brillante (rac/meso > 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ= 7.69-7.01 (m, 14H, arom-H), 6.99 (s, 2H arom-H), 2.24 (s, 6H, rac-CH_3), 1.51-1.41 (m, 4H, -CH_2-), 1.32 (s, 18H, terc-Bu), 1.07 (t, J=6.9 Hz, 6H, -CH_3) ppm.

b) Preparación del catalizador de metaloceno soportado

17.5 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclaron 378 mg de dicloruro de rac-dietilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio con 40 mL de tolueno y 4.6 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre en un rendimiento del 18.3 g.

Ejemplo 77

a) Preparación de compuesto metaloceno dicloruro dietilsilandiil-bis-(2-iso-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio

a1) Preparación de Bis[4-(4'-terc-butil-fenil)-2-iso-propil-1H-inden-1-il]-dietilsilano:

58.1 g (200 mmol) de 4-(4'-terc-butil-fenil)-2-iso-propil-1H-indeno se disolvieron en 580 ml de tolueno y 58 ml de THF. Luego 80 ml (200 mmol) de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregaron a temperatura ambiente y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80°C. Después de enfriar a 40°C se agregaron 15.7 g (100 mmol) de diclorodietilsilano. La mezcla se agitó durante 12 h a 60°C. Después de enfriar a temperatura ambiente 100 ml de agua se agregaron y las capas se separaron. La capa orgánica se lavó con 125 ml de agua, y la capa acuosa se extrajo dos veces con un total de 150 ml de tolueno. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se removió in vacuo dando como resultado 66 g de un sólido vítreo café.

La purificación por vía de cromatografía de columna (sílice, eluente: heptano/diclorometano 9:1) produjo 11.3 g (17 mmol, 17%) bis[4-(4'-terc-butil-fenil)-2-iso-propil-1H-indeno-1il]-dietil-silano.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ= 7.49 - 7.01 (m, 14H, arom-H), 6.77 (s, 1 H, olefina-H), 6.72 (s, 1H, olefina-H), 3.81 (s, 1H, -CH), 3.69 (s, 1H, -CH), 2.33, 2.27 (2 x m, 2H, -iPr-CH-), 1.37 (s, 18H, t-Bu), 1.30 – 0.71 (m, 22H, Si-CH_2CH_3, iPr-CH_3) ppm.

a2) Preparación de dicloruro de Dietilsilandiilbis(2-iso-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio:

11.3 g (17 mmol) de Bis[4-(4'-terc-butil-fenil)-2-iso-propil-1H-inden-1il]-dietil-silano se disolvieron en 113 ml de dietil éter en un recipiente de 250 ml. 13.6 ml de *n*-Butil litio (2.5 M en tolueno) se agregaron a temperatura ambiente y la solución se agito durante toda la noche. Luego 4g (17 mmol) de tetracloruro de zirconio se agregaron y continuó la agitación a temperatura ambiente durante 5 h. La suspensión se filtró y los sólidos se lavaron dos veces con 15 ml de dietil éter cada uno. El secado produjo 8.93 g del complejo crudo con proporción de rac/meso de 1.6:1. Extracción con tolueno y cristalización fraccional produjo 3.11 g (3.8 mmol, 22%) de complejo racémico puro como un polvo amarillo brillante (rac/meso > 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ= 7.76-7.11 (m, 14H, arom-H), 6.81 (s, 2H arom-H), 2.84-2.71 (m, 2H, iPr-CH-), 1.47-1.43 (m, 4H, -CH_2-), 1.35 (s, 18H, terc-Bu), 1.15-0.96 (m, 12H, iPr-CH_3) ppm.

b) Preparación del catalizador de metaloceno soportado

13.7 g del sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclaron 319 mg de dicloruro de rac-dietilsilanodiilbis(2-iso-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio con 32 mL de tolueno y 3.6 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución roja. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró

lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior de la sílica, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento del 14.0 g.

Ejemplo 78:

a) Preparación del compuesto de metaloceno dicloruro de Dimetilsilanodiil-bis-(2-iso-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio

a1) Preparación de Dimetilbis(4-(4'-terc-butil-fenil)-2-iso-propil-1H-indeno-1-il)-silano

20.0 g (68.9 mmoles) de 4-(4'-terc-butil-fenil)-2-iso-propil-1H-indeno se introdujeron en 318 mL de tolueno y 18 mL de THF, luego 27.6 mL de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) se agregaron sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se calentó a 80°C y se agitó a esta temperatura durante tres horas. Se le permitió enfriarse a 40°C, luego 4.45 g (34.5 mmoles) de dimetildiclorosilano se agregaron lentamente gota a gota. Después de esta adición, la solución de reacción se agitó durante tres horas a 60°C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se agregó 120 mL de agua y las fases que se forman se separan. La fase orgánica se lavó con 100 mL de agua, y la fase acuosa se extrajo tres veces con un total de 200 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre

sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se removió y el residuo se purificó mediante cromatografía de columna. El producto deseado se aisló con un rendimiento de 16.5 g (75%).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ= 7.51-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 2 H, olefina-H), 3.41 (s, 2H, -CH), 2.80-2.71 (m, 2H, -CH-), 1.38 (s, 18H, t-Bu), 1.07 (d, J=7.1 Hz, 6H, $-CH_3$), - 0.18 (s, 6H, $-CH_3$) ppm.

a2) Preparación de dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-iso-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio

6.8 g (10.7 mmoles) de dimetilbis(4-(4'-terc-butil-fenil)-2-iso-propil-1H-indeno-1il)silano se introdujeron en 60 mL de tolueno abs., en 3 ml de THF abs. Se agregó 9.0 mL de una solución de n-butillitio (2.5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Después de que se completó esta adición, la mezcla se agitó a 80°C durante una hora. Ésta se enfrió hasta temperatura ambiente y 2.49 g (10.7 mmoles) de tetracloruro de zirconio se agregó en porciones. Después de que se completó la adición, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante una hora. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro de vidrio frito G3. El residuo se secó en vacío dando como resultado 3.9 g de un polvo naranja. Este polvo se purificó mediante cristalización fraccional de tolueno/THF para obtener 1.0 g de isómero rac puro de dicloruro de dimetilsilanodiil-bis-(2-iso-propil-4-(4'-terc-butilfenil)-indenil)zirconio

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ= 7.57-7.05 (m, 14H, arom-H), 6.98 (s, 2H arom-H), 3.22-3.17 (m, 2H, -CH), 1.34 (s, 6H, $-CH_3$), 1.33 (s, 18H, t-Bu), 1.10 (d, J=7.0 Hz, 6H, $-CH_3$) ppm.

b) Preparación del catalizador de metaloceno soportado

16.4 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclaron 365 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-isopropil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio con 40 mL de tolueno y 4.4 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución fue entonces cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador entonces se le permitió descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento del 16.9 g.

Ejemplo 79: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

15.6 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado 167 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)(2-iso-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio y 175 mL de dicloruro de rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio se mezclaron con 35 mL de tolueno y 4.0 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La

suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución rojo púrpura. Esta solución se agregó entonces cuidadosamente a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento del 15.6 g.

Ejemplo 80: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

15.8 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclaron 169 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)(2-iso-propil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio y 105 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis-(metilindenil)zirconio con 36 mL de tolueno y 4.1mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución pinkich. Esta solución se agrega entonces cuidadosamente a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó

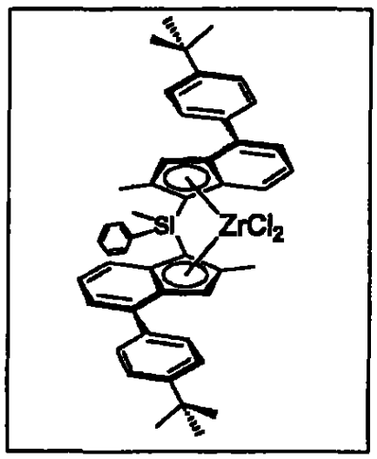
en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento del 16.0 g.

Ejemplo 81: Preparación de catalizador de metaloceno soportado

18.2 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclaron 219 mg de dicloruro de rac-ciclohexil(metil)silanodiil-bis-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio y 121 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis-(2-metilindenil)zirconio con 40 mL de tolueno y 4.7 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución púrpura. Esta solución se agregó entonces cuidadosamente a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento del 18.9 g.

Ejemplo 82

a) Preparación del compuesto de metaloceno dicloruro de (Metil)(fenil)-silanodiil-bis-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)-zirconio



10 g (38 mmol) 4-(4'-terc-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno se disolvieron en 170 ml de tolueno y 10 ml de THF. Se agregó 16 ml (1.05 eq.) de n-Butil litio (2.6M en tolueno) a temperatura ambiente y la solución se agitó durante 1 h a 80°C. Después de enfriar a 45°C se agregaron 3.64 g (0.5 eq.) (metil)(fenil) dicloro silano y se continuó la agitación durante 17 h a 60°C (GC-rendimiento del ligando: 93%). El disolvente se removió in vacuo y el resto del aceite se disolvió en 200 ml de dietil éter. Se agregaron 16 ml (1.05 eq.) n-Butil litio (2.6M en tolueno) a temperatura ambiente y la solución se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. Luego 4.71 g (0.5 eq. con relación al ligando) de tetracloruro de zirconio se agregó y la mezcla se agitó durante 4 h a temperatura ambiente. El complejo se aisló mediante filtración y se lavó con 15 ml de dietil éter para producir 5.18 g de complejo racémico (rac/meso = 18:1) junto con cloruro de litio. El complejo se extrajo con dicloro metano y el disolvente se removió in vacuo para producir 4.01 g (5 mmol, 26% con relación al indeno) como un polvo amarillo brillante (rac/meso > 135:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.58 - 6.83 (m, 21H, aromático, indenil-H), 2.53, 2.34, 1.95 (3 x s, 6H, indenil-CH_3), 1.36 (s, 3H, Si-CH_3), 1.32 (s, 18H, $C(CH_3)_3$) ppm.

309

b) Preparación del catalizador de metaloceno soportado

13.5 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 74 se colocó en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclaron 325 mg de dicloruro de rac-(metil)(fenil)silanodiil-bis-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)indenil)zirconio con 33 mL de tolueno y 3.8 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución profundamente coloreada. Esta solución se agregó entonces cuidadosamente a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtró lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanzó la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detuvo y la torta de filtro se agitó cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador se le permitió entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtró y el catalizador se secó a peso constante en una corriente de nitrógeno. El catalizador se obtuvo como un polvo de flujo libre con un rendimiento del 15.7 g.

Ejemplo 83:

Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano

A una suspensión agitada de 33.4 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 160 mL de tolueno se agregan lentamente 84.3 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder los 30°C. Después de que se completa la adición, la mezcla se agita durante media hora a una temperatura

ambiente y luego se calienta para permitir el reflujo durante cuatro horas. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente se separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de 160 mL de tolueno y tres porciones de 160 mL de isohexano y se seca en vacío a peso constante. La sílice tratado con metilaluminoxano se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 60.8 g.

