

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 480**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2005** **E 15161381 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2022** **EP 2915824**

54 Título: **Ligandos de metalloceno, compuestos de metalloceno y catalizadores de metalloceno, su síntesis y su uso para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

21.04.2004 US 828814

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2022

73 Titular/es:

**LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH
(100.0%)
Gottlieb-Daimler-Str. 8
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**SCHOTTEK, JOERG;
PACZKOWSKI, NICOLA STEFANIE;
WINTER, ANDREAS y
SELL, THORSTEN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 922 480 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ligandos de metaloceno, compuestos de metaloceno y catalizadores de metaloceno, su síntesis y su uso para la polimerización de olefinas

Antecedentes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a ligandos sustituidos y a un procedimiento para la preparación de dichos ligandos sustituidos, a metalocenos que comprenden dichos ligandos sustituidos y a un procedimiento para la preparación económica de dichos metalocenos en forma isomérica pura, a sistemas catalizadores altamente activos que comprenden dichos metalocenos, que se pueden utilizar ventajosamente en la polimerización de olefinas y a un procedimiento para la preparación económica de dichos sistemas catalizadores, y a un procedimiento que utiliza dichos sistemas catalizadores para la polimerización y copolimerización de olefinas y a polímeros que se preparan mediante el uso de dichos sistemas catalizadores.

Antecedentes de la técnica

Los procedimientos para preparar poliolefinas mediante el uso de sistemas catalizadores solubles y homogéneos que comprenden un componente de metal de transición del tipo metaloceno y un componente cocatalizador del tipo de un aluminóxano, un ácido de Lewis o un compuesto iónico son bien conocidos. En las polimerizaciones que utilizan estos sistemas de catalizadores solubles y homogéneos, se forman pesados depósitos en las paredes del reactor y en el agitador si el polímero se obtiene como sólido. Estos depósitos se forman por aglomeración de las partículas de polímero siempre que el metaloceno y/o el cocatalizador estén presentes en forma disuelta en la suspensión. Los depósitos en los sistemas de reactores alcanzan rápidamente un espesor considerable y tienen una gran resistencia. Impiden el intercambio de calor con el medio de refrigeración y, por lo tanto, tienen que ser retirados regularmente. Estos sistemas de catalizadores homogéneos no se pueden utilizar industrialmente en monómero líquido o en fase gaseosa.

A fin de evitar la formación de depósitos en el reactor, se han propuesto sistemas de catalizadores soportados en los que el metaloceno y/o el compuesto de aluminio que sirve de cocatalizador se fijan en un material de soporte inorgánico. Como ejemplo, el documento EP-A-0 576 970 desvela metalocenos y los correspondientes sistemas de catalizadores soportados. A temperaturas de polimerización industrialmente relevantes en el intervalo de 50 °C y 80 °C, estos sistemas catalizadores soportados dan polímeros, en particular polipropilenos, que tienen puntos de fusión de como máximo 156 °C.

En general, los valores típicos para los sistemas de catalizadores de metaloceno están en la región de 130 a 160 °C. Mientras que los polipropilenos con puntos de fusión más bajos se utilizan para aplicaciones en las que se requiere una mayor transparencia, resistencia al impacto o comportamiento de sellado como propiedades dominantes (por ejemplo, moldeo por inyección de pared delgada, fibra, película), los polipropilenos con puntos de fusión más altos se utilizan para aplicaciones en las que una mayor rigidez es el requisito dominante.

Los metalocenos se pueden utilizar como componentes catalizadores para la polimerización y copolimerización de olefinas, posiblemente en combinación con uno o más cocatalizadores. En particular, los metalocenos que contienen halógenos se utilizan como precursores de catalizadores, que se pueden convertir, por ejemplo, por medio de un aluminóxano, en complejos metalocénicos catiónicos activos para la polimerización (EP-A-129.368).

La producción de metalocenos es bien conocida en sí misma (US 4,752,597 US 5.017.714 EP-A-320.762 EP-A-416,815 EP-A-537,686 EP-A-669,340 H. H. Brintzinger *et al.*; Angew. Chem., 107 (1995), 1255 H. H. Brintzinger *et al.*; J. Organomet. Chem., 232 (1982), 233). Se pueden producir, por ejemplo, al hacer reaccionar compuestos metálicos de ciclopentadienilo con haluros de metales de transición, tales como el titanio, el circonio y el hafnio.

También se sabe que las propiedades básicas de los metalocenos, tales como la actividad de polimerización, la estereoselectividad, la regioselectividad y el peso molecular máximo alcanzable del polímero, se pueden controlar sistemáticamente por medio de patrones de sustitución específicos de la esfera del ligando. Por ejemplo, el peso molecular M_w del polipropileno producido con el uso de dicloruros de dimetilsililbis(2-R-indenil)zirconio se describe con los valores típicos para las ceras de PP de 37.500 g/mol (R = H) a 197.500 g/mol (R = metil) (EP 0 485 822 B1, US 5.243.001).

Con respecto al control de la estereoselectividad, la regioselectividad y el peso molecular del polímero, la sustitución de un ligando de indenilo en la posición 4 también ha resultado eficaz. Por ejemplo, el documento EP 0 576 970 (US 5.770.753) describe comparativamente los metalocenos dicloruro de dimetilsililbis(2-etil-1-indenil)zirconio (peso molecular del polímero de 450.000 g/mol y punto de fusión del polímero de 147 °C como medidas de la estereo y regioselectividad) y dicloruro de dimetilsililbis(2-etil-4-fenil-1-indenil)zirconio (peso molecular del polímero de 1.790.000 g/mol y punto de fusión del polímero de 162 °C).

También se ha descrito el efecto de control de las unidades que hacen de puente entre los ligandos de indenilo. Por

ejemplo, el documento EP 0 284 708 B1 (US 6,117,957) describe un procedimiento para controlar el peso molecular del polímero y el punto de fusión del polímero por medio de la variación del puente ("Se ha descubierto que al cambiar la estructura y la composición del puente se producen cambios en los puntos de fusión y los pesos moleculares de los productos poliméricos") Se obtuvieron resultados similares en los documentos EP 0 336 128 B1 (US 5,679,812) y EP 0 344 887 (US 5.017.714).

Los metallocenos con puentes estándar, tales como el puente de dimetilsililo, que se han descrito en la bibliografía y que en algunos casos ya se están en uso en la industria, generalmente tienen enormes desventajas. Por ejemplo, los metallocenos puenteados de esta manera sólo se pueden aislar en forma racémica pura ("rac") con pérdidas de rendimiento inaceptablemente altas y un alto gasto de subproductos, y la etapa de producción de soporte necesaria para el uso de metallocenos en todos los procedimientos modernos de polimerización para evitar la incrustación se complica aún más por el comportamiento insatisfactorio de solubilidad de estos compuestos.

Sin embargo, para utilizar metallocenos en la polimerización de olefinas, es absolutamente necesaria la preparación de la forma racémica isoméricamente pura, dado que la forma meso correspondiente produce polipropileno ("PP") atáctico no deseado. Por forma racémica isoméricamente pura se entiende una relación rac:meso superior a 5:1, preferentemente de al menos 10:1, más preferente de al menos 15:1 y más preferente de al menos 20:1.

La separación del metalloceno y de los subproductos inorgánicos se suele llevar a cabo por medio de la disolución del metalloceno con disolventes orgánicos, de forma que los subproductos inorgánicos se puedan separar como componentes prácticamente insolubles. El tolueno y el diclorometano se utilizan con especial frecuencia como disolventes para este fin, pero también se utilizan otros disolventes, tales como el tetrahidrofurano, el éter dietílico y los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados. Los subproductos organometálicos se suelen separar en una segunda etapa en la que el producto bruto se disuelve en un disolvente y luego se eliminan los subproductos organometálicos no deseados, por ejemplo, los isómeros, por medio de la cristalización fraccionada o precipitación fraccionada. La desventaja de estos procedimientos es que muchos metallocenos son sólo moderadamente solubles en los disolventes orgánicos comunes y, por tanto, requieren grandes cantidades de disolvente, un gran equipo de filtración y mucho tiempo. Además, a menudo se utilizan grandes cantidades de disolventes que son tóxicos o controvertidos desde el punto de vista medioambiental. Dado que los subproductos inorgánicos se suelen obtener en una distribución muy fina, los tiempos de filtración pueden llegar a ser muy largos, incluso si se añaden coadyuvantes de filtrado y la filtración se realiza a una presión elevada. A fin de poder aislar el metalloceno lo más completamente posible del filtrado, suele ser necesario destilar el disolvente. Esto presenta el problema de la limitada estabilidad de este tipo de soluciones de metalloceno frente a las impurezas, tales como las trazas de humedad, las bases, los compuestos próticos y el estrés térmico. Otro punto es que el gran número de etapas de la reacción hace que sea bastante antieconómica en algunos casos. Este problema se ve agravado por el hecho de que los compuestos formados en las distintas etapas de purificación, algunos de los cuales contienen eductos, no pueden ser aislados, dado que son componentes poco separables en las mezclas.

Aunque los procedimientos para agotar los subproductos inorgánicos y organometálicos se describen en el documento EP 0 780 396 el aprovechamiento económico no es posible en este caso, dado que estas etapas de purificación dan lugar a la pérdida de valiosos eductos y productos finales, y el rendimiento del producto final deseado se reduce en última instancia por estas pérdidas hasta un punto que ya no es aceptable.

Otros ejemplos de metallocenos con puente utilizados como catalizadores en la polimerización de olefinas se describen, por ejemplo, en los documentos US-B-6 184 402, WO-A-03/051943, REVISTA DE QUÍMICA ORGANOMETÁLICA, 562(2), 229-253, CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1998, XP002342262, US-A-5 532 396, US-A-5 945 367 o EP-A-0 320 762.

Por lo tanto, el objeto de la invención es eliminar las desventajas del estado de la técnica y poner a disposición compuestos que sean más solubles y tengan el mismo perfil de propiedades catalíticas o uno mejorado y/o poner a disposición una síntesis directa, que produzca el isómero deseado con el uso de efectos sinérgicos sorprendentes de conceptos de puentes alternativos, patrones de sustitución de ligandos adecuados y sustituyentes de ligandos, y al mismo tiempo sea capaz de prescindir del gran número de pasos de reacción y, además, producir una ventaja económica decisiva.

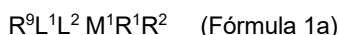
El objeto de la presente invención se logra por medio de metallocenos más altamente solubles y/o por medio de un procedimiento para producir metallocenos isoméricamente puros sobre la base de metallocenos especialmente puenteados y sustituidos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar catalizadores de metalloceno soportados que utilicen dichos metallocenos sustituidos y puenteados y proporcionar un procedimiento ecológico y económico para preparar poliolefinas en condiciones de polimerización industrialmente relevantes mediante el uso de los sistemas catalizadores de esta invención.

Hemos encontrado que este objeto se logra por medio de un sistema de catalizador soportado que comprende al menos un metalloceno sustituido y específicamente puenteado, al menos un cocatalizador, al menos un soporte y, si se desea, al menos un compuesto metálico y además un componente aditivo. De acuerdo con la presente invención,

el sistema catalizador se prepara al mezclar al menos un metaloceno sustituido y específicamente puenteado, al menos un cocatalizador, al menos un soporte y, si se desea, al menos un compuesto metálico y otro componente aditivo.

5 Como componente metalocénico sustituido y específicamente puenteado del sistema catalizador de la presente invención, se utiliza al menos un compuesto de la fórmula 1a siguiente,

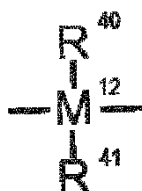


en la que L^1 y L^2 son ligandos idénticos o diferentes y son cada uno un radical hidrocarbonado mononuclear o polinuclear sustituido seleccionado del grupo que consiste en indenilo sustituido, azulenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo y oxapentalenilo, que forman una estructura de sándwich con el átomo M^1 entre ellos,

10 R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en 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 arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno o un grupo NR_2^{32} , en el que R^{32} es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, o R^1 y R^2 forman uno o más sistemas de anillos,

El M^1 es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos,

R^9 es un puente entre los ligandos L^1 y L^2 que tiene la estructura



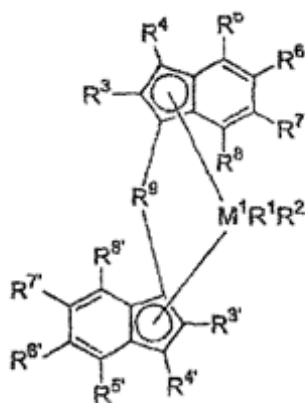
20 en la que si R^{40} y R^{41} son idénticos, R^{40} y R^{41} se seleccionan del grupo formado por propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo o ciclohexilo,

y si R^{40} y R^{41} son diferentes, R^{40} se selecciona del grupo que consiste en butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo y R^{41} se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo,

25 M^{12} se selecciona del grupo formado por el silicio y el germanio, y

en la que la mezcla de isómeros racémicos y meso, tal como se aísla de la mezcla de reacción, sin ninguna separación posterior de los isómeros racémicos o pseudoracémicos de los isómeros meso o pseudomeso, tiene una proporción en peso de isómeros racémicos a meso superior a 5:1.

30 Más preferentemente, como componente metalocénico sustituido y específicamente puenteado del sistema catalizador de la presente invención, se utiliza al menos un compuesto de la fórmula 1b siguiente



(Fórmula 1b)

en la que los sustituyentes e índices tienen los siguientes significados:

M¹ es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos,

R¹ y R² 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 NR₂³², en el que R³² 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 R¹ y R² pueden formar juntos uno o más sistemas de anillos,

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición de que R³ y R^{3'} no sean hidrógeno. Los grupos pueden contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y/o dos radicales adyacentes R⁵, R⁶ o R^{5'}, R^{6'}, o R⁶, R⁷ o R^{6'}, R^{7'}, o R⁷, R⁸ o R^{7'}, R^{8'} en cada caso pueden formar un sistema de anillos de hidrocarburos, y la unidad de puente R⁹ tiene el significado establecido anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

El 4,6,6,7-tetrahidroindenilo y el (a) heteroátomo(s) que contiene(n) análogos del indenilo correspondientes a los compuestos 1b son igualmente importantes.