Ejemplo 84:

Preparación de catalizador de metaloceno soportado utilizando metilaluminoxano

19.1 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 83 se coloca en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclan 303 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 42.8 mL de tolueno y 4.9 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 es luego cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y filtrada lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro es cuidadosa y completamente agitada por medio de una espátula. Al catalizador se le permite entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre con un rendimiento del 17.7 g.

Ejemplo 84b:

Preparación de diferentes series de catalizadores de metaloceno soportados utilizando mezclas de metilaluminoxano/aluminio alquilo

Como se describe en el Ejemplo 84, se utiliza sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 83. En un recipiente separado se mezcla dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con tolueno. En contraste al Ejemplo 84, en lugar de utilizar una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation), se utiliza una mezcla de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) y una solución al 10% en peso de aluminio alquilo en heptano. La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución se agrega entonces cuidadosamente a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y se filtra lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. Al catalizador se le permite entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre.

Con el fin de preparar una serie de diferentes versiones de catalizador, la proporción molecular del metilaluminoxano/aluminio alquilo en la mezcla se varía (10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5 y 1:10) y el tipo de aluminio alquilo utilizado se varía (triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio). Comparado con la productividad del catalizador encontrada para el catalizador producido en el Ejemplo 84 (Tabla 7, ejemplo de polimerización P109), todas las versiones del

312

catalizador sintetizadas muestran productividades de catalizador inferiores. Como un ejemplo, el catalizador producido utilizando una mezcla molar 1:1 de metilaluminoxano y triisobutilaluminio mostró una productividad de 13,800 g PP/g catalizador x h.

Ejemplo Comparativo 85:

Preparación de catalizador de metaloceno soportado utilizando triisobutilaluminio en lugar de metilaluminoxano

15.29 g de sílice tratado con metilaluminoxano preparada en el Ejemplo 83 se coloca en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclan 236 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 10 mL de tolueno y 51.1 mL de una solución al 30% en peso de triisobutilaluminio en heptano (Akzo Nobel). La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución es luego cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano y filtrada lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro es cuidadosa y completamente agitada por medio de una espátula. Al catalizador se le permite entonces descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento del 15.5 g.

Ejemplo Comparativo 86:

Preparación de sílice tratado con metilaluminoxano/ triisobutilaluminio

A una suspensión agitada de 16.71 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 83 mL de tolueno se agregan lentamente 21.1 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) seguido por 112.6 mL de una solución al 25% en peso de triisobutilaluminio en heptano (Akzo Nobel) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder los 30°C. Después de que se completa la adición, la mezcla se agita durante media hora a una temperatura ambiente y luego se calienta y se le permite el reflujo durante cuatro horas. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente se separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de 85 mL de tolueno y tres porciones de 85 mL de isohexano y se seca en vacío a peso constante. La sílice tratado con metilaluminoxano/triisobutilaluminio se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 25.4 g.

Ejemplo Comparativo 87:

Preparación de catalizador de metaloceno soportado utilizando metilaluminoxano

14.57 g de sílice tratado con metilaluminoxano/triisobutilaluminio del Ejemplo Comparativo 86 se coloca en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclan 227 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 39 mL de tolueno y 4.5 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 es luego cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con

metilaluminoxano/triisobutilaluminio y se filtra lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro es cuidadosa y completamente agitada por medio de una espátula. Al catalizador luego se le permite descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 14.27 g.

Ejemplo Comparativo 88:

Preparación de catalizador de metaloceno soportado utilizand triisobutilaluminio

10.91 g de sílice tratado con metilaluminoxano/triisobutilaluminio del Ejemplo Comparativo 86 se coloca en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclan 208 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 15 mL de tolueno y 15 mL de una solución al 25% en peso de tributilaluminio en heptano (Aldrich) a temperatura ambiente. La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución es luego cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con metilaluminoxano/triisobutilaluminio y se filtra lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro es cuidadosa y completamente agitada por medio de una espátula. Al catalizador luego se le permite descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 12.27 g.

Ejemplo Comparativo 89:

Preparación de sílice tratado con triisobutilaluminio

A una suspensión agitada de 20.84 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 85 mL de tolueno se agregan lentamente 328.0 mL de una solución al 25% en peso de triisobutilaluminio en heptano (Akzo Nobel) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder los 30°C. Después de que se completa la adición, la mezcla se agita durante media hora a una temperatura ambiente y luego se calienta y se le permite el reflujo durante cuatro horas. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente se separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de 100 mL de tolueno y tres porciones de 100 mL de isohexano y se seca en vacío a peso constante. La sílice tratado con triisobutilaluminio se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 25.31 g.

Ejemplo Comparativo 90:

Preparación de catalizador de metaloceno soportado utilizando metilaluminoxano

10.7 g de sílice tratado con triisobutilaluminio del Ejemplo Comparativo 89 se coloca en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclan 254 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 37 mL de tolueno y 4.1 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. La suspensión se agita a temperatura

ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución es luego cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con triisobutilaluminio y se filtra lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro es cuidadosa y completamente agitada por medio de una espátula. Al catalizador entonces se le permite descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 24.81 g.

Ejemplo Comparativo 91:

Preparación de catalizador de metaloceno soportado utilizando triisobutilaluminio

12.47 g de sílice tratado con triisobutilaluminio del Ejemplo Comparativo 89 se coloca en un filtro de vidrio frito como una columna con una superficie suave. En un recipiente separado se mezclan 297 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 10 mL de tolueno y 21.4 mL de una solución al 25% en peso de tributilaluminio en tolueno (Aldrich) a temperatura ambiente. La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución es luego cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con triisobutilaluminio y se filtra lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro es cuidadosa y completamente agitada por medio de una espátula. Al catalizador entonces se le permite descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso

constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 13.57 g.

Ejemplo Comparativo 92:

Preparación de catalizador de metaloceno soportado utilizando *triisobutilaluminio/metilaluminoxano*

A una suspensión agitada de 22.0 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5 % en peso y LOI = 2.6 % en peso) en 110 mL de tolueno se agregan lentamente 148.0 mL de una solución al 25% en peso de triisobutilaluminio en heptano (Akzo Nobel) seguido por 27.8 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder los 30°C. Después de que se completa la adición, la mezcla se agita durante media hora a una temperatura ambiente y luego se calienta y se le permite el reflujo durante cuatro horas. Después de enfriar a temperatura ambiente el disolvente se separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de 100 mL de tolueno y tres porciones de 100 mL de isohexano y se seca en vacío a peso constante. En un recipiente separado se mezcla 634 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio con 90 mL de tolueno y 10.3 mL de una solución al 30% en peso de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. La suspensión se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución coloreada naranja. Esta solución es luego cuidadosamente agregada a la parte superior del sílice tratado con triisobutilaluminio/metilaluminoxano y se filtra lentamente en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior del sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro es cuidadosa y

completamente agitada por medio de una espátula. Al catalizador entonces se le permite descansar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como un polvo de flujo libre en un rendimiento de 40.0 g.

Procedimiento de Polimerización A

Un autoclave de 5 dm^3 seco y purgado de nitrógeno equipado con un agitador elicoidal se cargó con si se desea 100 g de lecho de semilla de polímero de metalocene, 1 cm^3 de triisobutilaluminio (solución al 10% en peso en heptano) y 1500 cm^3 de propileno líquido. La mezcla se agitó durante al menos 5 minutos (velocidad del agitador 200 rpm) a 20°C. Luego aproximadamente 70 – 100 mg de catalizador de metaloceno es soportado, suspendido en 5 cm^3 de aceite blanco, se inyectó con 1500 cm^3 de propileno líquido. El reactor se calentó a una temperatura interna de 65°C en 11 minutos. La reacción de polimerización se le permitió proceder a 65°C durante 60 minutos. La polimerización se detuvo al liberar el monómero y enfriar el reactor. El polímero se descargó y se secó bajo presión reducida.

Procedimiento de Polimerización B (utilizando hidrógeno como regulador de peso molar)

Un autoclave de 5 dm^3 seco y purgado de nitrógeno equipado con un agitador elicoidal se cargó con si se desea 100 g de lecho de semilla de polímero de metalocene, 1 cm^3 de triisobutilaluminio (solución al 10% en peso en heptano), y 24.3 mmol de hidrógeno y 1500 cm^3 de propileno líquido. La mezcla se agitó durante al menos 5 minutos (velocidad del agitador 200 rpm) a 20°C. Luego aproximadamente 40 – 70 mg de catalizador de metaloceno es soportado,

319

suspendido en 5 cm^3 de aceite blanco, se inyectó con 1500 cm^3 de propileno líquido. El reactor se calentó a una temperatura interna de 65°C. en 11 minutos. La reacción de polimerización se le permitió proceder a 65°C durante 60 minutos. La polimerización se detuvo al liberar el monómero y enfriar el reactor. El polímero se descargó y se secó.

Procedimiento de Polimerización C (copolimerización de propileno/etileno)

Un autoclave de 5 dm^3 seco y purgado de nitrógeno equipado con un agitador elicoidal se cargó con 0.049 g de hidrógeno, 1 cm^3 de triisobutilaluminio (solución al 25% en peso de heptano), y 1500 cm^3 de propileno líquido. La mezcla se agitó durante al menos 5 minutos (velocidad del agitador 200 rpm) a 20°C. Luego aproximadamente 50 mg del catalizador de metaloceno respectivo (ver Tabla 4) es suspendido en 5 cm^3 de aceite blanco, y se inyectó con 1500 cm^3 de propileno líquido. El autoclave se calentó hasta una temperatura interna de 65°C en 11 minutos. La reacción de polimerización se le permitió proceder a 65°C durante 60 minutos. La adición del etileno se inicio después de la inyección del catalizador en el autoclave y se continuo a una taza constante durante la fase de calentamiento y el tiempo de polimerización. La copolimerización se detuvo al liberar los monómeros y enfriar el reactor. El copolímero producido se secó bao presión reducida a 80°C (las cantidades de comonómero agregadas y los resultados de las copolimerizaciones se resumen en las Tablas 4 y 5).