En la fórmula 1b es preferente que M¹ sea circonio o hafnio,

R¹ y R² son idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno, o bien R¹ y R² pueden formar juntos uno o más sistemas de anillos,

R³ y R^{3'}, son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede estar halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo de 2 a unos 10 átomos de carbono,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 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 alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a unos 10 átomos de carbono o un grupo arilo de entre 6 y aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y/o los dos radicales adyacentes R⁵, R⁶ y R^{5'}, R^{6'} puede formar un sistema de anillos de hidrocarburos,

El 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y el (a) heteroátomo(s) que contiene(n) análogos del indenilo correspondientes a los compuestos 1b son igualmente importantes.

En la fórmula 1b es preferente muy especialmente que M¹ sea circonio,

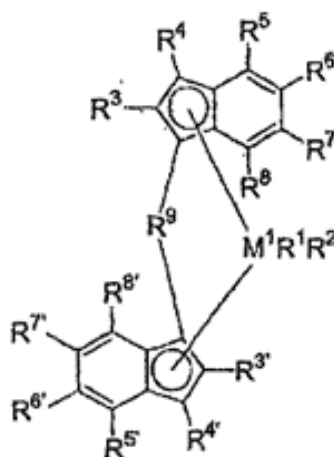
R¹ y R² son idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato,

R³ y R^{3'}, son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede estar halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo de 2 a unos 10 átomos de carbono,

R⁴ y también R^{4'} son hidrógeno,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 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 de 1 a unos 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a unos 10 átomos de carbono y/o los dos radicales adyacentes R⁵, R⁶ y R^{5'}, R^{6'} respectivamente pueden formar juntos un sistema de anillos,

Lo más preferente para la producción de polipropilenos con altos puntos de fusión para aplicaciones, en la que se requiere una alta rigidez, como el componente de metaloceno sustituido y específicamente puenteado del sistema catalizador de la presente invención, se utiliza al menos un compuesto de la fórmula 1c a continuación



(Fórmula 1c)

en la que los sustituyentes e índices tienen los siguientes significados:

M¹ es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos,

R¹ y R² 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 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de entre 2 y 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno o un grupo NR₂³², en el que R³² es un grupo alquilo de entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo arilo de entre 6 y 10 átomos de carbono, y R¹ y R² pueden formar uno o más sistemas de anillos,

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo 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 o arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición de que R³ y R^{3'} no sean hidrógeno y que R⁵ y R^{5'} sean idénticos o diferentes y sean cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Los grupos pueden contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Clor Br, y la unidad de puente R⁹ tiene el significado expuesto anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

El 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y el (a) heteroátomo(s) que contiene(n) análogos del indenilo correspondientes a los compuestos 1c son igualmente importantes.

En la fórmula 1c es preferente que M¹ sea circonio o hafnio,

R¹ y R² son idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a unos 10 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, y R¹ y R² pueden formar uno o más sistemas de anillos, R³ y R^{3'} son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo lineal, cíclico o ramificado que puede estar halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono o un grupo alquenilo de 2 a unos 10 átomos de carbono,

R⁴, R⁶, R⁷, R⁸ 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 de 1 a unos 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un grupo arilo sustituido de 6 a unos 40 átomos de carbono

El 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y el (a) heteroátomo(s) que contiene(n) análogos del indenilo correspondientes a los compuestos 1c son igualmente importantes.

En la fórmula 1c es preferente muy especialmente que M¹ sea circonio,

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

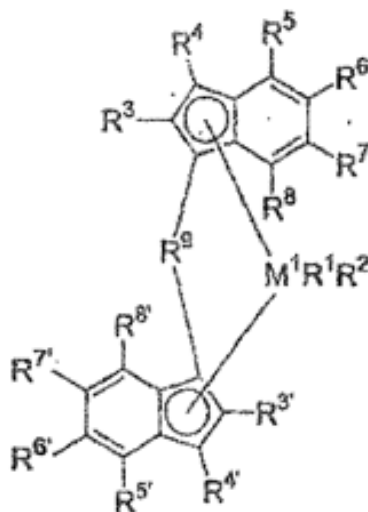
R³ y R^{3'} son idénticos o diferentes y cada uno es un metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo lineal, cíclico o ramificado,

R⁴ y también R^{4'} son hidrógeno,

R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a unos 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br,

R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y son naftilo, para-(C₁-C₁₀-alquilo)fenilo, para-(C₁-C₁₀-fluoroalquilo)fenilo, meta-(C₁-C₁₀-alquilo)fenilo, meta-(C₁-C₁₀-afquilo)fenilo. meta, meta'-(C₁-G₁₀-alquilo)₂fenilo o meta, meta-(C₁-C₁₀-fluoroalquilo)₂fenilo.

Lo más preferente para la producción de copolímeros aleatorios de alto peso molecular o caucho copolímero, para la producción de copolímeros de impacto que comprenden copolímeros de alto peso molecular o para la producción de polipropilenos con puntos de fusión superiores a 155 °C para aplicaciones, en la que se requiere una alta rigidez, como el componente de metaloceno sustituido y específicamente puenteado del sistema catalizador de la presente invención se utiliza al menos un compuesto de la fórmula 1d a continuación,



(Fórmula 1d)

en la que los sustituyentes e índices tienen los siguientes significados:

M¹ es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos,

R¹ y R² 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 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno o un grupo NR₂³², en el que R³² 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 R¹ y R² pueden formar juntos uno o más sistemas de anillos,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a unos 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a unos 20 átomos de carbono un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición de que R⁵ y R^{5'} sean idénticos o diferentes y sean cada uno un grupo arilo sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburos pueden contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br,

R³ es un grupo hidrocarburo, no cíclico ni ramificado en la posición α, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a unos 20 átomos de carbono, un grupo alquilo sustituido por arilo de 7 a unos 40 átomos de carbono, o un grupo alqueno sustituido por arilo de 8 a unos 40 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburos pueden contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br,

R^{3'} es un grupo cíclico o ramificado en posición α, por ejemplo un grupo alquilo de 3 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo alqueno de 3 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono aproximadamente, un grupo alquilarilo de 7 a 40 átomos de carbono aproximadamente o un grupo arilalqueno de 8 a 40 átomos de carbono aproximadamente. Los grupos pueden contener uno o más átomos hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y la unidad de puente R⁹ tiene el significado mencionado

anteriormente con respecto a la fórmula 1a.

El 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y el (a) heteroátomo(s) que contiene(n) análogos del indenilo correspondientes a los compuestos 1d son igualmente importantes.

En la fórmula 1d es preferente que M¹ sea circonio o hafnio,

- 5 R¹ y R² son idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a aproximadamente unos 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente unos 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente unos 10 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, y R¹ y R² pueden formar uno o más sistemas de anillos, R³ es un grupo alquilo lineal de 1 a aproximadamente unos 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 2 a aproximadamente unos 10 átomos de carbono, que puede estar halogenado,
- 10 R^{3'} es un grupo alquilo cíclico o ramificado en posición α de 3 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 3 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸ 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 de 1 a aproximadamente unos 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S-, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br,
- 15 R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo arilo sustituido de 6 a aproximadamente unos 40 átomos de carbono, como para-(C₁-C₁₀-alquilo)fenilo, meta-(C₁-C₁₀-alquilo)fenilo, meta, meta-(C₁-C₁₀-alquilo)₂fenilo.

- 20 El 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y el (a) heteroátomo(s) que contiene(n) análogos del indenilo correspondientes a los compuestos 1d son igualmente importantes.

En la fórmula 1d, es preferente muy especialmente que M¹ sea circonio,

- R¹ y R² son idénticos y son metilo, cloro o fenolato,
 R³ 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-metil-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopento-2-enilo, ciclopento-3-enilo, ciclohex-2-enilo, ciclohex-3-enilo o para-metil-ciclohexilo,
- 25 R⁴ y también R^{4'} son hidrógeno, y
 R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a unos 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más átomos de hetero como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.
- 30 R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y son p-isopropil-fenilo, p-tert.-butil-fenilo, p-s-butil-fenilo, p-ciclohexil-fenilo, p-trimetilsilil-fenilo, p-adamantil-fenilo,
 p-tris(trifluorometil)metilfenilo,
 m,m'-dimetil-fenilo,

- 35 Ejemplos no limitantes para los compuestos de metaloceno particularmente preferentes de la presente invención son los siguientes compuestos de fórmulas 1a - 1 en los que los compuestos que comprenden ciclopentadienilo o tetrahidroindenilo sustituido no forman parte de la presente invención:

- Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-isopropil-fenil)indenil) (2-metil-4-(p-isopropil-fenil)indenil).
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2,7-dimetil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil),
 40 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2,6-dimetil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-butil-fenil)indenil),
 Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-ciclohexil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-ciclohexil-fenil)-zirconio.
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-trimetilsilil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-trimetilsilil-fenil)indenil),
 45 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-adamantil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-adamantil-fenil)indenil),
 A-(2-isopropil-4-(p-tris(trifluoro-metil)metil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-tris(trifluoro-metil)metil-fenil)indenil)-cloruro de circonio,
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-fenil-indenil)(2-metil-4-(p-tert. butil-fenil)-zirconio;
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-fenil-indenil)-,
 50 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2,7-dimetil-4-fenil-indenil)-,
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-fenil-indenil)-,
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2,6-dimetil-4-fenil-indenil)-,
 A-(2-isopropil-4-fenil-indenil)(2,7-dimetil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)-dicloruro de circonio,
 A-(2-isopropil-4-fenil-indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)-zirconio-dicloruro.
 55 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-6-metil-4-fenil-indenil)(2,6-dimetil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(4-naftil)-indenil)-,
 A-(2-isopropil-4-(4-naftil)-indenil)indenil)(2-metil-4-(p-tert. butil-fenil)indenil)-dicloruro de circonio,
 Cloruro de circonio A-bis(4-naftil-indenil),

	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-benzo-indenilo)
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-iridenilo),
	A-bis(2-metilo-4-(1-naftilo)-indenilo)dicloruro de circonio,
5	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(2-naftil)-indenilo)
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-fenil-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-t-butil-indenilo),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-isopropil-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-etil-indenilo),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-acerasta-indenil).
10	Cloruro de circonio A-bis(2,4-dimetil-indenilo),
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-indenil) ,
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-etil-indenilo).
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-fenil-indenil),
15	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4,5-diisopropil-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2,4,6-trimetil-indenilo),
	Cloruro de circonio A-bis(2,5,6-trimetil-indenilo),
	Cloruro de circonio A-bis(2,4,7-trimetil-indenilo),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-5-isobutil-indenil),
20	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-5-t-butil-indenilo),
	A-bis(2-metil-4-(tert-butil-fenil)-indenil)zirconio-diclorido,
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4-etil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil).
25	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4-etil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil),
30	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil),
	A-bis(2-metil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil.
	A-bis(2-metil-4-(4-metil-fenil-indenil)zirconio-dimetil,
	A-bis(2-metil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil,
	A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil,
35	A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio-dimetil,
	A-bis(2-etil-4-(4-terc-butil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil,
	A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil,
	A-bis(2-etil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil,
	A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil
40	A-bis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconio-dimetil.
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(terc-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4-etil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil),
45	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4-metoxi-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de hafnio A-bis(2-isopropil -4-(4'-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de titanio A-bis(2-isopropil -4-(4'-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-n-propil-fenil)-indenil),
50	Cloruro de A-bis(2-isopropil -4-(4'-n-butil-fenil)-indenil) zirconio,
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-hexil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-fenil)-indenil),
55	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-metil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-etil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-n-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-hexil-fenil)-indenil),
60	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil -4-(4'-pentil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metilo-4-(4'-butil-fenil)-indenil),
65	Cloruro de bis(2-metil-4-(4'-butil-fenil)indanilo) hafnio,
	Dicloruro de titanio A-bis(2-metil-4-(4' -butil-fenil)-indenil),

	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil)
5	Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil)
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-fenil-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-metil-fenil)-indenil),
	Dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-etil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil),
10	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil).
	A-bis(2-etil-4-(4'-pentil-fenil)-indenil)zirconio-dicloruro,
	A-bis(2-etil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil)dicloruro de circonio,
	Cloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil).
15	Cloruro de circonio A-bis(2-acil-4-(4'-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-fenil-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-etil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil),
20	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil)
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-tert.-butil-fenil)-indenil).
25	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-fenil-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-etil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil).
30	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-n-butil-4-(4'-butil-fenil)-indenil),
35	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-fenil-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-etil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil),
40	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil),
	Dicloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-butil-fenil)-indenil),
45	A-bis(2-metil-4-(4'-tert.-fenil)-indenil)zirconio-bis (dimetilamina),
	A-bis(2-etil-4-(4'-butil-fenil)-indenil)zirconio-dibenil,
	A-bis(2-metil-4-(4'-butil-fenil)-indenil)zirconio-dimetil,
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil),
50	Cloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-etil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil),
55	Cloruro de circonio A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-6-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil).
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil),
60	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-s-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-s-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil)-zirconio,
	Cloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil),
65	Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil),
	Cloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentil-fenil)-indenil),

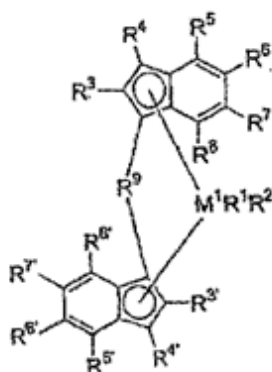
- Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil),
 5 Cloruro de circonio A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil),
 Cloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-indenil)-zirconio,
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-indenil),
 10 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2,5-dimetil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil),
 15 Cloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metilfenil)-zirconio),
 Cloruro de circonio A-(2,5-dimetil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metilfenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metilfenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metilfenil)-indenil),
 Cloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-etil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil)-zirconio,
 20 Cloruro de circonio A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-n-butil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metilindenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(2-metilindenil),
 A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metilindehilo)zirconioide,
 25 Cloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metilindenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,
 30 Cloruro de A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-N-fenil-5-azapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2,5-dimetil-N-fenil-6-azapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(indenil)zirconio,
 35 Cloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(indenil)zirconio,
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 40 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 45 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-5-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil),
 50 Cloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo),
 55 Cloruro de circonio A-(2-metil-5-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo),
 Cloruro de circonio A-(2-metil-6-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil),
 Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-azapentaleno),
 Cloruro de circonio A-bis(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno),
 Cloruro de circonio A-bis(2-metil-4-tiapentaleno).
- 60 A es Dipropilsilanodiilo, Dibutilsilanodiilo, Dipentilsilanodiilo, Dihexilsilanodiilo, Diheplysilanodiilo, Dioctilsilanodiilo,
 Dinonilsilanodiilo, Didecilsilanodiilo, Didecilsilanodiilo, Didecilsilanodiilo, Dipropilgermanodiilo, Dibutilgermanodiilo,
 Dipentilgermanodiilo, Dihexilgermanodiilo, Diheptilgermanodiilo, Dioctilgermanodiilo, Dinonilgermanodiilo,
 Didecilgermanodiilo, Diundecilgermanodiilo o Didodecilgermanodiilo, Hexil(metil)germanodiilo, Butil(metil)silanodiilo,
 butil(etil)silanodiilo, butil(propil)silanodiilo, pentilo(metil)silanodiilo, pentilo(etil)silanodiilo, pentilo(propil)silanodiilo,
 65 hexil(metil)silanodiilo, hexil(etil)silanodiilo o hexil(propil)silanodiilo, de forma que la lista de elementos puente A se debe

entender de forma que la denominación de los sustituyentes en el átomo puente incluya también todos los isómeros estructurales como si se nombraran explícitamente. Por ejemplo, el dibutiilsilanodiilo incluye simultáneamente el di(n-butii)silanodiilo, el di(sec-butil)silanodiilo, el di(tert-butil)silanodiilo o las mezclas de estos isómeros estructurales. Del mismo modo, la denominación de dipentilo-silanodiilo también incluye, por ejemplo, di(ciclopentilo)silanodiilo o la denominación de hexil(metil)silanodiilo también incluye, por ejemplo, ciclohexil(metil)silanodiilo.

Las unidades A particularmente preferentes de los compuestos de metaloceno de las fórmulas 1a - 1d son Di-n-propilsilanodiilo, Di-n-butilsilanodiilo, Di-n-pentilsilanodiilo, Di(ciclopentilo)silanodiilo, Di-n-hexilsilanodiilo, Ciclohexilo(metilo)silanodiilo, (n-butil)(metilo)silanodiilo y (n-hexil)(metilo)silanodiilo.

La presente invención también incluye un procedimiento para producir los compuestos de metales de transición de la invención.

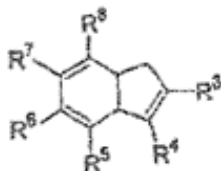
Un objeto de la invención es, de este modo, un procedimiento para producir compuestos de las fórmulas 1a - 1d



(Fórmula 1b - 1d)

en el que las variables L, R y M¹ tienen el significado especificado anteriormente, que incluye las realizaciones preferentes, que comprende las etapas de:

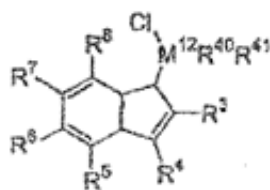
a) Desprotonación del compuesto de fórmula 2:



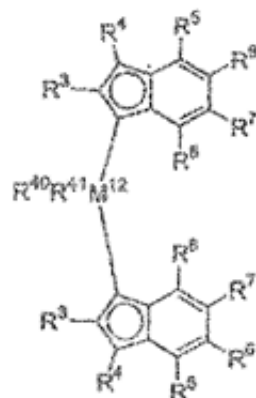
(Fórmula 2)

con una base, en la que R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ tienen el significado especificado anteriormente.

b) Si R⁹ tiene el significado de M¹²R⁴⁰R⁴¹, en la que M¹², R⁴⁰ y R⁴¹ tienen los significados especificados anteriormente, entonces la producción adicional procede por la reacción del compuesto desprotonado de la etapa (a) con R⁴⁰R⁴¹M¹²X₂ para formar el compuesto de fórmula 3 o fórmula 4, lo que depende de las proporciones cuantitativas utilizadas, en las que R⁴⁰, R⁴¹ y M¹² tienen los significados especificados anteriormente, y X puede ser el mismo o diferente y significa un átomo de halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, u otro grupo saliente, preferentemente triflato, tosilato o mesilato.

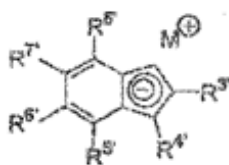


(Fórmula 3)



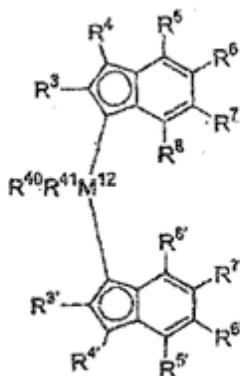
(Fórmula 4)

c) En la producción de clorosilanos indenos o clorogermanos indenos de fórmula 3, éstos se hacen reaccionar con un compuesto de metal-indeno de fórmula 5



(Fórmula 5)

- 5 en el que M representa Li, Na o K, y R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} tienen los significados especificados anteriormente, para obtener el compuesto de fórmula 6



(Fórmula 6)

d) Reacción del compuesto de fórmula 4 o 6 con una base y adición de M¹Cl₄. en la que M¹ representa circonio, titanio o hafnio, para formar el compuesto de fórmulas 1a - 1d.

- 10 En la etapa (a), el compuesto de fórmula 2, por ejemplo, 2-metil-7-(4'-*terc*-butilfenil)indeno en un disolvente inerte, que consiste en uno o más hidrocarburos aromáticos o alifáticos y/o uno o más disolventes polares y apróticos, se desprotonan con una base fuerte, por ejemplo, *n*-butilitio. La desprotonación se lleva a cabo a temperaturas de -70 °C a 80 °C, y preferentemente de 0 °C a 80 °C. La sal metálica resultante se hace reaccionar directamente, sin más aislamiento, en la etapa b) con un compuesto de silicio o de germanio que contenga dos grupos salientes. La
- 15 producción preferente del compuesto de fórmula 3 o del compuesto de fórmula 4 se puede lograr por medio del ajuste de las proporciones cuantitativas. Los compuestos de fórmula 3 se hacen reaccionar en la etapa (c) con un compuesto de metal-indenilo de fórmula 5. En la siguiente etapa (d), los bis(indenil)silanos de fórmula 4 o 6 se desprotonan doblemente con una base fuerte, tal como el *n*-butilitio, en un disolvente inerte, que consiste en uno o más hidrocarburos aromáticos o alifáticos y/o uno o más disolventes polares y apróticos, y la sal de bislitio formada de este
- 20 modo se hace reaccionar, sin aislamiento, directamente con una fuente de Ti, Zr o Hf para obtener el compuesto de fórmula 1a - 1d. La desprotonación se lleva a cabo a temperaturas de -70 °C a 80 °C, y preferentemente de 0 °C a 80

°C. Dependiendo de la naturaleza del puente R^9 y del puente $R^{40}R^{41}M^{12}$ respectivamente, los metallocenos se aíslan de la mezcla de reacción con proporciones rac:meso o pseudo-rac:meso superiores a 5:1, preferentemente de al menos 10:1, más preferentemente de al menos 15:1 y más preferentemente de al menos 20:1, sin ninguna otra etapa de separación rac:meso.

- 5 Es decir, una característica significativa de la invención es que el procedimiento descrito en el presente documento proporciona una composición que tiene una mezcla de isómeros de los compuestos especificados en el presente documento que tiene una relación de peso racémica o pseudoracémica a meso o pseudomeso de más de 5:1 (es decir, el isómero meso o pseudomeso es menos del 16% de la mezcla) como se sintetiza. Los términos "como se sintetizó" o "como se preparó", como se utilizan en la presente memoria, se refieren al material como se aisló de la
- 10 mezcla de reacción sin ninguna separación posterior de los isómeros racémicos o pseudoracémicos de los isómeros meso o pseudomeso. Esta característica proporciona una ventaja significativa al obviar la necesidad de una separación larga y costosa de los isómeros rac y meso para obtener un catalizador adecuado

En los siguientes diagramas 1 y 2, las etapas individuales del procedimiento de la invención para producir compuestos de metales de transición de las fórmulas 1a - 1d se muestran una vez más para el ejemplo de una realización preferente

Diagrama 1

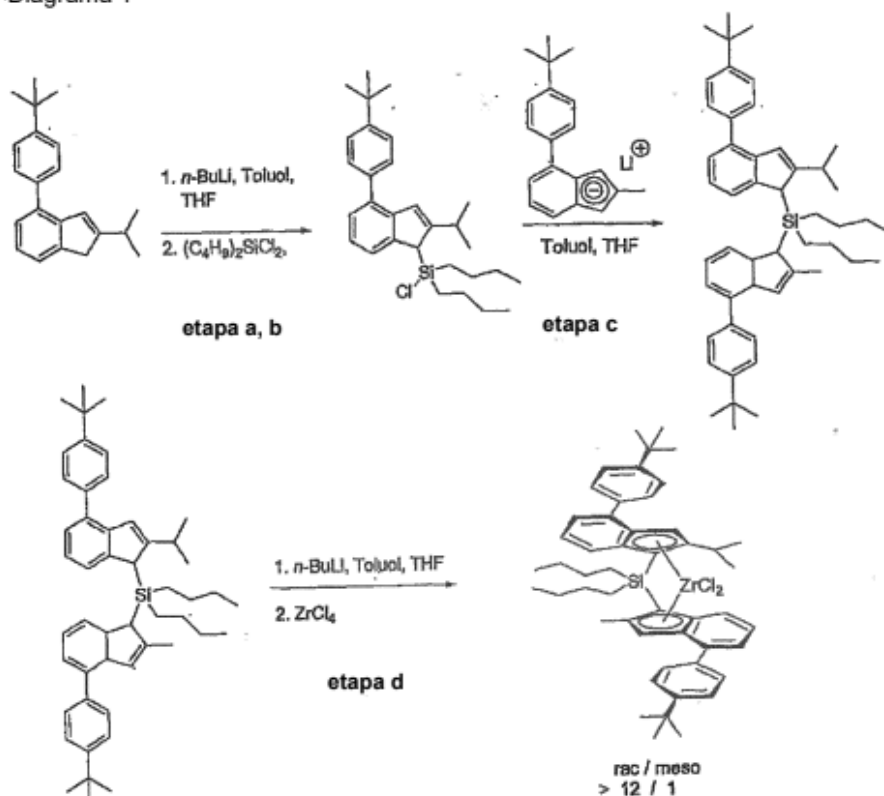
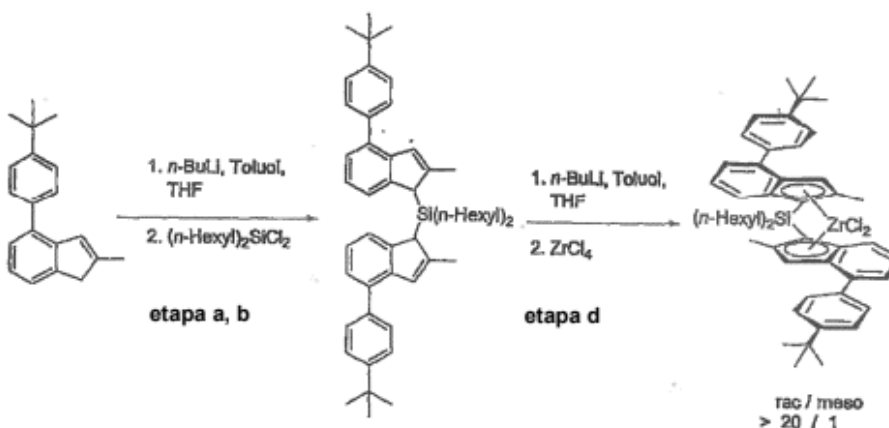


Diagrama 2



Además, la presente invención se refiere a un sistema catalizador que comprende al menos un compuesto de las

fórmulas 1a - 1d y al menos un cocatalizador.

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

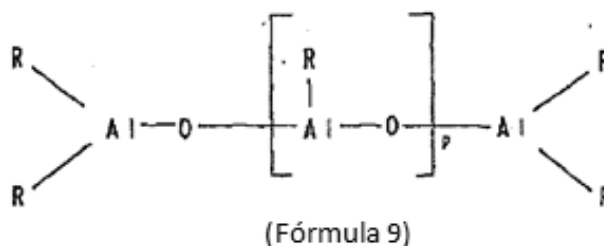
- 5 7. Como aluminoxano, es preferente utilizar un compuesto de la fórmula



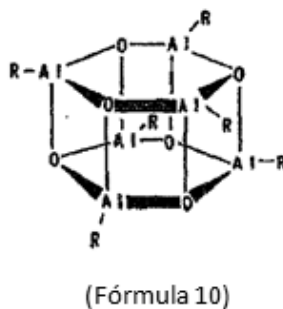
Los aluminoxanos pueden ser, por ejemplo, cíclicos como en la fórmula 8



o lineales como en la fórmula 9



- 10 o del tipo racimo como en la fórmula 10, como se describe en la bibliografía reciente, cf JACS 117 (1995), 6465-74, Organometálicos 13 (1994), 2957-2969



- 15 Los radicales R en las fórmulas (7), (8), (9) y (10) pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un grupo C_1-C^{20} como un grupo alquilo de 1 a unos 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a unos 18 átomos de carbono, bencilo o hidrógeno y p Es un número entero de 2 a 50, preferentemente de 10 a 35.