Tabla 1: Resultados de polimerización (Procedimiento de Polimerización A)

Ejemplo de Polimerización	Catalizador Soportado	Productividad [g PP/g catalizador x h]

P1	Ejemplo 18a	8,700
P2	Ejemplo 18b	7,600
P3	Ejemplo 18c	1,900
P4	Ejemplo CE 20	3,800
P5	Ejemplo CE 22	4,200
P6	Ejemplo CE 24	4,500
P7	Ejemplo CE 26	4,400
P8	Ejemplo CE 27	4,700
P9	Ejemplo CE 29	3,300
P10	Ejemplo CE 31	7,400
P11	Ejemplo CE 33	7,200
P12	Ejemplo 34	8,700
P13	Ejemplo 35	7,900
P14	Ejemplo 37	7,700
P15	Ejemplo 39	8,900
P16	Ejemplo 41	8,900
P17	Ejemplo 42	7,500
P18	Ejemplo 43	5,300
P19	Ejemplo 44	4,400
P20	Ejemplo 45	4,800
P21	Ejemplo CE 47	3,100
P22	Ejemplo CE 49	3,800
P23	Ejemplo CE 50	3,400
P24	Ejemplo 51	7,500
P25	Ejemplo CE 53	4,600
P26	Ejemplo 54	6,300
P27	Ejemplo CE 56	2,600
P28	Ejemplo 57	9,300
P29	Ejemplo CE 59	4,200
P30	Ejemplo 60	9,800
Ejemplo de Polimerización	Catalizador Soportado	Productividad [g PP/ g catalizador x h]
P31	Ejemplo 61	10,300
P32	Ejemplo CE 63	4,700
P33	Ejemplo 64	11,400

P34	Ejemplo CE 66	5,100
P35	Ejemplo 67	10,900
P36	Ejemplo CE 69	4,900
P37	Ejemplo 70	7800
P38	Ejemplo 71	8700
P39	Ejemplo 72	7800
P40	Ejemplo 73	7600

Tabla 2: Resultados de polimerización utilizando hidrógeno como regulador de peso molar (Procedimiento de Polimerización B)

Ejemplo de Polimerización	Catalizador Soportado	Productividad [g PP/ catalizador g x h]
P41	Ejemplo 18a	18,000
P42	Ejemplo 18b	16,600
P43	Ejemplo 18c	3,400
P44	Ejemplo CE 20	6,100
P45	Ejemplo CE 22	7,200
P46	Ejemplo CE 24	8,100
P47	Ejemplo CE 26	8,000
P48	Ejemplo CE 27	8,800
P49	Ejemplo CE 29	5,900
P50	Ejemplo CE 31	11,900
P51	Ejemplo CE 33	13,000
P52	Ejemplo 34	17,600
P53	Ejemplo 35	16,000
P54	Ejemplo 37	15,700
P55	Ejemplo 39	18,100
P56	Ejemplo 41	17,500
Ejemplo de Polimerización	Catalizador Soportado	Productividad [g PP/ catalizador g x h]
P57	Ejemplo 42	16,500
P58	Ejemplo 43	22,400
P59	Ejemplo 44	16,500

322

P60	Ejemplo 45	18,400
P61	Ejemplo CE 47	12,600
P62	Ejemplo CE 49	15,300
P63	Ejemplo CE 50	15,900
P64	Ejemplo 51	11,700
P65	Ejemplo CE 53	6,900
P66	Ejemplo 54	11,200
P67	Ejemplo CE 56	5,100
P68	Ejemplo 57	21,600
P69	Ejemplo CE 59	7,700
P70	Ejemplo 60	24,100
P71	Ejemplo 61	22,900
P72	Ejemplo CE 63	8,400
P73	Ejemplo 64	24,700
P74	Ejemplo CE 66	9,100
P75	Ejemplo 67	23,000
P76	Ejemplo CE 69	8,600
P77	Ejemplo 70	15,600
P78	Ejemplo 71	16,700
P79	Ejemplo 72	15,900
P80	Ejemplo 73	15,100

Tabla 3: Propiedade de Polímero

Ejemplo de Polimerización	p.f. Polímero [°C]	MFR [G/10 MIN]	Mw [KG/mol]	M_w/M_n	Xileno Soluble [% en peso]
P1	145	4.6	272	2.9	1.0
P18	156	1.8	404	3.1	1.0
P24	147	14	193	2.7	1.2
P26	150	0.15	856	2.7	1.1
P28	150	0.18	1020	3.3	1.3
P30	151	0.30	920	3.2	0.9
P33	153	0.16	768	3.0	1.2
P35	151	0.21	870	3.0	1.1

P41	-	65	-	-	-
P58	157	35	-	-	-
P64	-	30	200	2.8	-
P66	-	5.8	-	-	-
P68	152	3.7	-	-	-
P70	-	4.3	-	-	-
P73	152	7.6	-	-	-
P74	-	6.8	-	-	-

* - = no determinado

Tabla 4. Procedimiento de Polimerización C: Condiciones de co-polimerización y productividades del catalizador

Ejemplo de Polimerización	Ejemplo de Catalizador soportado	Comonómero agregado [etileno g]	Productividad de Catalizador [copolímero g/catalizador g x h]
P81	57	25	23,900
P82	57	50	25,100
P83	43	30	20,600
P84	43	60	22,100
P85	43	300	22,000
P86	18a	25	20,900

Tabla 5. Procedimiento de Polimerización C: Propiedades de Co-polímero

Ejemplo de	Contenido de	p.f. Polímero	MFR

Polimerización	Etileno [peso - %]	[°C]	[dg/min]
P81	2.0	145	10
P82	3.5	138	35
P83	2.5	150	20
P84	4.8	135	5
P85	25.5	T_g = -41	0.5
P86	1.8	140	100

Ejemplo de Polimerización P87

El ejemplo de polimerización P85 se repitió pero 30 mg de catalizadores y 0.05 un cm3 de hidrógeno se había utilizado, El tempo de polimerización fue 90 minutos y la agresión del comonómero no se inició hasta 60 minutos después de la adición del catalizador es decir la cantidad del etileno se dosificó al autoclave durante los restantes 30 minutos del tiempo de polimerización. En lugar de 300 g, solo 200 g de etileno se agregaron.

El copolímero de impacto aislado tenía un MFR de 10 dg/min. El polímero se fraccionó y parte del homopolímero (83% en peso) mostró un punto de fusión de 155°C, aunque parte del caucho de copolímero (17% en peso) mostró un T_g de -53°C y un contenido de etileno de 41.5% en peso. Las partes moldeadas por inyección producidas utilizando el polímero, adicionadas con 0.05% de estearato de calcio, 0.1% de Irganox 1010 e Irgafos 168 cada uno, mostró un excelente comportamiento de blanqueamiento a la tensión.

Ejemplo de Polimerización P88

El ejemplo de polimerización P87 se repitió, pero en lugar de 200 g, solo se agregaron 90 g de etileno.

El copolímero de impacto aislado tenía un MFR de 14 dg/min. El polímero se fraccionó y parte del homopolímero (75% en peso) mostró un punto de fusión de 156°C, aunque parte del caucho de copolímero (25% en peso) mostró un T_g de -29°C y un contenido de etileno de 15.2% en peso. Las partes moldeadas por inyección producidas utilizando el polímero, adicionadas con 0.25% de Millad 3988, 0.05% en peso de estearato de calcio, 0.1% de Irganox 1010 y 0.1% en peso de Irgafos 168, mostró una combinación excelente de rigidez, transparencia y resistencia del impacto a baja temperatura.

Ejemplo de polimerización P89

El ejemplo de polimerización P87 se repitió, pero en lugar de 200 g, solo se agregaron 60 g de etileno.

El copolímero de impacto aislado tenía un MFR de 18 dg/min. El polímero se fraccionó y parte del homopolímero (81% en peso) mostró un punto de fusión de 155°C, aunque parte del caucho de copolímero (19% en peso) mostró un T_g de -10°C y un contenido de etileno de 12.2% en peso de partes moldeadas por inyección producidas utilizando el polímero, adicionado con 0.25% de Millad 3988, 0.05% en peso de estearato de calcio, 0.1% de Irganox 1010 y 0.1% en peso de Irgafos 168, mostró una combinación excelente de rigidez, transparencia y resistencia del impacto de 0°C.

Ejemplo de Polimerización P90

El ejemplo de polimerización P87 se repitió, pero la adición del comonómero se desarrolló de la siguiente manera: Después de la adición del catalizador y durante los primeros 60 minutos de la polimerización, 30 g de etileno se agregaron y durante los restantes 30 minutos del tiempo de polimerización adicional se agregaron 120 g de etileno adicionales.

El copolímero de impacto aleatorio aislado tuvo un MFR de 8 dg/min. El polímero se fraccionó y parte del copolímero aleatorio (84% en peso) mostró un punto de fusión de 147°C, y un contenido de etileno de 2.5% en peso mientras que parte del caucho de copolímero (16% en peso) mostró un T_g de -40°C y un contenido de etileno de 22.5% en peso. Las partes moldeadas por inyección producidas utilizando el polímero, adicionadas con 0.22% de Millad 3988, 0.05% en peso de estearato de calcio, 0.1% de Irganox 1010 y 0.1% en peso de Irgafos 168, mostró una combinación excelente de rigidez, transparencia y resistencia del impacto a baja temperatura -30°C..

Ejemplos de Polimerización P91-P100

Los catalizadores de metaloceno soportados de los Ejemplos 75 – 82, 84 y el Ejemplo Comparativo 85 se polimerizaron de acuerdo con el Procedimiento de Polimerización A. Los resultados fueron mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6: Resultados de Polimerización (Procedimiento de Polimerización A)

Ejemplo de Polimerización	Catalizador Soportado	Productividad [PP g/catalizador g x h]
P91	Ejemplo 75	9,300
P92	Ejemplo 76	9,500

P93	Ejemplo 77	n.m.
P94	Ejemplo 78	n.m.
P95	Ejemplo 79	7,200
P96	Ejemplo 80	8,000
P97	Ejemplo 81	11,700
P98	Ejemplo 82	10,800
P99	Ejemplo 84	9,000
P100	Ejemplo Comparativo 85	5,400

Ejemplos de Polimerización P91-P100

Los catalizadores de metaloceno soportados de los Ejemplos 75 – 82, 84 y el Ejemplo Comparativo 85 se polimerizaron de acuerdo con el Procedimiento de Polimerización B utilizando hidrógeno como regulador de peso molar. Los resultados se mostraron en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados de Polimerización (Procedimiento de Polimerización B utilizando hidrógeno)

Ejemplo de Polimerización	Catalizador Soportado	Productividad [PP g/catalizador g x h]
P101	Ejemplo 75	21,500
P102	Ejemplo 76	23,200
P103	Ejemplo 77	n.m.
P104	Ejemplo 78	n.m.
P105	Ejemplo 79	22,800
P106	Ejemplo 80	24,500
P107	Ejemplo 81	36,400
P108	Ejemplo 82	30,100
P109	Ejemplo 84	17,500
P110	Ejemplo Comparativo 85	10,700

Tabla 8: Propiedades de los polímeros hechas en los Ejemplos de Polimerización P91-P110

Ejemplo de Polimerización	p.f. Polímero [°C]	MFR [g/10 min]	M_w [kg/mol]	M_w/M_n
P91	149	0.04	865	3.2
P92	151	0.25	965	3.3
P93	152	29	276	3.0
P94	153	25	328	3.4
Ejemplo de Polimerización	Polímero m.p. [°C]	MFR [g/10 min]	M_w [kg/mol]	M_w/M_n
P95	152	0.1	674	3.5
P96	153	4.4	250	2.6
P97	151	1.3	758	3.4
P98	153	0.7	782	3.0
P101	151	3.7	295	3.7
P102	151	4.0	286	2.5
P103	152	155	104	3.0
P104	152	167	98	2.4
P105	154	4.6	316	3.9
P106	154	38	133	2.3
P107	150	2.6	359	3.3
P108	153	1.7	410	2.9
P110	145	91	146	2.2

Se debe mencionar, que los catalizadores donde se han aplicado dos diferentes metalícenos (Ejemplo 79, 80, y 81) mostraron más altas productividades que los catalizadores comparables donde solamente un tipo de estos metalocenos ha sido utilizado (ver cálculos, Tabla 9). Como una consecuencia sorprendente, debe haber una interacción sinérgica entre los componentes activos. Tal mejoramiento de productividad al mezclar un metaloceno activo alto con un

metaloceno menos activo resulta en una actividad mayor – que al utilizar el metaloceno activo alto solo nunca se encontró antes.