Preferentemente, los radicales R son idénticos y son metilo, isobutilo, n-butilo, fenilo o bencilo, particularmente preferente el metilo.

- 20 Si los radicales R son diferentes, son preferentemente metilo e hidrógeno, metilo e isobutilo o metilo y n-butilo, en los que están presentes preferentemente el hidrógeno, el isobutilo o el n-butilo en una proporción del 0,01 al 40% (número de radicales R).

- 25 El aluminoxano se puede preparar de varias maneras por procedimientos conocidos. Uno de los procedimientos comprende la reacción de un compuesto de aluminio-hidrocarburo y/o un compuesto de hidridoaluminio-hidrocarburo con agua, que puede ser gaseosa, sólida, líquida o ligada como agua de cristalización, en un disolvente inerte tal como el tolueno. A fin de preparar un aluminoxano con diferentes grupos alquílicos R, se hacen reaccionar con agua dos trialuminios diferentes ($AlR_3 + AlR_3$) correspondientes a la composición y reactividad deseadas, cf. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 y EP-A-0 302 424.

Independientemente del procedimiento de preparación, todas las soluciones de aluminóxano tienen en común un contenido variable de compuesto inicial de aluminio sin reaccionar que está presente en forma libre o como aducto.

Además, en lugar de los compuestos de aluminóxano de las fórmulas 7,8, 9 o 10, también es posible utilizar aluminóxanos modificados en los que los radicales de hidrocarburo o los átomos de hidrógeno han sido parcialmente sustituidos por radicales alcoxí, ariloxi, siloxi o amida.

Las cantidades de aluminóxano y metaloceno utilizadas en la preparación del sistema catalizador soportado pueden variar dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, se ha encontrado que es ventajoso utilizar el compuesto de metaloceno de las fórmulas 1a - 1d y los compuestos de aluminóxano en cantidades tales que la relación atómica del aluminio de los compuestos de aluminóxano con el metal de transición del compuesto de metaloceno esté en el intervalo de 10:1 a 1000:1, preferentemente de 20:1 a 500:1 y en particular en el intervalo de 30:1 a 400:1. En el caso del metilaluminóxano, es preferente el uso de soluciones de tolueno de fuerza $\geq 30\%$, pero también es posible el uso de soluciones de fuerza 10%.

Como ácido de Lewis, es preferente el uso de compuestos de la fórmula 11



en la que M^2 es un elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular B, Al o Ga, preferentemente B o Al,

X^1 , X^2 y X^3 son iguales o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, un alquilalquilo, un arilalquilo, un haloalquilo o un haloarilo, cada uno de los cuales tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo, o flúor, cloro, bromo o yodo. Los ejemplos preferentes para X^1 , X^2 y X^3 son el metilo, el propilo, el isopropilo, el isobutilo o el trifluorometilo, grupos insaturados como el arilo o el haloarilo, tales como el fenilo, el toliilo, los grupos bencílicos, el p-fluorofenilo, el 3,5-difluorofenilo, el pentaclorofenilo, el pentafluorofenilo, el 3,4,5-trifluorofenilo y el 3,5-di(trifluorometil)fenilo,

Los ácidos de Lewis preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, trilobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetilfenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da especial preferencia al tris(pentafluorofenil)borano.

Como cocatalizadores iónicos, se da preferencia a la utilización de compuestos que contengan un anión no coordinador tal como el tetrakis(pentafluorofenil)borato, el tetrafenilborato, el SbF_6^- , el $CF_3SO_3^-$ o el ClO_4^- . Los contraiones adecuados son el ácido de Lewis o el catión del ácido de Brønstedt.

Como ácidos de Brønsted, se da especial preferencia a los derivados protonados de la amina o la anilina, tales como el metilamonio, el anilinio, el dimetilamonio, el dietilamonio, el N-metilammonio difenilamonio, N,N-dimetilanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio,

Los cationes ácidos de Lewis adecuados son cationes de la fórmula 12



en la que 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 por separado, tales como C_1 - C_{28} -alquilo, C_6 - C_{15} -arilo, alquilalquilo, haloalquilo, haloarilo, cada uno de los cuales tiene de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo y de 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo, grupos cicloalquilo de 3 a 10 átomos de carbono aproximadamente, que pueden llevar a su vez grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente como sustituyentes, halógeno, grupos alcoxí de 1 a 28 átomos de carbono, grupos ariloxi de 6 a 15 átomos de carbono, grupos sililo o mercaptilo.

a es un número entero de 1 a 6,

z es un número entero de 0 a 5 y

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

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

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

- 5 trietilamoniotetra(fenil)borato,
borato de tetra(fenilo) de tributilamonio,
trimetilamoniotetra(tolil)borato,
borato de tetra(tolilo) de tributilamonio,
borato de tributifamonio (pentafluorofenilo),
aluminato de tetra(pentafluorofenilo) de tributilamonio,
tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato,
borato de tributilamonio (trifluorometilfenilo),
borato de tetra(4-fluorofenilo) de tributilamonio,
10 N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilbenzilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato
N,N-dimetilaniliniotetra(fenil)borato,
N,N-dietilaniliniumtetra(fenil)borato,
N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
15 N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,
di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
borato de di(ciclohexilo)amoniotetrakis(pentafluorofenilo),
borato de trifenilfosfonio y tetrakis(fenilo),
tdetilfosfoniumtetrakis(fenil)borato,
20 difenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
borato de trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenilo),
trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,
25 trifenilcarbeniumtetrakis(fenil)aluminato,
borato de ferrocenio-tetrakis(pentafluorofenilo) y/o
ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

Se da preferencia al borato de trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenilo), al borato de N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenilo) o al borato de N,N-dimetilbenzilamoniotetrakis(pentafluorofenilo).

- 30 También es posible utilizar mezclas de todos los compuestos formadores de cationes mencionados arriba y abajo. Las mezclas preferentes comprenden aluminóxanos y un compuesto iónico, y/o un ácido de Lewis.

Otros componentes útiles de los cocatalizadores son igualmente compuestos de borano o carborano como

- 35 7,8-dicarbaundecaborano(13),
undecahidrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborano,
dodecahidrido-1-fenil-1,3-dicarbanonaborano,
tri(butil)amonio undecahidrido-8-etil-7,9-dicarbaundecaborato,
4-carbonaborano(14),
bis(tri(butil)amonio)nonaborato,
bis(tri(butil)amonio)undecaborato,
40 bis(tri(butil)amonio)dodecaborato,
decaclorodecaborato de bis(tri(butil)amonio),
tri(butil)amonio-1-carbadecaborato,
tri(butil)amonio-1-carbadodecaborato,
tri(butil)amonio-1-trimetilsilil-1-carbadecaborato,
45 tri(butil)amonio bis(nonahidrido-1, 3-dicarbanonaborato)cobalto(III).
tri(butil)amonio bis(undecahidrido-7,8-dicarbaundecaborato)ferrato(III).

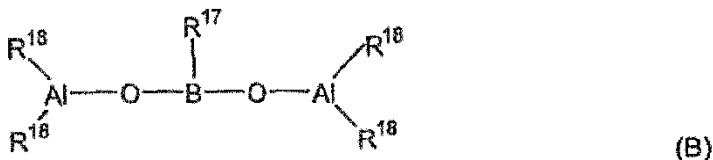
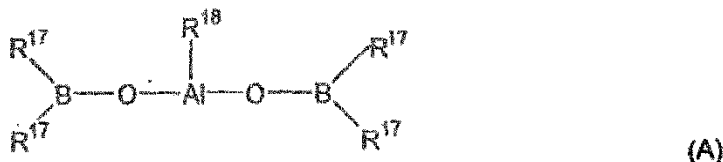
La cantidad de ácidos de Lewis o de compuestos iónicos con cationes de ácidos de Lewis o de Brønsted es preferentemente de 0,1 a 20 equivalentes, preferentemente de 1 a 10 equivalentes, en base al compuesto de metaloceno de las fórmulas 1a - 1d.

- 50 Combinaciones de al menos una base Lewis con compuestos bimetalicos del tipo $R_j^{17}M^3(-O-M^3R_j)_{18}$ o $R_j^{18}M^3(-O-M^3R_j^{17})_v$ (fórmula 13), como se describe en la solicitud de patente WO 99/40,129 son igualmente importantes como sistemas cocatalizadores.

- A este respecto, R^{17} y R^{18} son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo que contiene carbono C_1-C_{40} , especialmente un grupo alquilo de 1 a unos 20 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a unos 20 átomos de carbono, alcoxi de 1 a unos 10 átomos de carbono arilo de 6 a unos 20 átomos de carbono, haloarilo de 6 a unos 20 átomos de carbono, ariloxi de 6 a unos 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a unos 40 átomos de carbono, haloarilalquilo de 7 a unos 40 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a unos 40 átomos de carbono o haloalquilarilo de 7 a unos 40 átomos de carbono. R^{17} también puede ser un grupo $-OSiR^{51}_3$, en el que los grupos R^{51} son iguales o diferentes y tienen el mismo significado que R^{17} ,
- 55

M^3 es igual o diferente y representa un elemento del grupo principal III de la tabla periódica de los elementos, i, j y v representan cada uno un número entero 0, 1 o 2, e $i + j + v$ no es igual a 0.

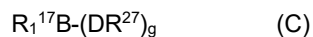
Los sistemas de cocatalizadores preferentes son los compuestos de las fórmulas (A) y (B)



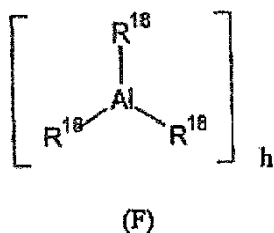
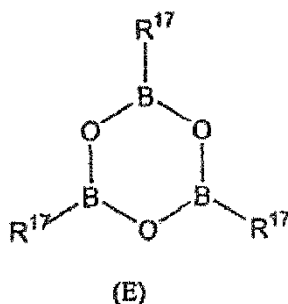
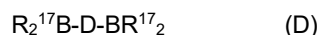
5

en las que R^{17} y R^{18} tienen el mismo significado que el especificado anteriormente.

Además, los compuestos que generalmente se deben considerar preferentes son los formados por la reacción de al menos un compuesto de las fórmulas (C) y/o (D) y/o (E) con al menos un compuesto de la fórmula (F).



10



en el que

15 R^{27} puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo que contenga carbono C_1-C_{40} sin boro, tal como un alquilo de 1 a unos 20 átomos de carbono, un arilo de 6 a unos 20 átomos de carbono, un arilalquilo de 7 a unos 40 átomos de carbono y un alquilarilo de 7 a unos 40 átomos de carbono, y en el que R^{17} , R^{18} tienen el mismo significado que el especificado anteriormente,

20 D es un elemento del grupo principal VI de la tabla periódica de los elementos o un grupo NR^{81} , en el que R^{81} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} , tal como un alquilo de 1 a unos 20 átomos de carbono o un arilo de 6 a unos 20 átomos de carbono,

f es un número entero de 0 a 3,

g es un número entero de 0 a 3, y

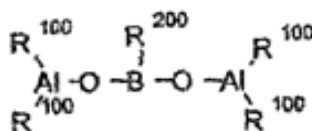
h es un número entero del 1 al 10.

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

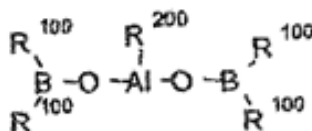
Los compuestos organometálicos de fórmula 14 son preferentemente ácidos de Lewis neutros, en los que M⁴ representa litio, magnesio y/o aluminio, especialmente aluminio. Ejemplos de compuestos organometálicos preferidos de fórmula 14 son el trimetilaluminio, el trietilaluminio, el triisopropilaluminio, el trihexilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el tri-n-propilaluminio, el aluminio triisopreno, el monocloruro de dimetilo de aluminio, el monocloruro de aluminio monocloruro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, hidruro de dimetilaluminio, hidruro de aluminio, hidruro de diisopropilaluminio, dimetilaluminio(trimetilsilóxido), dimetilaluminio(trietilsilóxido), fenilalán, pentafluorofenilalán y o-tolilalán.

El sistema catalizador de la invención contiene un compuesto de organoboroaluminio, que contiene unidades de fórmula 13, como el compuesto químico cocatalíticamente activo. Son preferentes los compuestos de fórmula 13 en los que M³ representa el boro o el aluminio. Los compuestos que contienen unidades de fórmula 13 pueden estar presentes como monómeros o como oligómeros lineales, cíclicos o en forma de jaula. Dos o más compuestos químicos que contengan unidades de la fórmula 13 también pueden formar dímeros, trímeros o combinaciones superiores entre sí por medio de interacciones ácido-base de Lewis.