Además, los perfiles de desempeño de los polímeros producidos utilizando los catalizadores de los Ejemplos 79, 80 y 81 no representan los perfiles de desempeño esperados de una mezcla de polímeros producidos mediante cada tipo de los metalícenos utilizados independientemente. Las propiedades de los polímeros producidas en los ejemplos de polimerización P95, P96, P97, P105, P106 y P107 mostraron propiedades inesperadas que solo se pueden explicar mediante una interacción hasta ahora desconocida de los dos metalícenos diferentes soportados sobre los catalizadores.

Tabla 9: Mejoramiento de la productividad mediante el uso de catalizadores con dos metalícenos diferentes

Ejemplo	Ejemplo de MC	Carga MC [µmol/sílice tratado con g MAO	Carga MAO [ml/µmol MC]	Productividad [gPP/catalizador g x h]		Productividad Por Carga MC		Productividad Esperada Por carga MC*	
				w/o H_2	w H_2	w/o H_2	w H_2	w/o H_2	w H_2
57	13	31.25	0.091	9,300	21,600	298	691		
51	7	30.98	0.091	7,500	11,700	242	378		
43	16	31.07	0.092	5,300	22,400	171	721		
79	16/13	13.94+13.92=27.86	0.100	7,200	22,800	258	818	234	706
80	16/7	13.93+13.96=27.89	0.101	8,000	24,500	287	878	207	549
81	13/7	14.93+13.97=28.90	0.097	11,700	36,400	405	1,260	271	540
						A	B	C	D

MC = Compuesto de Metaloceno,

MAO = Metilaluminoxano

* Productividad esperada por carga MC = contribuciones de productividad aditiva precluida del uso de metalícenos (calculado mediante el uso de productividades provenientes de los ejemplos 57, 51 y 43 y las cargas MC correspondientes de los catalizadores utilizados en los Ejemplo 79, 80 y 81).

La comparación de las columnas A con la C y las columnas B con la E muestran que en todos los casos las productividades experimentalmente encontradas A y B fueron mayores que las productividades calculadas esperadas C y D, sugiriendo una interacción sinérgica de las mezclas de compuesto de metaloceno aplicados en los Ejemplos 79, 80 y 81 en la polimerización de olefinas.

Ensayos de Polimerización Utilizando los Catalizadores de los Ejemplos Comparativos 87 a 92.

Los catalizadores de los ejemplos comparativos (CE) 87, 88, 90, 91, 92 se han polimerizado utilizando el procedimiento de polimerización B. Las productividades han sido solo 2000 (CE 87), 2700 (CE 88), 280 (CE 90), 440 (CE 91), y 1000 g de PP/g catalizador x h (CE 92).

Aunque la descripción anterior contiene muchos específicos, estos específicos no deben ser considerados como limitaciones del alcance de la invención, sino simplemente ejemplificaciones de las modalidades preferidas de estos. Aquellos expertos en la técnica preverán muchas otras posibilidades dentro del alcance y espíritu de la invención como se definió mediante las reivindicaciones anexas a esta.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un proceso para la preparación de un sistema de catalizador, que comprende las etapas de:

a) combinar un material de soporte con una primer composición que incluye al menos un alimoxano en un primer disolvente;

b) Calentar el material de soporte combinado con al menos un aluminoxano en un primer disolvente a una temperatura de al menos 30°C a aproximadamente 200°C para suministrar un soporte de aluminoxano cargado; y

c) Poner en contacto el soporte de aluminoxano cargado con una segunda composición que incluye al menos un compuesto de metaloceno, un segundo disolvente, y un cocatalizador, en donde el cocatalizador incluye una segunda porción de al menos un aluminoxano, solo o en combinación con un compuesto iónico y/o ácido Lewis.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla a una temperatura de al menos 50°C a aproximadamente 160°C.

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla a una temperatura de al menos 80°C a aproximadamente 140°C.

4. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte se combina con al menos aproximadamente 5 mmoles de aluminoxano por graos de material de soporte.

5. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte se combina con al menos aproximadamente 7 mmoles de aluminoxano por gramo de material de soporte.

6. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte se combina con al menos aproximadamente 10 mmoles del aluminoxano por gramo de material de soporte.

7. El proceso de la reivindicación 1 en donde el primer disolvente comprende al menos incompuesto seleccionado del grupo que consiste de pentano, exano, isoexano, heptano, tolueno y xileno.

8. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte es un soporte de sílice, el aluminoxano es metilaluminoxano y el primer disolvente es tolueno, y en donde el soporte de sílice y la primer composición se ponen en contacto a una temperatura de aproximadamente 10°C a menos de 30°C y se mantiene en dicha temperatura durante aproximadamente 12 horas, y en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla posteriormente a una temperatura de al menos 30°C de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 20 horas.

9. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte es un soporte de sílice, el aluminoxano es metilaluminoxano y el primer disolvente

es tolueno, y en donde el soporte de sílice y la primer composición se ponen en contacto en una temperatura de aproximadamente 18°C a 22°C y se mantienen en dicha temperatura durante aproximadamente 0.15 horas a aproximadamente 2 horas, y en donde la etapa recalentamiento (b) se desarrolla posteriormente a una temperatura de al menos 30°C durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas.

10. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte es un soporte de sílice, el aluminoxano es metilaluminoxano y el primer disolvente es tolueno, y en donde el soporte de sílice y la primer composición se ponen en contacto a una temperatura aproximadamente de 18°C a 22°C y se mantiene en dicha temperatura durante aproximadamente 0.15 horas a aproximadamente 2 horas, y en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla posteriormente en una temperatura de al menos 50°C durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas.

11. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte es un soporte de sílice, el aluminoxano es metilaluminoxano y el primer disolvente es tolueno, y en donde el soporte de sílice y la primer composición se ponen en contacto a una temperatura aproximadamente de 18°C a 22°C y se mantienen en dicha temperatura durante aproximadamente 0.15 horas a aproximadamente 2 horas, y en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla posteriormente en una temperatura de al menos 80°C durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas.

12. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte es un soporte de sílice, el aluminoxano es metilaluminoxano y el primer disolvente

es tolueno, y en donde el soporte de sílice y la primer composición se ponen en contacto a una temperatura aproximadamente de 18°C a 22°C y se mantiene en dicha temperatura durante aproximadamente 0.15 horas a aproximadamente 2 horas, y en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla posteriormente en una temperatura de al menos 110°C durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas.

13. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) se desarrolla en una temperatura entre 0°C a 100°C durante 1 minuto a 200 horas.

14. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) se desarrolla en una temperatura entre 20°C a 30°C durante 1 minuto a 200 horas.

15. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) se utiliza al menos 0.5 mmoles de la segunda porción del aluminoxano o mezcla de aluminoxanos por gramos de material de soporte.

16. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) se utiliza al menos 1.0 mmol de la segunda porción del aluminoxano o mezcla de aluminoxanos por gramos de material de soporte.

17. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) el soporte cargado de aluminoxano se pone en contacto con la segunda composición durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

18. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) el soporte cargado de aluminoxano se pone en contacto con la segunda composición durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 minutos a 6 horas.

19. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) comprende pasar la segunda composición a través del material de soporte cargado de aluminoxano en un flujo directo.

20. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de poner en contacto (c) el volumen total de la segunda composición no excede 250% del volumen de poro del material de soporte.

21. El proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad total de aluminoxano utilizada en las etapas (a) y (c) juntas es entre 6 mmoles y 24 mmoles de aluminoxano por gramo de material de soporte.

22. El proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad total de aluminoxano utilizada en las etapas (a) y (c) está entre 8 mmoles y 20 mmoles de aluminoxano por gramo de material de soporte.

23. El proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad total de aluminoxano utilizada en las etapas (a) y (c) está entre 11 mmoles y 18 mmoles de aluminoxano por gramo de material de soporte.

24. Un proceso de la reivindicación 1 en donde la cantidad de compuesto de metaloceno utilizada está entre 0.1 mol% y 1.7 mol% de aluminoxano por gramos de material de soporte.

25. El proceso de la reivindicación 1 en donde al menos un aluminoxano incluye un compuesto que tiene la fórmula

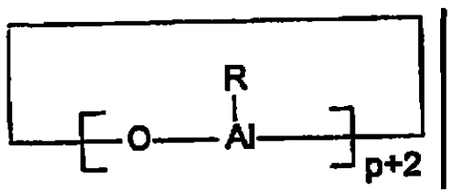
$$(R\text{-}AL\text{-}O)_p$$

en donde R incluye uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, bencilo, o hidrógeno, y p es un entero de 2 a aproximadamente 50.

26. El proceso de la reivindicación 25 en donde R es metilo, etilo, isobutilo, n-butilo, fnilo o bencilo.

27. El proceso de la reivindicación 25 en donde R incluye al menos aproximadamente 60% de radicales metilo y de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 40% de radicales hidrógeno, isobutilo o n-butilo, basado en el númeo total de radicales R.

28. El proceso de la reivindicación 25 en donde al menos un aluminoxano incluye un compuesto que tiene la fórmula



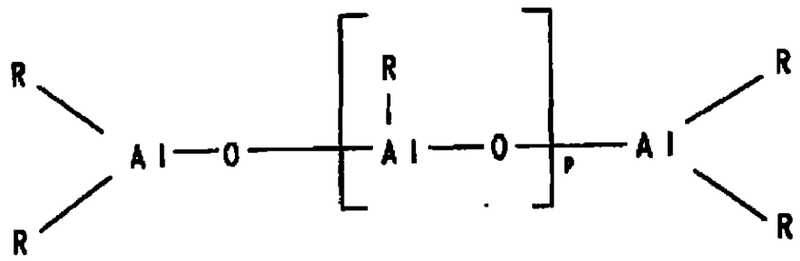
en donde R incluye uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de

6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, bencilo, o hidrógeno, y p es un entero de 2 a aproximadamente 50.

29. El proceso de la reivindicación 28 en donde R es metilo, etilo, isobutilo, n-butilo, fenilo o bencilo.

30. El proceso de la reivindicación 28 en donde R incluye al menos aproximadamente 60% de radicales metilo y de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 40% de radicales hidrógeno, isobutilo o n--butilo, basado en el número total de radicales R.

31. El proceso de la reivindicación 1 en donde al menos un aluminoxano incluye un compuesto que tiene la fórmula



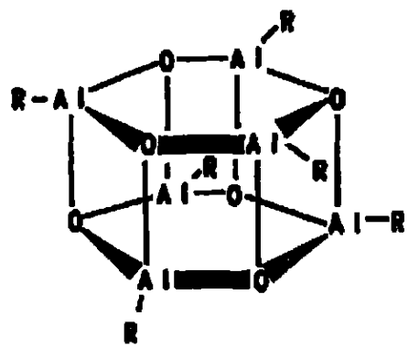
en donde R incluye uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, bencilo, o hidrógeno, y p es un entero de 2 a aproximadamente 50.

32. El proceso de la reivindicación 31 en donde R es metilo, etilo, isobutilo, n-butilo, fenilo o bencilo.

33. El proceso de la reivindicación 31 en donde R incluye al menos aproximadamente 60% de radicales metilo y de aproximadamente 0.01% a

aproximadamente 40% de radicales hidrógeno, isobutilo, o n-butilo, basado en el número total de radicales R.

34. El proceso de la reivindicación 1 en donde al menos un aluminoxano incluye un compuesto que tiene la fórmula



en donde R incluye uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, bencilo, o hidrógeno, y p es un entero de 2 a aproximadamente 50.

35. El proceso de la reivindicación 34 en donde R es metilo, etilo, isobutilo, n-butilo, fenilo o bencilo.

36. El proceso de la reivindicación 34 en donde R incluye al menos aproximadamente 60% de radicales metilo y de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 40% de radicales hidrógeno, isobutilo, o n-butilo, basado en el número total de radicales R.

37. El proceso de la reivindicación 1 en donde el primer disolvente y el segundo disolvente son compuestos de hidrocarburo.

38. El proceso de la reivindicación 37 en donde el primer disolvente y el segundo disolvente se seleccionan individualmente del grupo que consiste de pentano, isopentano, exano, isoexano, heptano, octano, nonato, ciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, etilbenceno y dietilbenceno.

39. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte comprende un sólido poroso particulado seleccionado del grupo que consiste de compuestos inorgánicos y polvo de polímero finamente dividido.

40. El proceso de la reivindicación 39 en donde el material de soporte comprende un compuesto inorgánico particulado seleccionado del grupo que consiste de dióxido de silicio, óxido de aluminio, aluminosilicatos, zeolitas, MgO, ZrO_2 TiO_2, B_2O_3, CaO, ZnO, ThO_2, Na_2O, K_2O, Li_2O, óxidos de aluminio y silicio mezclados, óxidos de magnesio aluminio mezclados, óxidos de aluminio magnesio mezclados, Na_2CO_3, K_2CO_3, Ca_2CO_3, $MgCl_2$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ $BaSO_4$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$.

41. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte es sílice.

42. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte se pretrata térmicamente en una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 1000°C en una atmósfera de gas inerte desde aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas.

43. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte se pretrata térmicamente en una temperatura de aproximadamente 150°C a

aproximadamente 400°C en una atmósfera de gas inerte de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas.

44. El proceso para preparar un sistema de catalizador soportado en donde el material de soporte es sílice con una pérdida de peso en secado de 0.5% en peso o menos y con una pérdida en ignición de 1% en peso o más.

45. El proceso para preparar un sistema de catalizador soportado en donde el material de soporte es sílice con una pérdida de peso en secado de 0.3% en peso o menos y con una pérdida en ignición entre 1.5 y 3,5% en peso.

46. El proceso de la reivindicación 1 en donde el compuesto de metaloceno tiene una fórmula (1):

$(R^9)_n(L^1)_m M^1(R^1)_q$

donde

n es 0 o 1,

m es 1, 2 o 3

q es 1, 2 o 3 y

la suma de m y q es igual al estado de oxidación de M^1

L^1 es idéntico o diferente y cada uno es un radical de hidrocarburo polinuclear o mononuclear sustituido o no sustituido o (a) hetero átomos que contienen radicales de hidrocarburo que coordinan con M^1,

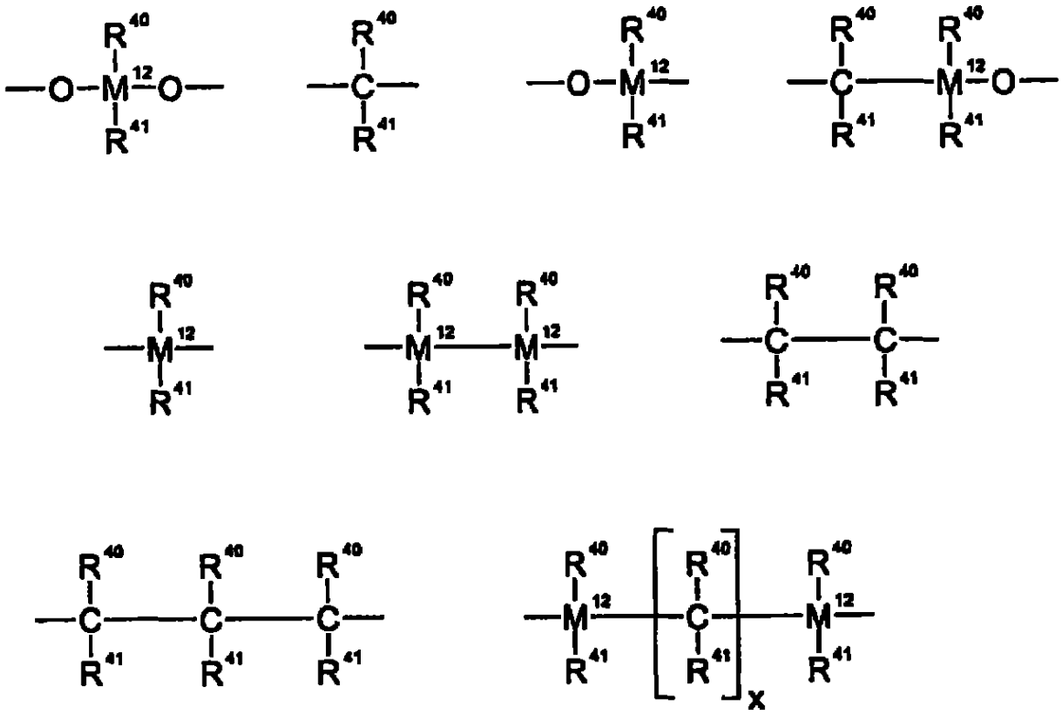
R^1 es idéntico o diferente y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a

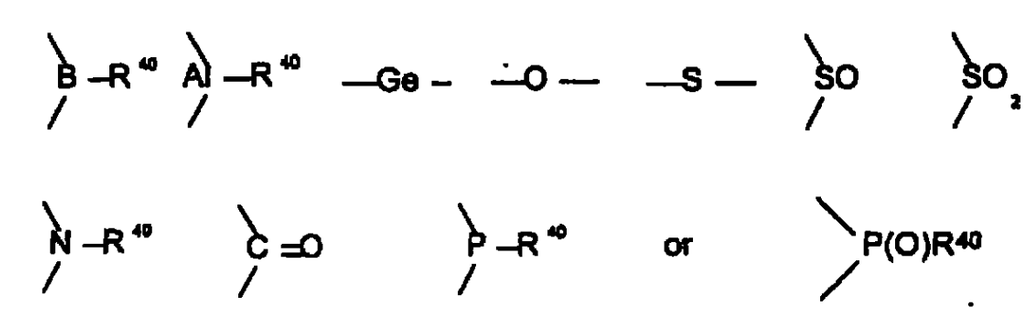
341

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, un grupo NR_2^{32}, donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y dos o tres R^1 pueden formar uno o más sistemas de anillo,

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

R^9 es un grupo de puente que une dos ligandos L^1 seleccionados de





donde

342

R^{40} y R^{41}, aún cuando lleven el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_{40} seleccionado de un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo, alquil(aril)sililo o arilsililo sustituido o no sustituido, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, en donde R^{40} y R^{41} juntos con los átomos que los conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos o R^{40} y/o R^{41} pueden contener hetero átomos adicionales de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br,

x es un entero de 1 a 18,

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

R^9 puede enlazar dos unidades de la fórmula 1 a otra,

o R^9 forma un grupo R^9-Z^1, con R^9 que se liga con un grupo L^1 y Z^1 se liga a M^1,

donde

Z^1 comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre tal como -O-, -S-, -NR^{42} o PR^{42}-

,

donde

R^{42} en un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_{40} tal como un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquielo de 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a

343

aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo, alquil(aril)sililo o arilsililo sustituido o no sustituido, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

47. El proceso de la reivindicación 46 en donde los radicales de hidrocarburo L^1 se seleccionan del grupo que consiste de ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, azurenilo, fluórenlo, azapntalenilo, tiapentalenilo o ozapentalenilo sustituidos o no sustituidos.

48. El proceso de la reivindicación 1 en donde el compuesto metaloceno tiene la fórmula 1a:

$R^9L^1L^2M^1R^1R^2$ (1a)

donde

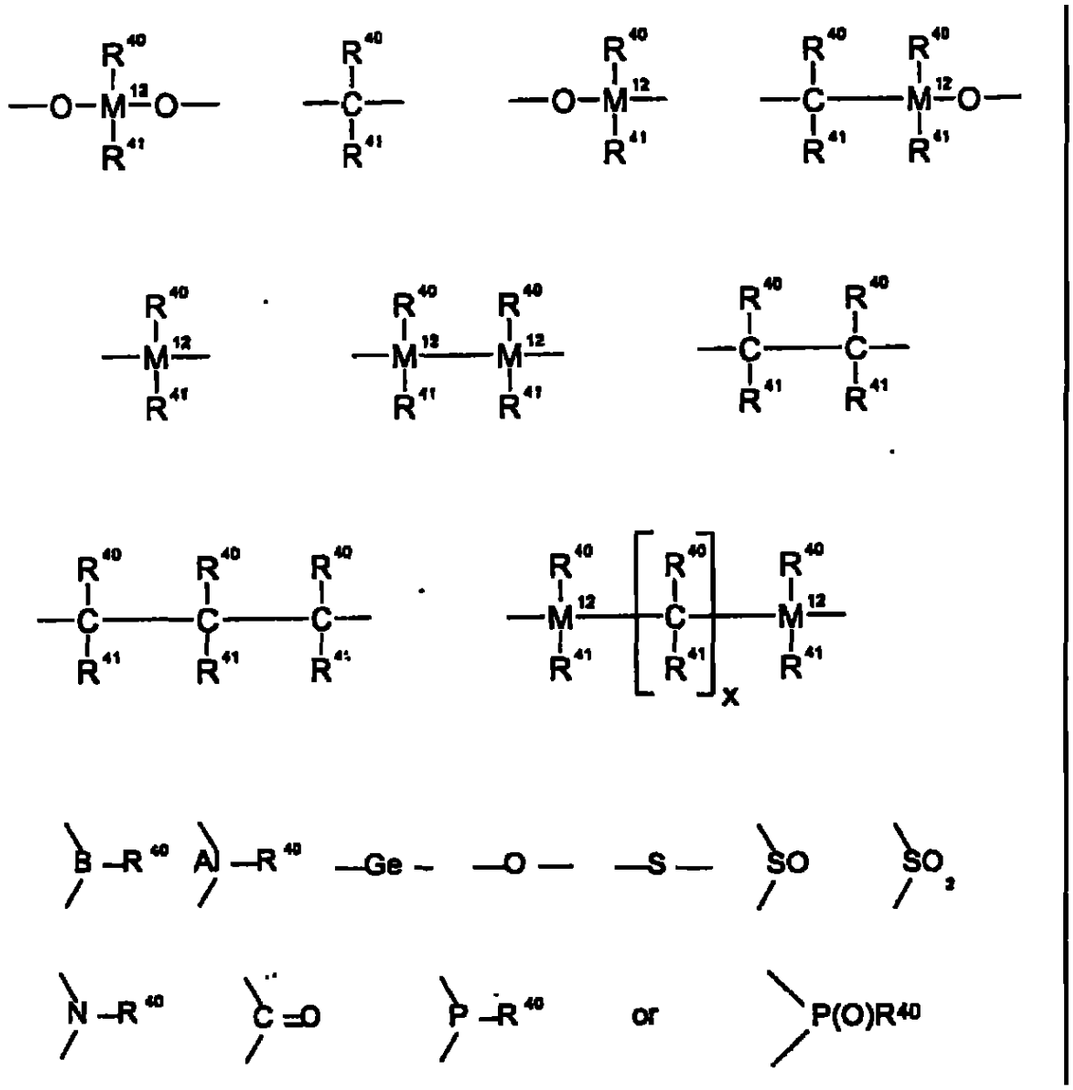
L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y cada uno es un hetero átomo o radical de hidrocarburo mononuclear o polinuclear sustituido que contiene radicales de hidrocarburo que pueden formar una ruptura de emparedado con el átomo central M^1,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y cada uno es 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}, donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillo,