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



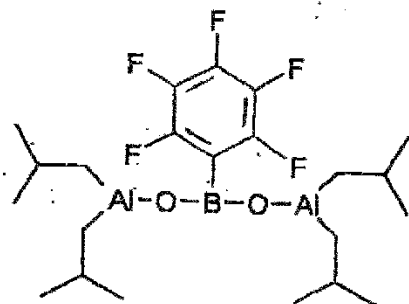
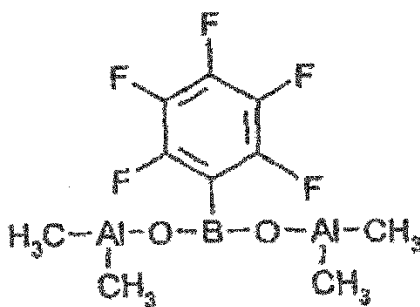
(fórmula 15)

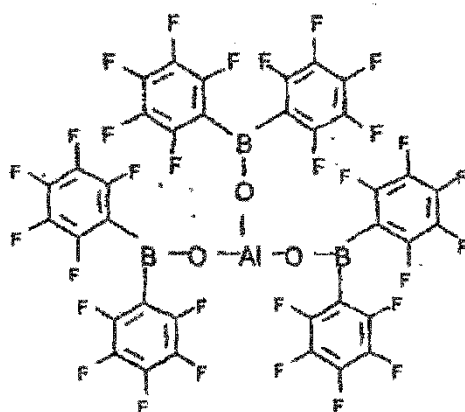
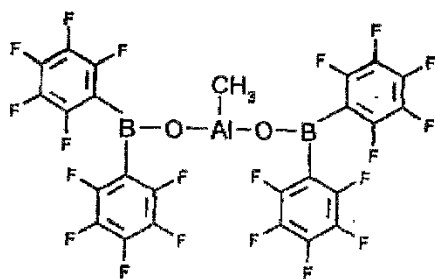
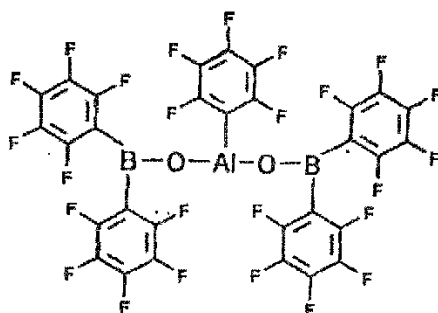
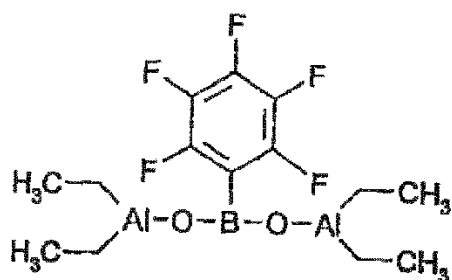


(fórmula 16)

en las que R¹⁰⁰ y R²⁰⁰ tienen el mismo significado que los sustituyentes R¹⁷ y R¹⁸ en la fórmula 13.

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





- 5 Los compuestos nombrados en los documentos EP-A-924,223, DE 196 22 207.9, EP-A-601,830, EP-A-824,112, EP-A-824,113, WO 99/06,414, EP-A-811,627, WO 97/11,775, DE 196 06 167,9 y DE 198 04 970 se deben utilizar como cocatalizadores adicionales, que pueden estar presentes en forma no soportada o soportada.

10 La cantidad de cocatalizadores de fórmula 13 y/o 15 y/o 16 utilizados en el catalizador de la presente invención puede variar de 0,1 a 500 equivalentes, preferentemente de 1 a 300 equivalentes, más preferentemente de 5 a 150 equivalentes, en base a la cantidad utilizada de compuesto de metalloceno de las fórmulas 1a - 1d.

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



en la que

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

R^{22} es un átomo de hidrógeno, un alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un arilo de 6 a unos 15 átomos de carbono, o un alquilarilo o un arilalquilo, cada uno de los cuales tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquímica y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte arílica,

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

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

en la que este componente no es idéntico a los compuestos cocatalizadores mencionados. También es posible utilizar mezclas de varios compuestos metálicos de la fórmula 17.

15 Entre los compuestos metálicos de la fórmula 17 se da preferencia a aquellos en los que M^5 es litio, magnesio o aluminio y R^{23} y R^{24} son cada uno alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono. Los compuestos metálicos de la fórmula 17 que se prefieren son el *n*-butil-litio, el *n*-butil-*n*-octil-magnesio, el *n*-butil-*n*-heptil-magnesio, el tri-*n*-hexil-aluminio, el triisobutil-aluminio, el trietil-aluminio, el trimetil-aluminio o sus mezclas.

20 Si se utiliza un compuesto metálico de la fórmula 17, es preferible que esté presente en el sistema catalizador en una cantidad tal que la relación molar entre M^5 y el metal de transición del compuesto de metaloceno de las fórmulas 1a - 1d sea de 800:1 a 1:1, en particular de 200:1 a 2:1.

El componente de soporte del sistema catalizador de la presente invención puede ser cualquier sólido orgánico o inorgánico inerte, en particular un soporte poroso tal como hidrotalcitas, talco, óxidos inorgánicos y polvos de polímero finamente divididos.

25 Los óxidos inorgánicos adecuados, que se emplean preferentemente, incluyen de la Tabla Periódica de los Elementos los grupos 2,3,4,5,13, 14, 15 y 16 óxidos metálicos como el dióxido de silicio óxido de aluminio, aluminosilicatos, zeolitas, MgO , ZrO_2 , TiO_2 o B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2O , K_2O , LiO_2 u óxidos mixtos como óxidos de Al/Si, óxidos de Mg/Al u óxidos de Al/Mg/Si. Otros materiales inorgánicos de soporte 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 $Al(NO_3)_3$.

30 Los polvos de polímero adecuados son homopolímeros, copolímeros, polímeros reticulados o mezclas de polímeros. Ejemplos de estos polímeros son el polietileno, el polipropileno, el polibuteno, el poliestireno reticulado con divinilbenceno, el cloruro de polivinilo, el copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno, la poliamida, el polimetacrilato, el policarbonato, el poliéster, el poliacetal o el alcohol polivinílico.

35 Los materiales de soporte preferentes tienen una superficie específica en el intervalo de 10 a 1000m²/g, un volumen de poros en el intervalo de 0,1 a 5 cm³/g y un tamaño medio de partícula de 1 a 500 µm. Se da preferencia a los soportes que tienen una superficie específica en el intervalo de 50 a 500m²/g, un volumen de poros en el intervalo de 0,5 a 3,5 cm³/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 a 250 µm. Se da especial preferencia a los soportes que tienen una superficie específica del orden de 200 a 400m²/g, un volumen de poros del orden de 0,8 a 3,0 cm³/g y un tamaño medio de partícula de 10 a 100 µm.

40 Los materiales de soporte pueden ser pretratados térmica y químicamente para ajustar ciertas propiedades del soporte (por ejemplo, el contenido de agua o de grupo hidroxilo).

45 Si el material de soporte tiene un bajo contenido de humedad o de disolvente residual, se puede omitir la deshidratación o el secado antes de su uso. Si no es el caso, como cuando se utiliza gel de sílice como material de soporte, es aconsejable la deshidratación o el secado. La deshidratación térmica o el secado del material de soporte se puede llevar a cabo a presión reducida con un blanqueo simultáneo de gas inerte (nitrógeno). La temperatura de secado está en el intervalo de 100 °C a 1000 °C, preferentemente de 150 °C a 800 °C. La presión no es crucial en este caso. La duración del procedimiento de secado puede ser de 1 a 24 horas. Pero también son posibles períodos de secado más cortos o más largos.

50 Además o alternativamente, la deshidratación o el secado del material de soporte también se puede llevar a cabo por medios químicos, al hacer reaccionar el agua adsorbida y/o los grupos hidroxilos superficiales con agentes pasivantes adecuados. La reacción con el reactivo pasivante puede convertir los grupos hidroxilos total o parcialmente en una forma que no muestre ninguna interacción adversa con los centros catalíticamente activos. Los agentes pasivantes adecuados son los haluros de silicio, los silanos o las aminas, por ejemplo, el tetracloruro de silicio, el clorotrimetilsilano, los diclorodialquilsilanos, el dimetilaminotriclorosilano, la *N,N*-dimetilaniлина o la *N,N*-dimetilbencilamina o los compuestos organometálicos de aluminio, boro y magnesio, por ejemplo aluminoxanos,

trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trietilborano o dibutilmagnesio. La deshidratación o pasivación química del material de soporte se lleva a cabo al hacer reaccionar, bajo la exclusión de aire y humedad, una suspensión del material de soporte en un disolvente adecuado con el reactivo pasivante en forma pura o disuelto en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son hidrocarburos alifáticos o aromáticos tales como el pentano, el hexano, el heptano, el tolueno o el xileno. La pasivación se lleva a cabo a temperaturas de 25 °C a 120 °C, preferentemente de 50 °C a 70 °C. Son posibles temperaturas más altas y más bajas. La duración de la reacción es de 30 minutos a 20 horas, preferentemente de 1 a 5 horas. Una vez completada la deshidratación química, el material de soporte se aísla por filtración en condiciones inertes, se lava una o más veces con disolventes inertes adecuados, como se ha descrito anteriormente, y posteriormente se seca en una corriente de gas inerte o a presión reducida.

Como se ha indicado anteriormente, también se pueden utilizar materiales de soporte orgánico, tales como polvos de poliolefina finamente divididos, y antes de su uso deben liberarse igualmente de cualquier humedad adherida, residuos de disolventes u otras impurezas por medio de operaciones adecuadas de purificación y secado.

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

En una realización de la presente Invención, al menos uno de los componentes de metaloceno descritos anteriormente de las fórmulas 1a - 1d se pone en contacto en un disolvente adecuado con al menos un componente cocatalizador, lo que da preferentemente un producto de reacción soluble, un aducto o una mezcla. La composición obtenida se mezcla con el material de soporte deshidratado o pasivado, se elimina el disolvente y se seca el sistema de catalizador metalocénico soportado resultante para asegurar que el disolvente se elimina completamente o en su mayor parte de los poros del material de soporte. El catalizador soportado se obtiene como un polvo que fluye libremente.

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

- a) Preparar una mezcla de metaloceno/cocatalizador en un disolvente o medio de suspensión adecuado, en la que el componente de metaloceno tiene una de las estructuras descritas anteriormente,
- b) Aplicar la mezcla de metaloceno/cocatalizador a un soporte poroso, preferentemente inorgánico, si es necesario pretratado térmica o químicamente,
- c) eliminar la mayor parte del disolvente de la mezcla resultante,
- d) aislar el sistema de catalizador soportado y.
- e) si se desea, prepolimerizar el sistema catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema catalizador soportado prepolimerizado.

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

En otra realización de esta invención, el catalizador se prepara de acuerdo con el procedimiento dispuesto en los documentos WO 00/05277 y WO 98/01481 (correspondiente a los documentos EP 0 909 279 B1 y US 6.265.339).

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

- a) preparar una mezcla de trialkilaluminio/ácido borónico en un disolvente o medio de suspensión adecuado
- b) aplicar la mezcla de trialkilaluminio/ácido borónico a un soporte poroso, preferentemente inorgánico, si es necesario pretratado térmica o químicamente, que haya sido tratado previamente con una base
- c) eliminar la mayor parte del disolvente de la mezcla resultante para obtener un cocatalizador soportado,
- d) preparar una mezcla de metaloceno/ cocatalizador soportado en un disolvente o medio de suspensión adecuado, en la que el componente de metaloceno tiene una de las estructuras descritas anteriormente,
- e) aislar el sistema de catalizador soportado y
- f) si se desea, prepolimerizar el sistema de catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

Los disolventes preferentes para la preparación de la mezcla de metaloceno/cocatalizador son los hidrocarburos y las mezclas de hidrocarburos, que son líquidos a la temperatura de reacción seleccionada y en los que se disuelven preferentemente los componentes individuales. Sin embargo, la solubilidad de los componentes individuales no es un requisito previo siempre que se garantice que el producto de reacción de los componentes del metaloceno y del cocatalizador sea soluble en el disolvente seleccionado. Los disolventes adecuados son alcanos tales como el pentano, el isopentano, el hexano, el isohexano, el heptano, el octano y el nonano, los cicloalcanos tales como el ciclopentano y el ciclohexano y los aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el dietilbenceno. Se da especial preferencia al tolueno, al heptano y al etilbenceno.

A fin de lograr una preactivación, el metaloceno en forma de sólido se disuelve en una solución del cocatalizador en un disolvente adecuado. También es posible disolver el metaloceno por separado en un disolvente adecuado y posteriormente combinar esta solución con la solución de cocatalizador. Se da preferencia al uso de tolueno. El tiempo

de preactivación es de 1 minuto a 200 horas. La preactivación puede tener lugar a una temperatura ambiente de 25 °C. En casos concretos, el uso de temperaturas más altas puede reducir el tiempo de preactivación necesario y proporcionar un aumento adicional de la actividad. Las temperaturas elevadas en este caso se refieren a un intervalo de 25 °C a 100 °C.

- 5 La solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se combina posteriormente con un material de soporte inerte, normalmente gel de sílice, que se presenta en forma de polvo seco o como suspensión en uno de los disolventes mencionados anteriormente. El material de soporte se utiliza preferentemente en forma de polvo. La solución de metaloceno/cocatalizador preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se puede añadir al material de soporte inicialmente cargado, o bien el material de soporte se puede introducir en la solución inicialmente cargada.
- 10 El volumen de la solución preactivada o de la mezcla de metaloceno/cocatalizador puede superar el 100% del volumen total de poros del material de soporte utilizado o bien ser hasta el 100% del volumen total de poros.
 - La temperatura a la que la solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se pone en contacto con el material de soporte puede variar dentro del intervalo de 0 °C a 100 °C. Sin embargo, también son posibles temperaturas más bajas o más altas.
- 15 Mientras el disolvente se retira completamente o en su mayor parte del sistema de catalizador soportado, la mezcla se puede agitar y, si se desea, también se puede calentar. Preferentemente, se eliminan tanto la parte visible del disolvente como la parte en los poros del material de soporte. La eliminación del disolvente se puede llevar a cabo de forma convencional mediante el uso de una presión reducida y/o una purga con gas inerte. Durante el procedimiento de secado, la mezcla se puede calentar hasta que se haya eliminado el disolvente libre, lo que suele tardar de 1 a 3 horas a una temperatura preferente de 30 °C a 60 °C. El disolvente libre es la parte visible del disolvente en la mezcla. A efectos de la presente invención, el disolvente residual es la parte presente en los poros.

Como alternativa a la eliminación completa del disolvente, el sistema catalizador soportado también se puede secar hasta que sólo quede un cierto contenido de disolvente residual, habiéndose eliminado completamente el disolvente libre. Posteriormente, el sistema de catalizador soportado se puede lavar con un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, tal como el pentano o el hexano, y secarse de nuevo.

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

Como aditivo, es posible añadir, durante o después de la preparación del sistema de catalizador soportado, una pequeña cantidad de una olefina, preferentemente una alfa-olefina tal como el estireno o el fenildimetilvinilsilano como componente de aumento de actividad o un antiestático, como se describe en el documento U.S. Ser. N° 081365,280. La relación molar entre el aditivo y el componente de metaloceno de las fórmulas 1a - 1d es preferentemente de 1:1000 a 1000:1, muy preferentemente de 1:20 a 20:1.