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

R^9 es un puente entre los ligandos L^1 y L^2,



donde

R^{40} y R^{41}, aún cuando llevan el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y cada uno un un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_{40} seleccionado de un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30

345

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 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo aquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo, alquil(aril)sililo o arilsililo sustituido o no sustituido y un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, en donde R^{40} y R^{41} junto con los átomos que los conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos, o R^{40} y/o R^{41} pueden contener hetero átomos adicionales seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br,

x es un entero de 1 a 18,

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

R^9 también puede enlazar dos unidades de la fórmulas (1a) a otra.

49. El proceso de la reivindicación 48 en donde:

M^1 es zirconio o hafnio,

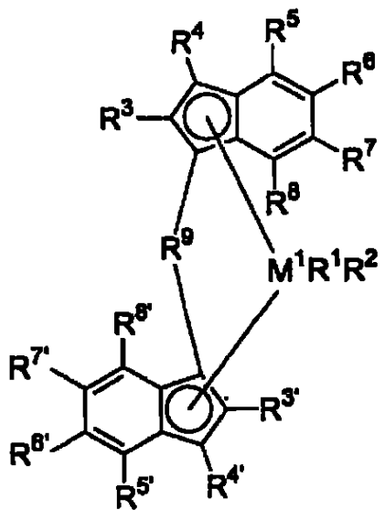
L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y cada uno es ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, azurenilo, fluorenill, azapentalenilo, tiapentalenilo u oxapentalenilo sustituidos, que pueden formar una estructura de emparedado con un átomo central M^1,

R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, R^{40} $R^{41}C=$ o $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo de 1 a aproximadamente 40 átomos de carbono seleccionados de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 60 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.

50. El proceso de la reivindicación 48 en donde M^1 es zirconio y L^1 y L^2 son idénticos o diferentes y cada uno es un indenilo, azurenilo, fluórenlo, azapentalenilo, tiapentalenilo u oxapentalenilo sustituido, que puede formar una estructura de emparedado con el átomo central M^1, y la unidad de puente R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$ o $R^{40}R^{41}Ge=$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, exilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclo-pentilo, ciclo-pentadienilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropilo.

51. El proceso de la reivindicación 48 en donde el compuesto de metaloceno tiene la fórmula 1b adelante:



(Fórmula 1b)

en donde

347

M^1 es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de Elementos, R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y cada uno es 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 20 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}, donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillo,

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y también $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado 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 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 alquilsililo sustituido o no sustituiido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, con la condición que R^3 y $R^{3'}$ no son hidrógeno, en donde dichos grupos pueden contener uno o más hetero átomos seleccionados de los grupos que consisten de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y dos de los 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 $R^{7'}$, $R^{8'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo y la unidad de puente R^9 tiene el significado establecido anteriormente con respecto a la fórmula (1a).

52. El proceso de la reivindicación 51 en donde:

M^1 es zirconio o hafnio,

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 sistemas de anillo.

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado y seleccionado de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono,

R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y también $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y los dos radicales adyacentes R^5, R^6 y $R^{5'}$, $R^{6'}$, pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo,

R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, R^{40} $R^{41}C=$ o $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 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, o un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo.

53. El proceso de la reivindicación 51 en donde:

M^1 es zirconio,

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

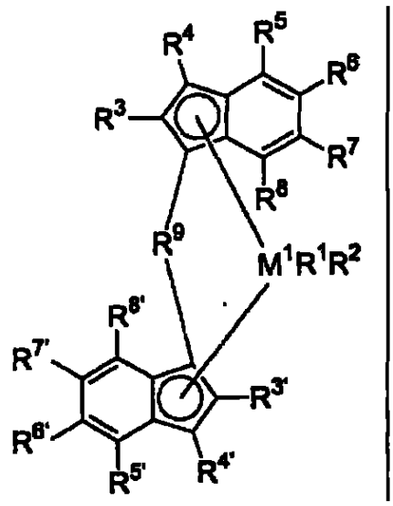
R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de a 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono,

R^4 y también $R^{4'}$ son hidrógeno,

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

R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$ o $R^{40}R^{41}Ge=$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, trimetil sililo o 3,3,3-trifluoro propilo.

54. El proceso de la reivindicación 48 en donde el compuesto de metaloceno tiene la fórmula 1c:



(Fórmula 1c)

donde los sustituyentes e índices tienen los siguientes significados:

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

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 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 carbono, y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemos de anillo,

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y también $R^{3'}$, $R^{4'}$, $sR^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado 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 arenilo 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 y un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición que R^3 y $R^{3'}$ no son hidrógeno y que R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y cada es un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, los grupos de hidrocarburo pueden contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N o P, F, Cl y Br,

y

la unidad de puente R^9 tiene el significado establecido anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

55. El proceso de la reivindicación 54 en donde:

M^1 es zirconio o hafnio,

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 de 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillo,

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono,

R^4, R^6, R^7, R^8 y también $R^{4'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede

contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

R^5 y R^5 ' son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono,

R^9 es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R\ R^{41}C=$ o $-(R^{40}R^{41}C\text{-}CR^{40}R^{41})-$, en donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y cada es un átomo de hidrógeno, o un grupo de hidrocarburo C_1 –C_{40} seleccionado de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a aproximadamente de 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 grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo .

56. El proceso de la reivindicación 54 en donde:

M^1 es zirconio,

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

R^3 y R^3 'son idénticos o diferentes y cada uno es un metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo lineal, cíclico o ramificado,

R^4 y también R^4 ' son hidrógeno,

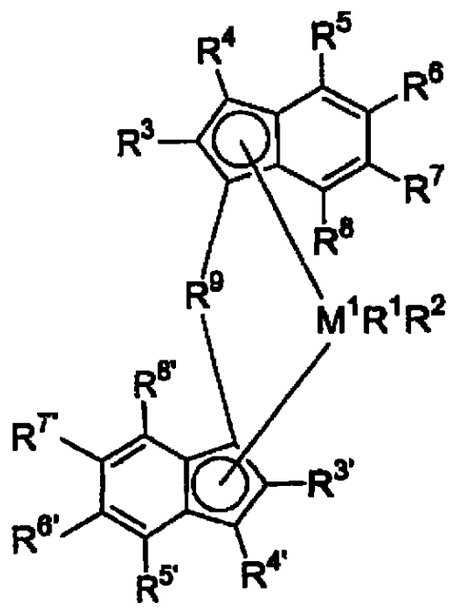
R^6, R^7, R^8 y también R^6 ', R^7 ' y R^8 ' son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl F, Cl y Br,

R^5 y R^5 ' son idénticos o diferentes y son fenilo, naftilo, para-(C_1-C_{10}-alquil)fenilo, para-(C_1-C_{10}-fluoroalquil)fenilo, meta-(C_1-C_{10}-alquil)fenilo,

meta-(C_1-C_{10}-alquil)fenilo, meta, meta'-(C_1-C_{10}-alquil)$_2$fenilo o meta, meta'-(C_1-C_{10}-fluoroalquil)$_2$fenilo,

R^9 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, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropilo.

57. El proceso de la reivindicación 48 en donde el compuesto metaloceno tiene la fórmula 1d:



(Fórmula 1d)

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 cada uno es 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 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 carbono, o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o más sistemas de anillo,

R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y también $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, o un grupo de hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado 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 arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de aproximadamente 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono y un grupo alquilsililo o arilosililo sustituido o no sustituido, con la condición que R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, los grupos de hidrocarburo pueden contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

R^3 es a un grupo de hidrocarburo, no cíclico o ramificado en la posición α, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido alquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido alquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, los grupos de hidrocarburo pueden contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

$R^{3'}$ es un grupo de hidrocarburo que en la posición α es cíclico o ramificado o que en la posición β se ramifica, el grupo de hidrocarburos se selecciona de un grupo alquilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 3 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, los grupos de hidrocarburo pueden contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

y

la unidad de puente R^9 tiene el significado mencionado anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

58. El proceso de la reivindicación 57 en donde:

M^1 es zirconio o hafnio,

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, y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillo,

R^3 es un grupo alquilo lineal de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo de 2 a 10 átomos de carbono, que puede ser halogenado,

R^3 es un grupo que en la posición α es cíclico o ramificado o que en la posición β es ramificado, el grupo se selecciona de un grupo alquilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 3 a

356

aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono y un grupo trimetilsililo,

R^4, R^6, R^7, R^8 y también $R^{4'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, como fenilo, naftilo, para-(C_1-C_{10}-alquil)fenilo, meta-(C_1-C_{10}-alquil)fenilo, meta, meta'-(C_1-C_{10}-alquil)$_2$fenilo,

R^9 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 es un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_{30}, 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 grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilosililo.