La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar una poliolefina por polimerización de una o más olefinas en presencia del sistema catalizador de la presente invención que comprende al menos un componente de metal de transición de las fórmulas 1a - 1d. A los efectos de la presente invención, el término polimerización se refiere tanto a la homopolimerización como a la copolimerización y el término copolimerización incluye la terpolimerización o la copolimerización de más de tres monómeros diferentes.

Se da preferencia a la polimerización de olefinas de la fórmula $R^m-CH=CH-R^n$, en la que R^m y R^n son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un radical que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 1 a 10 átomos de carbono, y R^m y R^n junto con los átomos que los conectan pueden formar uno o más anillos.

Las olefinas adecuadas son las 1-olefinas, por ejemplo, eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, estireno, dienos como el 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etilnorbornadieno y olefinas cíclicas tales como el norborneno, el tetraciclododeceno o el metilnorborneno. En el procedimiento de la presente invención, se da preferencia a la homopolimerización del propeno o del eteno o a la copolimerización del propeno con el eteno y/o una o más 1-olefinas que tengan de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo el 1-buteno o el hexeno, y/o uno o más dienos que tengan de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo el 1,4-butadieno, el norbornadieno, el etilidenenorborneno o el etilnorbornadieno. Copolímeros muy adecuados son los copolímeros de etileno-propeno, los copolímeros de propeno-1-penteno y los terpolímeros de etileno-propeno-1-buteno, etileno-propeno-1-penteno o etileno-propeno-1,4-hexadieno.

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura de -60 °C a 300 °C, preferentemente de 50 °C a 200 °C, muy preferentemente de 50 °C a 95 °C. La presión es de 0,5 a 2000 bar, preferentemente de 5 a 100 bar.

La polimerización se puede llevar a cabo en solución, a granel, en suspensión o en fase gaseosa, de forma continua o por lotes, en una o más etapas. Por ejemplo, los copolímeros de impacto se producen preferentemente en más de

una etapa. El contenido de homopolímero o copolímero aleatorio de dicho polímero se puede producir en (a) una primera etapa(s) y el contenido de caucho copolímero se puede producir en (a) una etapa(s) consecutiva(s).

5 El sistema catalizador soportado preparado de acuerdo con la presente invención se puede utilizar como único componente catalizador para la polimerización de olefinas o, preferentemente, en combinación con al menos un compuesto alquilo de elementos de los grupos principales I a III de la Tabla Periódica, por ejemplo un alquilo de aluminio, un alquilo de magnesio o un alquilo de litio o un aluminóxano. El compuesto alquílico se añade al monómero o al medio de suspensión y sirve para liberar al monómero de sustancias que pueden perjudicar la actividad catalítica. La cantidad de compuesto alquílico añadido depende de la calidad de los monómeros utilizados.

10 A fin de preparar polímeros de olefina que tengan una distribución de peso molecular amplia o bimodal o un intervalo de fusión amplio o bimodal, se recomienda utilizar un sistema de catalizador que comprenda dos o más metalocenos diferentes y/o dos o más cocatrizantes diferentes. Alternativamente, se pueden utilizar dos o más sistemas catalizadores diferentes de la presente invención como una mezcla.

Como regulador de la masa molar y/o para aumentar la actividad, se añade hidrógeno si es necesario.

15 El sistema catalizador se puede suministrar al sistema de polimerización como sólido o en forma de suspensión en un hidrocarburo o se puede tratar con componentes inertes, tales como parafinas, aceites o ceras, para lograr una mejor dosificación. Si el sistema de catalizador se va a dosificar en el reactor junto con el monómero que se va a polimerizar o la mezcla de monómero que se va a polimerizar, la unidad de mezcla y la línea de dosificación se enfrían preferentemente.

20 Además, en el procedimiento de la presente invención se puede utilizar un aditivo tal como un antiestático o un alcohol, por ejemplo para mejorar la morfología de las partículas del polímero de olefina. En general, es posible utilizar todos los antiestáticos que son adecuados en los procedimientos de polimerización de olefinas. Es preferente dosificar el antiestático directamente en el sistema de polimerización, ya sea junto con el sistema catalizador utilizado o por separado.

25 Los polímeros preparados con los sistemas catalizadores de la presente invención presentan una morfología de partículas uniforme y no contienen finos. No se obtienen aglomerados o depósitos en la polimerización mediante el uso del sistema catalizador de la presente invención.

Los sistemas catalizadores de la presente invención dan polímeros tales como el polipropileno que tienen un alto peso molecular y cubren una amplia gama de estereoespecificidad y regioespecificidad.

30 Los copolímeros que se pueden preparar mediante el uso del sistema catalizador en base a metalocenos de fórmula 1d de la presente invención tienen una masa molar significativamente mayor en comparación con la técnica anterior. Al mismo tiempo, dichos copolímeros se pueden preparar mediante el uso del sistema catalizador de la presente invención a una alta productividad y con parámetros de procedimiento industrialmente relevantes sin formación de depósitos.

35 Los polímeros preparados por el procedimiento de la presente Invención son adecuados, en particular, para producir productos tales como fibras, filamentos, piezas moldeadas por inyección, películas, láminas, tapones, cierres, botellas o grandes cuerpos huecos tales como tuberías con excelentes propiedades.

Ejemplos

Procedimientos generales

40 La preparación y la manipulación de los compuestos organometálicos se llevaron a cabo bajo argón mediante el uso de las técnicas de Schlenk o en una caja de guantes. Todos los disolventes se purgaron con argón y se secaron sobre tamices moleculares antes de su uso.

Los polímeros producidos y los metalocenos utilizados fueron caracterizados por $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DSC, GPC y espectroscopia IR.

Se emplean las siguientes abreviaturas:

45 PP = polipropileno
MC = metaloceno
Cat = sistema de catalizador soportado
h = hora
VN = número de viscosidad en cm^3/g
50 M_w = masa molar media en peso del polímero en g/mol
 M_w / M_n = polidispersidad, determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC)
MFR = índice de fluidez, medido a 230°C con una carga de 2,16 kg (ISO 1133)
m.p. = punto de fusión del polímero en $^\circ\text{C}$, determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC, ISO 3146) con una tasa de 1^{er} calentamiento/enfriamiento/ 2^{do} calentamiento de $20^\circ\text{C} / \text{min}$

T_g = temperatura de transición vítrea en °C, determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC, condiciones ver arriba)

Ejemplo 1: Preparación de Di-n-hexilsilanediilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno)

Se introducen 10,9 g (41,5 mmoles) de 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno en 190 mL de tolueno y 11 mL de THF, y se añaden 17,4 mL de n-butilitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80°C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40°C y luego se añaden lentamente, gota a gota, 5,8 mL (20,7 mmoles) de di-n-hexiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60°C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 60 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 100 mL de agua y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por medio de cromatografía en columna. El producto deseado di-n-hexilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno) se aísla en un rendimiento de 6,6 g (44%) (pureza 98%).

$^1\text{H-NMR}$ (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 1H, SiC-H), 2.04, 2.02 (cada s, cada 3H, CH_3), 1.33, 1.31 (cada s, cada 9H, *tert*-butilo), 1.20-1.02 (m, 16H, alifón-H), 0.78-0.72 (m, 6H, CH_3), 0.67-0.50 (m, 4H, alifón-H).

Ejemplo 2: Preparación de dicloruro de di-n-hexilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-indenil)zirconio

Se introducen 7,3 g (10,1 mmoles) de di-n-hexilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno) en 80 mL de éter dietílico, y se añaden 8,1 mL de solución de n-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, se agita la mezcla durante toda la noche a esta temperatura. Se enfría a 0°C, y luego se añaden 2,36 g (10,1 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Tras la adición de 20 mL de éter dietílico, se deja que la mezcla se caliente a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se separa a través de un filtro de vidrio fritado G3 y se lava una vez con 20 mL de éter dietílico. A continuación, el residuo se seca en una bomba de aceite al vacío. El producto deseado se obtiene con un rendimiento de 4,9 g (55%) y una relación rac:meso > 20:1.

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

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

Ejemplo 1a y Ejemplo 2a:

De forma análoga al ejemplo 1 y al ejemplo 2, respectivamente, se sintetizó el sistema de ligando di-n-propilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno) y el correspondiente metaloceno di-n-propilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-indenil)dicloruro de circonio. El producto deseado se obtiene en una relación rac:meso > 8:1.

Ejemplo 1b y Ejemplo 2b:

De forma análoga al ejemplo 1 y al ejemplo 2, se sintetizó el sistema de ligando di-n-butilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno) y el correspondiente metaloceno di-n-butilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-indenil)dicloruro de circonio. El producto deseado se obtiene en una relación rac:meso > 12:1.

Ejemplo 1c y Ejemplo 2c:

De forma análoga al ejemplo 1 y al ejemplo 2, respectivamente, se sintetizó el sistema de ligando di-n-pentilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno) y el correspondiente metaloceno di-n-pentilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-indenil)dicloruro de circonio. El producto deseado se obtiene en una relación rac:meso > 17:1.

Ejemplo 3: Preparación de dietilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno)

Se introducen 48,0 g (183 mmoles) de 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno en 822 mL de tolueno y 48 mL de THF, y se añaden sin interrupción 77 mL de una solución de n-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80°C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40°C y luego se añaden lentamente, gota a gota, 13,7 mL (91,5 mmoles) de dietildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60°C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 400 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 200 mL de agua y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 300 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se agita con 300 mL de pentano. El precipitado incoloro se separa por filtración, se lava con 100 mL de pentano y se seca al vacío. El producto deseado dietilsilandiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indeno) se aísla en un rendimiento de 27,3 g (49%) (pureza 99%).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,45-7,09 (m, 14H, arom-H), 6,77 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,63, 3,53 (s, cada uno, 1H, SiC-H), 2,07 (s, 6H, CH₃), 1,37 (s, 18H, *tert*-butil), 0,78-0,61 (m, 10H, alif-H).

[El ejemplo 4 NO pertenece al ámbito reivindicado de la presente divulgación]

5 **Ejemplo 4: Preparación de dicloruro de dietilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-indenil)zirconio**

Se introducen 13,3 g (21,8 mmoles) de dietilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indano en 135 mL de éter dietílico. Se añaden 17,5 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente y se agita la suspensión durante toda la noche a esta temperatura. La solución de la reacción se enfría a 0°C, y luego se añaden 5,1 g (21,8 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Después de esta adición, se deja que la solución de reacción se caliente a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G3 y el residuo se lava una vez con 38 mL de éter dietílico. El residuo se seca al vacío y se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 8,6 g (51%) con una relación rac:meso de 5:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,60-6,99 (m, 16H, arom-H), 2,23 (s, 6H, CH₃), 1,95-1,78 (m, 4H, alif-H), 1,45 (t, 6H, CH₃), 1,31 (s, 18H, *tert*-butil).

15 **Ejemplo 5: Preparación de (2-Isopropil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indenil)di-*n*-hexilclorosilano**

Se introducen 20 g (68,9 mmoles) de 2-isopropil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indeno en 145 mL de tolueno y 4,5 mL de dimetoxietano, y se añaden sin interrupción 27,6 mL de una solución de *n*-butilitio(2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80°C y se agita durante una hora a esta temperatura. A continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente. La solución de reacción resultante se añade lentamente, gota a gota, a una solución de 57,8 mL (206 mmoles) de di-*n*-hexilclorosilano en 236 mL de tetrahidrofurano, que se ha enfriado a -40°C. La disolución se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante la noche. El disolvente se elimina con una bomba de aceite al vacío y el residuo restante se disuelve en 91 mL de tolueno. El cloruro de litio insoluble se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G4 y se lava dos veces con 9 mL de tolueno por lavado. A continuación, se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio y el exceso de di-*n*-hexilclorosilano se elimina por destilación al vacío. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 34,6 g (96%) (70% de acuerdo con GC).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,29-7,05 (m, 7H, arom-H), 6,73 (s, 1H, olefina-H indeno), 3,75 (s, 1H, SiCH), 2,86-2,77 (m, 1H, isopropil-H), 1,29 (s, 9H, *tert*-butil), 1,29, 1,24 (cada d, cada 3H, isopropil-CH₃), 0,72-0,63 (m, 6H, alifáticos-H), 0,42-0,06 (m, 20H, alifáticos-H).

30 **Ejemplo 6: Preparación de dicloruro de di-*n*-hexilsilanodiilo(2-isopropil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indenil)(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indenil)zirconio**

Se introducen 16,4 g (62,5 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indeno en 197 mL de tolueno y 9,2 mL de tetrahidrofurano, y se añaden sin interrupción 26,3 mL de una solución de *n*-butilitio(2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80°C y se agita durante una hora a esta temperatura. A continuación, se deja enfriar. A esta solución de reacción se añade por gotas una solución de (2-isopropil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indenil)di-*n*-hexilclorosilano en 68 mL de tolueno en 10 minutos. A continuación, la suspensión se agita durante tres horas a 60°C. La solución de la reacción se enfría a temperatura ambiente y luego se añaden sin interrupción 50 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno). Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80°C y se agita durante dos horas a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente y, a continuación, se añaden 16,9 g (72,5 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. La mezcla resultante se agita durante dos horas a 45°C y durante una hora a temperatura ambiente. El precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio fritado G3 y luego se lava cuidadosamente con porciones de 20 mL de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtiene en un rendimiento de 32,9 g (58%) y con una relación rac:meso > 15:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,71-7,01 (m, 16H, arom-H), 3,18-3,11 (m, 1H, isopropil-H), 2,23 (s, 3H, CH₃), 1,86-1,33 (m, 20H, alif-H), 1,30 (s, 18H, *tert*-butil), 1,12 (d, 3H, isopropil-CH₃), 1,05 (d, 3H, isopropil-CH₃), 0,89 (t, 6H, CH₃).

45 **Ejemplo 7: Preparación de (2-Isopropil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indenil)dietilclorosilano**

Se introducen 16,4 g (56,5 mmoles) de 2-isopropil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indeno en 120 mL de tolueno y 4,0 mL de dimetoxietano, y se añaden 22,6 mL de una solución de *n*-butilitio(2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. A continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente. La solución de reacción resultante se añade

lentamente, gota a gota, a una solución de 25,3 mL (169 mmoles) de dietildiclorosilano en 190 mL de tetrahidrofurano, que se ha enfriado a -40 °C. El disolvente se elimina con una bomba de vacío de aceite y el residuo se disuelve en 75 mL de tolueno. El cloruro de litio insoluble se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G4 y se lava dos veces con 7 mL de tolueno por lavado. A continuación, se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio y se obtiene un aceite. El producto deseado se seca en un vacío con bomba de aceite a 50 °C y se aísla en un rendimiento de 21,8 g (94%) (72% de acuerdo con GC).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,16-7,01 (m, 7H, arom-H), 6,71 (s, 1H, olefina-H indeno), 3,71 (s, 1H, SiCH), 2,89-2,81 (m, 1H, isopropil-H), 1,27 (s, 9H, *tert*-butil), 1,25, 1,22 (cada d, cada 3H, isopropil-CH₃), 0,72-0,63 (m, 6H, alif-H), 0,21-0,12 (m, 4H, alif-H).

[El ejemplo 8 NO pertenece al ámbito de aplicación de la presente divulgación: Preparación de dicloruro de dieilsilanodiilo(2-isopropilfenilo)-1-indenilo)(2-metil-4-(4'-*tert*-butifenilo)-1-indenilo) de circonio

Se introducen 17,6 g (67,0 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenilo)-1-indeno en 210 mL de tolueno y 10,0 mL de tetrahidrofurano, y se añaden sin interrupción 28,1 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. A continuación, se deja enfriar. A esta solución de reacción se añade gota a gota una solución de (2-isopropil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indenil)dietildiclorosilano en 72 mL de tolueno en 10 minutos. A continuación se agita la suspensión durante tres horas a 60 °C. La solución de la reacción se enfría a temperatura ambiente y luego se añaden sin interrupción 54 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno). Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante dos horas a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente, y luego se añaden 18,1 g (77,6 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Se agita durante dos horas a 45 °C y durante una hora a temperatura ambiente. El precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio fritado G3 y luego se lava cuidadosamente con porciones de 20 mL de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtiene en un rendimiento de 28,8 g (54%) y con una relación rac:meso de 5:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,63-6,90 (m, 16H, arom-H), 3,20-3,12 (m, 1H, isopropil-H), 2,26 (s, 3H, CH₃), 1,89-1,68 (m, 4H, alif-H), 1,47 (t, 6H, CH₃), 1,33 (s, 18H, *tert*-butil), 1,09 (d, 3H, isopropil-CH₃), 1,03 (d, 3H, isopropil-CH₃).

Ejemplo 9: Preparación de Di-*n*-hexilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)silano

Una solución de 5,4 g (30,0 mmoles) de la mezcla isomérica de 2-metil-4,5-benzoindeno y 2-metil-6,7-benzoindeno en 50 mL de tetrahidrofurano se trata con 12 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en hexano) y se calienta a reflujo durante una hora. La solución roja resultante se añade gota a gota, a temperatura ambiente, a una solución de 4,0 g (15,0 mmoles) de di-*n*-hexildiclorosilano en 10 mL de THF, y la solución resultante se calienta a reflujo durante 5-6 horas. A continuación, la solución de reacción se enfría a temperatura ambiente y se vierte en agua helada. La fase acuosa se extrae repetidamente con 50 mL de éter dietílico. Tras secar la fase orgánica con sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por cromatografía en columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 4,8 g (58%).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,93-7,18 (m, 12H, arom-H), 6,33 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,50-3,42 (s, cada uno, 1H, SiC-H), 1,98;1,94 (s, cada uno, 3H, CH₃), 1,25-1,04 (m, 16H, alif-H), 0,72-0,65 (m, 6H, CH₃), 0,63-0,48 (m, 4H, alif-H).

Ejemplo 10: Preparación de dicloruro de di-*n*-hexilsitanodiilbis(2-metil-4,5-benzoldenil)zirconio

Una solución de 2,0 g (3,6 mmoles) de di-*n*-hexilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)silano en 20 mL de tetrahidrofurano se trata con 2,9 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en hexano) y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfría a 0°C y se añaden 606 mg (3,6 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Tras esta adición, la solución se calienta a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G3 y el residuo se lava una vez con 5 mL de éter dietílico. El residuo se seca al vacío y se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 1,34 g (52%) con una relación rac:meso > 15:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,58-7,01 (m, 14H, arom-H), 2,24 (s, 6H, CH₃), 1,85-1,30 (m, 20 H, alif-H), 0,88 (t, 6H, CH₃).

Ejemplo 11: Preparación de Di-*n*-hexilbis(2-metil-indenil)silano

Se introducen 9,2 g (70,7 mmoles) de 2-metilindeno en 200 mL de tolueno y 15 mL de THF, y se añaden 28,3 mL de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40 °C, y a continuación se añaden

lentamente, gota a gota, 9,5 g (35,4 mmoles) de di-*n*-hexildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 80 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 100 mL de agua y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por medio de cromatografía en columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 13,3 g (82%) (pureza del 99%).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,53-7,08 (m, 8H, arom-H), 6,38 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,53, 3,47 (s, cada uno, 1H, SiC-H), 2,07, 2,04 (s, cada uno, 3H, CH₃), 1,15-0,89 (m, 16H, alif-H), 0,67-0,55 (m, 6H, CH₃), 0,51-0,35 (m, 4H, alif-H).

10 Ejemplo 12: Preparación de dicloruro de D-*n*-hexisilano(2-metilindeno)iridio

Una solución de 4,8 g (10,5 mmoles) de di-*n*-hexilsilano(2-metilindeno)iridio en 30 mL de tetrahidrofurano se trata con 8,4 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en hexano) y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfría a 0 °C y se añaden 2,4 g (10,5 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Tras esta adición, la solución se calienta a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G3, y el residuo se lava una vez con 10 mL de éter dietílico. El residuo se seca al vacío y se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 3,1 g (48%) con una relación rac:meso > 20: 1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,46-6,93 (m, 10H, arom-H), 2,23 (s, 6H, CH₃), 1,79-1,29 (m, 20 H, alif-H), 0,86 (t, 6H, CH₃).

20 Ejemplo 13: Preparación de Di-*n*-hexilsilano(2-metil-4-fenilindeno)iridio

Se introducen 8,0 g (38,8 mmoles) de 2-metil-4-fenilindeno en 180 mL de tolueno y 10 mL de THF; luego se añaden 15,5 mL de solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40 °C, y a continuación se añaden lentamente, gota a gota, 5,2 g (19,4 mmoles) de di-*n*-hexildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 80 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 80 mL de agua y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 80 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por medio de cromatografía en columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 8,9 g (75%) (pureza del 97%).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,83-7,10 (m, 16H, arom-H), 6,27 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,55, 3,47 (s, cada uno, 1H, SiC-H), 1,92, 1,90 (s, cada uno, 3H, CH₃), 1,30-1,11 (m, 16H, alif-H), 0,76-0,65 (m, 6H, CH₃), 0,65-0,50 (m, 4H, alif-H).

Ejemplo 14: Preparación de dicloruro de di-*n*-hexilsilano(2-metil-4-fenilindeno)iridio

Se introducen 6,0 g (9,8 mmoles) de di-*n*-hexilsilano(2-metil-4-fenil)indeno en 80 mL de éter dietílico y se añaden 7,8 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se agita durante toda la noche a esta temperatura, se enfría a 0 °C, y luego se añaden 2,3 g (9,8 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Se añaden 20 mL de éter dietílico, se calienta la solución a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G3 y se lava una vez con 20 mL de éter dietílico. A continuación, el residuo se seca en un vacío con bomba de aceite, y se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 3,9 g (52%) con una relación rac:meso > 20:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,63-6,93 (m, 18H, arom-H), 2,24 (s, 6H, CH₃), 1,90-1,37 (m, 20 H, alif-H), 0,95 (t, 6H, CH₃).

Ejemplo 15: Preparación de Di-*n*-hexilgermanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indeno)

Se introducen 12,3 g (46,9 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indeno en 190 mL de tolueno y 11 mL de THF, y se añaden 18,8 mL de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40 °C, y a continuación se añaden lentamente, gota a gota, 7,4 g (23,5 mmoles) de di-*n*-hexildiclorogermano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 70 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 100 mL de agua y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por cromatografía en columna. El producto deseado, es decir, Di-*n*-hexilgermanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-

butilfenil)indeno). se aísla en un rendimiento de 11,0 g (61%) (pureza 95%).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,50-7,14 (m, 14H, arom-H), 6,75 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,63, 3,50 (cada s, cada 1H, SiC-H), 2,06, 2,02 (cada s, cada 3H, CH₃), 1,36, 1,33 (cada s, cada 9H, *tert*-butilo), 1,23-1,07 (m, 16H, alifón-H), 0,79-0,71 (m, 6H, CH₃), 0,65-0,50 (m, 4H, alifón-H).

Ejemplo 16: Preparación de dicloruro de di-*n*-hexilgermanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-indenil)zarconio

Se introducen 6,3 g (8,2 mmoles) de di-*n*-hexilgermanodiilbis(2-metil-4'-*tert*-butilfenil)indeno en 80 mL de éter dietílico, y se añaden 6,6 mL de solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, se agita la mezcla durante toda la noche a esta temperatura. Se enfría a 0 °C, y luego se añaden 1,9 g (8,2 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Tras la adición de 20 mL de éter dietílico, se deja que la mezcla se caliente a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se separa a través de un filtro de vidrio fritado G3 y se lava una vez con 10 mL de éter dietílico. A continuación, el residuo se seca en una bomba de aceite al vacío. El producto deseado se obtiene con un rendimiento de 3,6 g (47%) y una relación rac:meso > 20:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,74-7,03 (m, 16H, arom-H), 2,23 (s, 6H, CH₃), 1,92-1,40 (m, 20H, alif-H), 1,36 (s, 18H, *tert*-butil), 0,94 (t, 6H, CH₃).

Ejemplo 17: Preparación de ciclohexil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indeno)

Se introducen 4,0 g (15,2 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indeno en 68 mL de tolueno y 4 mL de THF, y se añaden sin interrupción 6,5 mL de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40 °C, y luego se añaden lentamente, gota a gota, 5,8 mL (20,7 mmoles) de ciclohexil(metil)diclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 50 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 25 mL de agua y la fase acuosa se extrae dos veces con un total de 20 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por cromatografía en columna. El producto deseado, es decir, ciclohexil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indeno) se aísla en un rendimiento de 2,35 g (48%) (pureza 97%).

¹H-NMR(400 MHz, COCl₂):

7,45-7,02 (m, 14H, arom-H), 6,76 (s, 1H, olefina-H indeno), 3,61 (s, 1H, SiC-H), 3,50 (s, 2H, bencilo-H), 2,21, 2,06 (cada s, cada 3H, CH₃), 1,81-1,23 (m, 11H, alif-H), 1,38, 1,37 (cada s, cada 9H, *tert*-butil), 0,18 (s, 3H, Yo).

Ejemplo 18: Preparación de dicloruro de ciclohexilo(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indenil)zirconio

Se introducen 7,0 g (10,8 mmoles) de ciclohexil(metil)silanodiéster(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indeno) en 70 mL de éter dietílico, y se añaden 8,6 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, se agita la mezcla durante toda la noche a esta temperatura. Se enfría a 0 °C, y luego se añaden 2,51 g (10,8 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. La solución se agita durante dos horas a temperatura ambiente. El precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio fritado G3 y se lava dos veces con 6 mL de éter dietílico. A continuación, el residuo se seca en una bomba de aceite al vacío y se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 4,66 g (53%) con una relación rac:meso > 20:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,40-6,97 (m, 16H, arom-H), 2,22 (s, 6H, CH₃), 2,19-1,46 (m, 11H, alif-H), 1,32 (s, 18H, *tert*-butil), 1,27 (s, 3H, CH₃).

Ejemplo 19: Preparación de diciclopentilsilanoditibis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-indeno)

Esta síntesis es análoga al Ejemplo 17.

Ejemplo 20: Preparación del dicloruro de diciclopentilsilanoditio(2-metil-4-(4'-*tert*-butilpnenil)-indenil)zirconio

Esta síntesis es análoga al Ejemplo 18.

Ejemplo 21: Preparación de dicloruro de *n*-butil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)indenil)zirconio

Se introducen 16 g (60 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenil)-1-indeno en 260 mL de tolueno y 16 mL de tetrahidrofurano, y se añaden sin interrupción 25,9 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a 40 °C, y luego se añaden gota a gota 5,1 g (30 mmoles) de *n*-butil(metil)diclorosilano a

esta solución de reacción. La solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C. Se enfría a temperatura ambiente y a continuación se añaden gota a gota 24,2 mL de una solución de *n*-butilfitio (2,5 M en tolueno). Una vez completada esta adición, la solución se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente, y luego se añaden 7,0 g (30 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. La solución se agita durante dos horas a 45 °C y el precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio fritado G3 y luego se lava cuidadosamente con porciones de 80 mL de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtiene en un rendimiento de 12,4 g (53%) y con una relación rac:meso de > 6:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 7,68-6,88 (m, 16H, arom-H), 2,24 (s, 6H, CH₃), 1,82-0,88 (m, 30H, alif-H).