59. El proceso de la reivindicación 57 en donde:

M^1 es zirconio,

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

R^3 es metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

$R^{3'}$ es iso-propilo, iso-butilo, n-butilo, sec-butilo, ciclobutilo, 1 -metil-butilo, 1- etil-butilo, 1-metil-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopent-2-enilo, ciclopent-3-enilo, ciclohex-2-enilo, ciclohex-3-enilo, para-metil-ciclohexilo o trimetilsililo,

357

R^4 y también $R^{4'}$ son hidrógeno, y

R^6, R^7, R^8 y también $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que pueden contener uno o más hetero átomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

60. El proceso de la reivindicación 1 en donde al menos un compuesto metaloceno se selecciona del grupo que consiste de:

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-isopropil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-isopropil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,7-dimetil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil) indenil)(2,5,6, 7-tetrametil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,6-dimetil- 4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-sec. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-sec. butil—fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-ciclohexil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-ciclohexil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-trimetilsililo-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-trimetilsililo-fenil)indenil)zirconio

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-adamantil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-adamantil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-tris(trifluorometil)metil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-tris(trifluorometil)metil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-fenilo-indenil)(2-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-fenil-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc.butil-fenil)indenil)(2,7-dimetil-4-fenil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-fenil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2,6-dimetil- 4-fenilo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-fenilo-indenil)(2,7-dimetil-4-(p-terc. butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-fenilo-indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-(p-terc. butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-6-metil-4-fenil-indenil)(2,6-dimetil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)(2-metil- 4-(4-naftil)-indenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-isopropil-4-(4-naftil)-indenil)indenil)(2-metil-4-(p-terc. butil-fenil)indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(4-naftil-indenil)zirconio, dicloruro de A-bis(2-metil-benzo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-benzo-indenil)zirconio

dicloruro de A-bis(2-metil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(1-naftil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(2-naftil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-fenilo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-t-butil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-isopropil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-etil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4- acenapt-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2,4-dimetil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-etil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-fenilo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4,5-diisopropil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2,4,6-trimetil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2,5,6-trimetil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2,4,7-trimetil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-5-isobutil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-5-t-butil-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

360

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de de A-bis(2-metil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio dimetil,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(terc-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)hafnio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)titanio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-pentil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)hafnio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)titanio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-fenilo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-pentil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-fenilo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-fenilo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-fenilo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-etil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)- indenil)zirconio bis(dimetilamina),

Dibencilo de A-bis(2-etil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

Dimetil de A-bis(2-metil-4-(4'-terc.-butil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-etil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)- -zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-s-butil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-s-butil-fenil)- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-ciclohexil-fenil)- indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsililo-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)- indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)- indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil- fenilo)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenilo)-indenil) zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil- fenilo)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil- fenilo)-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-etil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-n-butil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)-zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)- zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-5-azapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-N-fenilo-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)indenil) zirconio,

dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio dicloruro

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-fenil- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-5-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-N-fenilo-6-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil) zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-5-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

dicloruro de A-(2-metil-6-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo- indenil)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-4-azapentaleno)zirconio,

dicloruro de A-bis(2-metil-N-fenilo-4-azapentaleno) zirconio, y

dicloruro de A-bis(2-metil-4-tiapentaleno)zirconio,

en donde A es Dimetilsilanodiilo, Dietilsilanodiilo, Dipropilsilanodiilo, Dibutilsilanodiilo, Dipentilsilanodiilo, Difenilosilanodiilo, Dihexilsilanodiilo, Diheptilsilanodiilo, Dioctilsilanodiilo, Dinonanilsilanodiilo, Didecanilsilanodiilo, Diundecanilsilanodiilo, Didodecanilsilanodiilo, Dimetilgermanodiilo, Dietilgermanodiilo, Dipropilgermanodiilo, Dibutilgermanodiilo, Dipentilgermanodiilo, Difenilogermanodiilo, Dihexilgermanodiilo, Diheptilgermanodiilo, Dioctilgermanodiilo, Dinonanilgermanodiilo, Didecanilgermanodiilo, Diundecanilgermanodiilo o Didodecanilgermanodiilo, Hexil(metil)germanodiilo, Etil(metil)germanodiilo, Fenil(metil)germanodiilo, Etil(metil)silanodiilo, Propil(metil)silanodiilo, 3,3,3-trifluoropropil(metil)silanodiilo, Propil(etil)silanodiilo, Fenilo(metil)silanodiilo, Butil(metil)silanodiilo, Butil(etil)silanodiilo, Butil(propil)silanodiilo, Pentil(metil)silanodiilo, Pentil(etil)silanodiilo, Pentil(propil)silanodiilo, Pentil(butil)silanodiilo, Hexil(metil)silanodiilo, Hexil(etil)silanodiilo o Hexil(propil)silanodiilo, Hexil(butil)silanodiilo o Hexil(pentil)silanodiilo, incluyendo todos los isómeros estructurales

61. El proceso de la reivindicación 1 en donde el ácido Lewis es un compuesto que tiene la fórmula

$$M^2X^1X^2X^3$$

En donde M^2 se selecciona de boro, aluminio m o galio, y .

X^1, X^2 y X^3.son iguales o diferentes y son cada uno individualmente hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, o un grupo alcarilo, aralquilo, halo-alquilo o haloarilo que tiene 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en el radical alquilo y entre 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el radical arilo, en donde componente halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo.

62. El proceso de la reivindicación 1 en donde el ácido Lewis se selecciona del grupo que consiste de trimetil aluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de iisobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifeniloborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y tris (3,4,5-trifluorofenil)borano.

63. El proceso de la reivindicación 1 en donde el compuesto iónico comprende un anión no coordinado seleccionado del grupo que consiste de tetrakis (pentafluorofenil) borato, tetrafeniloborato, SbF_6^-, $CF_3SO_3^-$ y ClO_4^-.

64. Un proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que comprende las etapas de:

a) poner en contacto un material de soporte con una primera composición que incluye al menos 5 mmol de un aluminoxano o de una mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte en un primer disolvente a una temperatura de aproximadamente 20 °C seguido por mantener la mezcla en aproximadamente 20°C durante 0.15 a 2 horas, posteriormente calentar la

mezcla resultante a una temperatura de 50°C a 160 °C y mantener la mezcla a 50°C a 160 °C durante 1 a 6 horas, seguido opcionalmente por la remoción de todo o parte del primer disolvente y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado que utilizan un disolvente para suministrar un material de soporte cargado de aluminoxano;

b) suspender y/o disolver, respectivamente, al menos un metaloceno y al menos 0.5 mmol de una segunda porción de un aluminoxano o de una mezcla de aluminoxanos por g de material de soporte en un segundo disolvente o medio de suspensión, en donde el metaloceno se utiliza en una cantidad de al menos 0.1 mol % de la cantidad total de aluminoxano o mezcla de aluminoxano por g de material de soporte, en una temperatura de 20 a 50 °C, seguido opcionalmente por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas en una temperatura de 20 a 30° para suministrar una disolución de impregnación;

c) aplicar la disolución de impregnación preparada en la etapa (b) al material de soporte cargado de aluminoxano producido en la etapa (a) en una temperatura de 10 a 100°C y un tiempo de contacto de un minuto 24 horas para suministrar un catalizador soportado;

d) remover la mayor parte del disolvente del catalizador soportado y opcionalmente lavar el catalizador soportado con un disolvente adecuado;

e) aislar el catalizador soportado; y,

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

65. Un proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que *comprende las etapas de* :

a) poner en contacto un material de soporte con una primer composición que incluye al menos un aluminoxano en un primer disolvente a una temperatura de aproximadamente 10 °C a 30°C seguido por mantener la mezcla en aproximadamente 20°C durante 0 a 12 horas, posteriormente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 30°C a 200 °C y mantener la mezcla a 30°C a 200 °C durante 30 minutos a 20 horas, seguido opcionalmente por la remoción de todo o parte del primer y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado que utilizan un disolvente para suministrar un material de soporte cargado de aluminoxano;

b) suspender y/o disolver, respectivamente, al menos un metaloceno 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, seguido opcionalmente por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas en una temperatura de 10 a 100° para suministrar una disolución de impregnación;

c) aplicar la disolución de impregnación preparada en la etapa (b) al material de soporte cargado de aluminoxano producido en la etapa (a) en

una temperatura de 10 a 100°C y un tiempo de contacto de un minuto 24 horas para suministrar un catalizador soportado;

d) remover la mayor parte del disolvente del catalizador soportado;

e) opcionalmente lavar el catalizador soportado con un disolvente adecuado; y/o secar el catalizador soportado en una temperatura de 30°C a 60°C; y

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

66. Un proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que comprende las etapas de:

a) poner en contacto un material de soporte de sílice pretratado térmicamente opcionalmente con al menos 10 mmol de un aluminoxano por g de material de soporte en un disolvente adecuado tal como tolueno en una temperatura de aproximadamente 20 °C seguido por posterior calentamiento de la mezcla resultante a una temperatura de 80°C a 40 °C y mantener la mezcla a 80°C a 140 °C durante 1 a 6 horas, seguido opcionalmente por la remoción de todo o parte del disolvente adecuado tal como tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado que utilizan un disolvente para suministrar un material de soporte cargado de aluminoxano;

b) suspender y/o disolver, respectivamente, al menos un metaloceno y al menos 0.5 mmol de una segunda porción de un aluminoxano por g de material de soporte en tolueno, en donde el metaloceno se utiliza en una cantidad de al menos 0.1 mol % de la cantidad total de aluminoxano o de una mezcla de aluminoxano por g de material de soporte, en una temperatura de 20 a 50 °C seguido opcionalmente por un tiempo de preactivación de un minuto a 200 horas en una temperatura de 20 a 30° para suministrar un fluido de impregnación;

c) aplicar el fluido de impregnación preparada en la etapa (b) al material de soporte cargado de aluminoxano producido en la etapa (a) en una temperatura de 10 a 100°C y un tiempo de contacto de un minuto 24 horas para suministrar un catalizador soportado;

d) remover la mayor parte del tolueno del catalizador soportado;

e) opcionalmente lavar el catalizador soportado con un disolvente adecuado; y/o secar el catalizador soportado en temperaturas de 30 °C a 60°C; y

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

67. Un proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que comprende las etapas de:

a) poner en contacto un material de soporte de sílice pretratado térmicamente opcionalmente con una pérdida de peso en secado de 0.5 .% en peso o menos y una pérdida de peso en ignición de 1.0 % en peso o más con una primer composición que incluye 10 mmol de metilaluminoxano por gramo de material de soporte en tolueno en una temperatura de aproximadamente 20 °C seguido por calentamiento posterior de la mezcla resultante a una temperatura de 110 °C y mantener la mezcla a 110 °C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por la remoción de todo o parte del tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente para suministrar un material de soporte cargado con aluminoxano;

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, al menos un metaloceno y al menos un mmol de una segunda porción de metil aluminoxano por g de material de soporte en tolueno, en donde el metaloceno se utiliza en una cantidad de al menos 0.1 mol % de la cantidad total de aluminoxano por g de material de soporte, en una temperatura de 20 a 50°C, seguido opcionalmente por un tiempo de reacción de 1 minuto a 200 horas en una temperatura de 20 a 30 °C para suministrar un fluido de impregnación;

c) aplicar el fluido de impregnación preparada en la etapa (b) al material de soporte cargado de aluminoxano producido en la etapa (a), al pasar el fluido de impregnación a través del material de soporte cargado con metilaluminoxano en un fluido directo o al utilizar una técnica de impregnación sin humedad incipiente, en donde el volumen del fluido de impregnación o el volumen del líquido total utilizado en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede el 250% del volumen de poro

total del material de soporte, en una temperatura de 10 a 100°C y un tiempo de contacto de un minuto 24 horas para suministrar un catalizador soportado;

d) remover la mayor parte del tolueno del catalizador soportado;

e) opcionalmente lavar el catalizador soportado con un disolvente adecuado; y/o secar el catalizador soportado resultante en temperaturas de 30 °C a 60°C; y

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

68. Un proceso para preparar un sistema de catalizador soportado que comprende las etapas de

a) poner en contacto un material de soporte de sílice pretratado térmicamente opcionalmente con una pérdida de peso en secado de 0.3 .% en peso o menos y una pérdida de peso en ignición entre 1.5 y 3.5 % en peso, con al menos 10 mmol de metilaluminoxano por gramo de material de soporte en tolueno en una temperatura de aproximadamente 20 °C seguido por calentamiento posterior de la mezcla resultante a una temperatura de 110 °C y mantener la mezcla a 110 °C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por la remoción de todo o parte del tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente para suministrar un material de soporte cargado con aluminoxano;

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, al menos un metaloceno y al menos un mmol de una segunda porción de metil aluminoxano por g de material de soporte en tolueno, en donde el metaloceno se utiliza en una cantidad de al menos 0.1 mol % de la cantidad total de aluminoxano por g de material de soporte, en una temperatura de 20 a 50°C, seguido opcionalmente por un tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas en una temperatura de 20 a 30 °C para suministrar un fluido de impregnación;

c) aplicar el fluido de impregnación preparado en la etapa (b) al material de soporte cargado de metilaluminoxano producido en la etapa (a), al pasar el fluido de impregnación a través del material de soporte cargado con aluminoxano en un fluido directo o al utilizar una técnica de impregnación sin humedad incipiente, en donde el volumen de la suspensión de impregnación o disolución o el volumen del líquido total utilizado en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede el 250% del volumen de poro total del material de soporte, en una temperatura de 10 a 100°C y un tiempo de contacto de un minuto 24 horas para suministrar un catalizador soportado;

d) remover la mayor parte del tolueno del catalizador soportado;

e) opcionalmente lavar el catalizador soportado con un disolvente adecuado; y/o secar el catalizador soportado en temperatura de 30 °C a 60°C; y

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

69. Un proceso para la polimerización de olefinas que comprende:

a) Preparar un sistema de catalizador de acuerdo con el proceso de la reivindicación 1;

y,

b) Poner en contacto una o más olefinas cada una tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono bajo condiciones de reacción de polimerización con el sistema de catalizador preparado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 1.

70. El proceso de la reivindicación 69 en donde de al menos una olefina es 1 - olefina.

71. El proceso de la reivindicación 69 en donde de al menos una olefina tiene la fórmula

$$R^m\text{-}CH=CH\text{-}R^n$$

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 entre 1 a

aproximadamente 20 átomos de carbono o R^m y R^n juntos puede formar uno o más anillos.

72. El proceso de la reivindicación 69 en donde las olefinas incluyen etileno y uno o más 1 -olefinas que tienen entre 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

73. El proceso de la reivindicación 69 en donde las olefinas incluyen propileno.

74. El proceso de la reivindicación 69 en donde las olefinas incluyen propileno y etileno.

CATALIZADORES METALOCENO, SU SÍNTESIS Y SU USO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

Resumen

Un proceso para la preparación de un sistema catalizador incluye las etapas de combinar un material de soporte con una primera composición que incluye por lo menos un aluminoxano en un primer disolvente para suministrar un soporte cargado con aluminoxano; y, poner en contacto el soporte cargado con aluminoxano con una segunda composición que incluye por lo menos un compuesto de metaloceno, un segundo disolvente, y un cocatalizador, en donde el cocatalizador incluye una segunda porción de por lo menos un aluminoxano sólo o en combinación con un compuesto iónico y/o un ácido Lewis.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
/US2005/043421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 124 229 A (BECKER ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) example 3	1-74
Y	US 6 211 109 B1 (SHAMSHOUM EDWAR S ET AL) 3 April 2001 (2001-04-03) the whole document	1-74
Y	US 5 359 015 A (JEJELOWO ET AL) 25 October 1994 (1994-10-25) the whole document	1-74
Y	US 2003/229186 A1 (MAWSON SIMON ET AL) 11 December 2003 (2003-12-11) the whole document	1-74

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 April 2006	26/04/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Balmer, J-P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
/US2005/043421

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/166457 A1 (PETERSON THOMAS HENRY ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) the whole document	1-74
Y	EP 1 153 944 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD) 14 November 2001 (2001-11-14) the whole document	1-74
Y	EP 1 055 673 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD; IDEMITSU KOSAN CO., LTD) 29 November 2000 (2000-11-29) the whole document	1-74
Y	WO 03/089485 A (EQUISTAR CHEMICALS, LP) 30 October 2003 (2003-10-30) the whole document	1-74
Y	US 2003/176275 A1 (FRAAIJE VOLKER ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18) the whole document	1-74
Y	WO 01/46271 A (BASELL POLYPROPYLEN GMBH; SUELING, CARSTEN; SPAETHER, WOLF; HUESGEN, N) 28 June 2001 (2001-06-28) the whole document	1-74
Y	US 2004/204311 A1 (GUO SHAO-HUA ET AL) 14 October 2004 (2004-10-14) the whole document	1-74
Y	WO 2004/029102 A (EQUISTAR CHEMICALS, LP) 8 April 2004 (2004-04-08) the whole document	1-74

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

382

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/043421

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No
/US2005/043421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6124229 A	26-09-2000	AT 153675 T	15-06-1997
		CA 2178378 A1	14-03-1997
		DE 59500269 D1	03-07-1997
		EP 0763546 A1	19-03-1997
		ES 2104455 T3	01-10-1997
		JP 3034804 B2	17-04-2000
		JP 9110915 A	28-04-1997
US 6211109 B1	03-04-2001	US 6166153 A	26-12-2000
		US 6239058 B1	29-05-2001
US 5359015 A	25-10-1994	NONE	
US 2003229186 A1	11-12-2003	US 2003008980 A1	09-01-2003
US 2003166457 A1	04-09-2003	AU 1797702 A	18-06-2002
		BR 0115982 A	06-01-2004
		CA 2430215 A1	13-06-2002
		CN 1481280 A	10-03-2004
		EP 1349655 A2	08-10-2003
		JP 2004515576 T	27-05-2004
		WO 0245854 A2	13-06-2002
		US 2002107137 A1	08-08-2002
EP 1153944 A	14-11-2001	WO 0100693 A1	04-01-2001
		JP 2001064322 A	13-03-2001
		TW 555766 B	01-10-2003
		US 6800706 B1	05-10-2004
EP 1055673 A	29-11-2000	DE 69924977 D1	02-06-2005
		DE 69924977 T2	22-09-2005
		WO 0034290 A1	15-06-2000
		JP 2000169480 A	20-06-2000
		US 6737379 B1	18-05-2004
WO 03089485 A	30-10-2003	AU 2003214198 A1	03-11-2003
		CA 2480399 A1	30-10-2003
		CN 1646583 A	27-07-2005
		EP 1497343 A1	19-01-2005
		US 2003195306 A1	16-10-2003
US 2003176275 A1	18-09-2003	AT 255601 T	15-12-2003
		AT 255602 T	15-12-2003
		AU 7750801 A	24-12-2001
		BR 0111583 A	06-05-2003
		BR 0111589 A	06-05-2003
		CA 2412333 A1	10-12-2002
		CN 1636022 A	06-07-2005
		CN 1436199 A	13-08-2003
		DE 10028432 A1	20-12-2001
		WO 0196417 A2	20-12-2001
		WO 0196418 A2	20-12-2001
		EP 1290038 A2	12-03-2003
		EP 1290039 A2	12-03-2003
		ES 2211821 T3	16-07-2004
		ES 2211824 T3	16-07-2004
		JP 2004503621 T	05-02-2004
		JP 2004503622 T	05-02-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2005/043421

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2003176275	A1		PL 359783	A1	06-09-2004
			US 2004033890	A1	19-02-2004
			ZA 200210072	A	09-10-2003
WO 0146271	A	28-06-2001	AT 288930	T	15-02-2005
			DE 19962129	A1	28-06-2001
			EP 1244714	A1	02-10-2002
			JP 2003518168	T	03-06-2003
			US 2004063570	A1	01-04-2004
US 2004204311	A1	14-10-2004	US 6710005	B1	23-03-2004
			US 2005032634	A1	10-02-2005
WO 2004029102	A	08-04-2004	AU 2003256427	A1	19-04-2004
			BR 0314667	A	02-08-2005
			CA 2500203	A1	08-04-2004
			CN 1684985	A	19-10-2005
			EP 1543045	A1	22-06-2005
			JP 2006500459	T	05-01-2006
			MX PA05003164	A	05-07-2005
			US 2004063876	A1	01-04-2004

385

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl: C08F 10/00
22) Fecha de solicitud:	(71)Solicitante(s) NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS C.V.
(30) Prioridad (31) *Prioridad* (32) *Fecha* (33) *País* 11/001,272 01/12/2004 US	(72) Inventor(es) NICOLA PACZKOWSKI Y OTROS.
	(74) Apoderado: EMILIO FERRERO
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 01/06/2007 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 01/12/2005 No. de solicitud PCT/US2005/043421	(87) Publicación internacional Fecha: 8/06/2006 N° publicación: *WO 2006/060544 A1*

(54) Título: **CATALIZADORES DE METALOCENO, SU SINTESIS Y SU USO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS**

Reivindicación(es):

1. Un proceso para la preparación de un sistema de catalizador, que comprende las etapas de:

a) combinar un material de soporte con una primer composición que incluye al menos un alimoxano en un primer disolvente;

b) Calentar el material de soporte combinado con al menos un aluminoxano en un primer disolvente a una temperatura de al menos 30°C a aproximadamente 200°C para suministrar un soporte de aluminoxano cargado; y

c) Poner en contacto el soporte de aluminoxano cargado con una segunda composición que incluye al menos un compuesto de metaloceno, un segundo disolvente, y un cocatalizador, en donde el cocatalizador incluye una segunda porción de al menos un aluminoxano, solo o en combinación con un compuesto iónico y/o ácido Lewis.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla a una temperatura de al menos 50°C a aproximadamente 160°C.

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa de calentamiento (b) se desarrolla a una temperatura de al menos 80°C a aproximadamente 140°C.

4. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte se combina con al menos aproximadamente 5 mmoles de aluminoxano por graos de material de soporte.

5. El proceso de la reivindicación 1 en donde el material de soporte se combina con al menos aproximadamente 7 mmoles de aluminoxano por gramo de material de soporte.

386

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 40,633
FECHA : MAYO 22 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
[redacted]
No. 07-055688- -00000-0000
Fecha: 2007-06-01 16:34:11 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 386

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55800355	22/05/2007	44,941,000.00

***** C O N C E P T O *****

CT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL : $	482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO [illegible]
14438-841-002-5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

[redacted]

No. 07-055688- -00000-0000

Fecha: 2007-08-01 16:34:11 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 386

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION [X] MODELO DE UTILIDAD [ ]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- Descripción de la invención [X]
- Dibujos de ser estos pertinentes [X]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de un.Esquema de Trazado [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica del esquema trazado [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Claudia M Nova C

Firma Responsable

Fecha_____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

388

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, CV

REFERENCIA	**Radicación No.**	**7 55688**
	Solicitud internacional	**PCT/US2005/043421**
	Fecha inicio fase nacional	**01/07/2007**
	Trámite	**11**
	Evento	**378**
	Actuación	**430**
	Oficio No.	**8906**

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 27 JUL. 2007
adpa11