10 Ejemplo 22: Preparación de dicloruro de *n*-hexil(metil)silanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butil-fenil)indenil)zirconio

Se introducen 30 g (114 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butil)-1-indeno en 508 mL de tolueno y 30 mL de tetrahidrofurano, y se añaden 45,8 mL de una solución de *n*-butilfitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura, se deja enfriar a 40 °C y luego se añaden gota a gota 11,4 g (57 mmoles) de *n*-hexil(metil)diclorosilano a esta solución de reacción. La solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C. Se enfría a temperatura ambiente y se añaden 46 mL de una solución de *n*-butilfitio (2,5 M en tolueno) gota a gota. Una vez completada esta adición, la solución se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente, y luego se añaden 13,3 g (57 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. La solución se agita durante dos horas a 45 °C y el precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio fritado G3 y luego se lava cuidadosamente con porciones de 140 mL de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtiene en un rendimiento de 22,7 g (49%) y con una relación rac:meso de > 15:1.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,70-6,81 (m, 16H, arom-H), 2,23 (s, 6H, -CH₃), 1,89-0,79 (m, 34H, alif.-H).

25 Ejemplo comparativo 23: Preparación de dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*tert*-butil-fenil)indenil)zirconio

Se introducen 143 g (0,54 moles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenilo)-1-indeno en 2,4 L de tolueno y 143 mL de tetrahidrofurano, y se añaden 234 mL de una solución de *n*-butilfitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura, se deja enfriar a 40 °C y luego se añaden gota a gota 33,6 g (0,26 moles) de dimetildiclorosilano a esta solución de reacción. La solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C. Se enfría a temperatura ambiente y a continuación se añaden gota a gota 218 mL de una solución de *n*-butilfitio (2,5 M en tolueno). Una vez completada esta adición, la solución se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente, y luego se añaden 71,1 g (0,305 moles) de tetracloruro de circonio en porciones. La solución se agita durante dos horas a 45 °C y el precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio fritado G3 y luego se lava cuidadosamente con porciones de 700 mL de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtiene con un rendimiento de 155 g. (80%) y con una relación rac:meso de 1:1. Los isómeros se deben separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,63-6,85 (m, 16H, arom-H), 2,44 (s, 3H, meso-CH₃), 2,24 (s, 3H, rac-CH₃), 1,46 (s, 1,5H, meso-SiMe₂), 1,33-1,29 (m, 21H, *tert*-butil, rac-SiMe₂), 1,23 (s, 1,5H, meso-CH₃).

40 Ejemplo comparativo 24: Preparación del dicloruro de etilo(metil)silanodiilo(2-metil-4-(4'-*tert*-butil-fenil)indenil)zirconio

Se introducen 32,8 g (125 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*tert*-butilfenilo)-1-indeno en 500 mL de tolueno y 33 mL de tetrahidrofurano, y se añaden sin interrupción 53,8 mL de una solución de *n*-butilfitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a 40 °C, y a continuación se añaden gota a gota 8,9 g (63 mmoles) de etil(metil)diclorosilano a esta solución de reacción. La solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C. Se enfría a temperatura ambiente y a continuación se añaden gota a gota 50 mL de una disolución de *n*-butilfitio (2,5 M en tolueno). Una vez completada esta adición, la solución se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente, y luego se añaden 14,7 g (63 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. La solución se agita durante dos horas a 45 °C y el precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio fritado G3 y luego se lava cuidadosamente con porciones de 160 mL de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtiene en un rendimiento de 36 g (76 %) y con una relación rac:meso de 1,8:1. Los isómeros se deben separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃);

7,66-6,87 (m, 16H, arom-H), 2,23 (s, 6H, CH₃), 1,79-1,48 (m, 5H, alif-H), 1,35-1,29 (m, 21H, alif-H).

Ejemplo comparativo 25: Preparación del dimetilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)silano

Una solución de 7,0 g (38,8 mmoles) de la mezcla isomérica de 2-metil-4,5-benzoindeno y 2-metil-6,7-benzoindeno en 65 mL de tetrahidrofurano se trata con 15,6 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en hexano) y se calienta a reflujo durante una hora. La solución roja resultante se añade 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 calienta a reflujo durante 5-6 horas. A continuación, la solución de reacción se enfría a temperatura ambiente y se vierte en agua helada. La fase acuosa se extrae repetidamente con 60 mL de éter dietílico. Tras secar la fase orgánica con sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por cromatografía en columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 4,85 g (60%).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

8,01-7,36 (m, 12H, arom-H), 7,21 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,96 (s, 2H, SiC-H), 2,43 (s, 6H, CH₃), -0,22 (s, 6H, SiMe₂).

Ejemplo comparativo 26: Preparación de dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio

Una solución de 3,0 g (7,2 mmoles) de dimetilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)silano en 30 mL de tetrahidrofurano se trata con 5,8 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en hexano) y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfría a 0 °C y se añaden 1,68 g (7,2 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Tras esta adición, la solución se calienta a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G3 y el residuo se lava una vez con 5 mL de éter dietílico. El residuo se seca al vacío y se obtiene el "producto deseado en un rendimiento de 2,32 g (56%) con una relación rac:meso de casi 1:1. Los isómeros se deben separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,85-7,10 (m, 14H, arom-H), 2,25 (s, 6H, CH₃), 1,30 (s, 6 H, CH₃).

Ejemplo comparativo 27: Preparación del dimetilbis(2-metil-indenil)silano

Se introducen 8,0 g (61,4 mmoles) de 2-metilindeno en 175 mL de tolueno y 13 mL de THF, y se añaden 24,6 mL de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40°C, y a continuación se añaden lentamente, gota a gota, 3,96 g (30,7 mmoles) de dimetildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 70 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 100 mL de agua y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por medio de cromatografía en columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 8,16 g (84%) (pureza del 99%).

¹H-NMR (400 MHz, ODCl₃):

7,55-7,12 (m, 8H, arom-H), 6,40 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,51, 3,48 (cada s, cada 1H, SiC-H), 2,09, 2,04 (cada s, cada 3H, CH₃), 1,71 (s, 6H, CH₃), 0,08 (s, 6H, SiMe₂).

Ejemplo comparativo 28: Preparación de dicloruro de dimetilsilanodilbis(2-metilindenil)zirconio

Una solución de 5,0 g (15,8 mmoles) de dimetilbis(2-metilindenil)silano en 45 mL de tetrahidrofurano se trata con 12,6 mL de una solución de *n*-butílico (2,5 M en hexano) y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfría a 0 °C y se añaden 1,84 g (7,9 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Tras esta adición, la solución se calienta a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G3, y el residuo se lava una vez con 10 mL de éter dietílico. El residuo se seca al vacío y se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 1,89 g (50%) con una relación rac:meso cercana a 1:1. Los isómeros se deben separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,75-6,85 (m, 10H, arom-H), 2,24 (s, 6H, CH₃), 1,25 (s, 6H, alif-H),

Ejemplo comparativo 29: Preparación del dimetilbis(2-metil-4-fenilindenil)silano

Se introducen 8,0 g (38,8 mmoles) de 2-metil-4-fenitindeno en 180 mL de tolueno y 10 mL de THF, luego se añaden 15,5 mL de solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40 °C, y a continuación se añaden lentamente, gota a gota, 2,5 g (19,4 mmoles) de dimetildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60 °C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Se añaden 80 mL de agua y se separan las fases que se forman. La fase orgánica se lava con 80 mL de agua y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 80 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Tras la separación del sulfato de magnesio, se elimina el disolvente y el residuo se purifica por medio de cromatografía en columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 7,27 g (80%) (pureza del 97%).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,73-7,12 (m, 16H, arom-H), 6,75 (s, br, 2H, olefina-H indeno), 3,76 (s, 2H, SiC-H), 2,17 (s, 6H, CH₃), -0,20 (m, 6H, SiMe₂).

Ejemplo comparativo 30: Preparación del dicloruro de dimetilsilenilbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio

Se introducen 5,0 g (10,7 mmoles) de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenil)indeno en 80 mL de éter dietílico, y se añaden 8,6 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, se agita la mezcla durante toda la noche a esta temperatura. Se enfría a 0 °C, luego se añaden 2,49 g (10,7 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. Se añaden 20 mL de éter dietílico, se calienta la solución a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G3 y se lava una vez con 20 mL de éter dietílico. A continuación, el residuo se seca en un vacío con bomba de aceite y se obtiene el producto deseado en un rendimiento de 3,70 g (55%) con una relación rac:meso cercana a 1:1. Los isómeros se deben separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,69-6,93 (m, 18H, arom-H), 2,24 (s, 6H, CH₃), 1,30 (s, 6H, SiMe₂)

Ejemplo comparativo 31: Preparación de (2-Isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)(n-propil)(metil)clorosilano

Se introducen 25 g (86,1 mmoles) de 2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno en 180 mL de tolueno y 5,6 mL de dimetoxietano, y se añaden 34,4 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. A continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente. La solución de reacción resultante se añade lentamente gota a gota a una solución de 40,5 g (258 mmoles) de *n*-propil(metil)diclorosilano en 295 mL de tetrahidrofurano, que se ha enfriado a -40 °C. Se deja que la disolución se caliente hasta la temperatura ambiente y se agita durante la noche. El disolvente se elimina en un vacío con bomba de aceite y el residuo restante se disuelve en 1,13 mL de tolueno. El cloruro de litio insoluble se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G4 y se lava dos veces con 15 mL de tolueno por lavado. A continuación, se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio y el exceso de dihexildiclorosilano se elimina por destilación al vacío. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 32,6 g (92%) (70% de acuerdo con GC).

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,35-7,13 (m, 7H, arom-H), 6,73 (s, 1H, olefina-H indeno), 3,69 (s, 1H, SiCH), 2,90-2,81 (m, 1H, isopropil-H), 1,33-0,42 (m, 25H, alif-H).

Ejemplo comparativo 32: Preparación de n-propil(metil)silanodiilo(2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)dicloruro de circonio

Se introducen 15,0 g (57,2 mmoles) de 2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indeno en 180 mL de tolueno y 8,4 mL de tetrahidrofurano, y se añaden sin interrupción 23,2 mL de una solución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno) a temperatura ambiente. Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante una hora a esta temperatura. A continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se añade por gotas una solución de (2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil)-1-indenil)-*n*-propil(metil)clorosilano en 62 mL de tolueno en 10 minutos. A continuación, se agita la suspensión durante tres horas a 60 °C. La disolución de la reacción se enfría a temperatura ambiente y a continuación se añaden sin interrupción 45,8 mL de una disolución de *n*-butilitio (2,5 M en tolueno). Una vez completada esta adición, la mezcla se calienta a 80 °C y se agita durante dos horas a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente y, a continuación, se añaden 13,3 g (57,2 mmoles) de tetracloruro de circonio en porciones. La mezcla resultante se agita durante dos horas a 45 °C y durante una hora a temperatura ambiente. El precipitado que se forma se separa por filtración a través de un filtro de vidrio acanalado G3 y luego se lava cuidadosamente con porciones de 20 mL de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de aceite al vacío, y el producto se obtiene en un rendimiento de 27,4 g (60%, pureza del 91% según la RMN) y con una relación rac:meso de 3:1. Los isómeros se deben separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para la polimerización del propileno.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃):

7,75-6,99 (m, 16H, arom-H), 3,20-3,10 (m, 1H, isopropil-H), 2,25 (s, 3H, CH₃), 1,64-0,91 (m, 34 H, alif-H).

Ejemplo 33: Preparación del sistema catalizador 1

- 5 a) Preparación de Bis(pentafluorofenilboroxi)metilalano Se introducen 1 mL de solución de trimetilaluminio (2,1 M en Exxol) en 13 mL de tolueno a temperatura ambiente, se añaden 1,45 g (4,0 mmoles) de ácido bis(pentafluorofenil)borónico y se agita la solución durante 90 minutos.
- 10 b) Preparación de Bis(pentafluorofenilboroxi)metilalano soportado Se suspenden 1,5 g de SiO₂ (Grace XPO 2107) en 15 mL de tolueno. Se añaden 220 µL (1,5 mmoles) de *N,N*-dimetilbencilamina, y la suspensión se agita lentamente durante una hora a temperatura ambiente. La solución preparada en (a) se añade gota a gota a esta suspensión a temperatura ambiente, y la suspensión resultante se agita durante una hora a temperatura ambiente. La suspensión se filtra a través de un filtro de vidrio fritado G4 y el residuo se seca al vacío. Se obtiene 2,1 g del material de soporte.
- 15 c) Preparación del sistema catalizador 1
- 20 0,064 mmole de dicloruro de circonoceno (véanse los Ejemplos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y el Ejemplo Comparativo 23) se disuelven en 18 mL de tolueno (debido a la escasa solubilidad del metaloceno del Ejemplo Comparativo 23, en este caballete se han utilizado 80 ml de tolueno para resolver el metaloceno), y se añaden 320 µL de una solución de trimetilaluminio (2 M en tolueno) gota a gota a temperatura ambiente. La suspensión se agita durante una hora a 50 °C. Esta solución se añade gota a gota a una suspensión de 2 g del material de soporte preparado en b) en 10 mL de tolueno. La suspensión se agita durante una hora a temperatura ambiente y se elimina el disolvente al vacío. Se obtienen unos 2,0-2,3 g de un polvo que fluye libremente.

Ejemplo 34: Preparación del sistema catalizador 2

- 25 Se disuelven 0,032 mmole de dicloruro de circonoceno (véanse los Ejemplos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y el Ejemplo Comparativo 23) en 10 mL de tolueno (50 ml de tolueno en el caso del Ejemplo Comparativo 23), y se añaden 1,5 mL de una solución de metilaluminoxano (30% en tolueno). La solución se agita durante una hora a temperatura ambiente. A continuación se añade la solución a una suspensión de 1,5 g de SiO₂ (Grace XPO 2107) en 10 mL de tolueno, y se agita la suspensión durante 15 minutos a temperatura ambiente. El disolvente se elimina al vacío y se obtienen unos 1,8-2,1 g de un polvo que fluye libremente.

Tabla 1:

Contenido de metaloceno de los catalizadores seleccionados producidos de acuerdo con los ejemplos 33 y 34		
Metaloceno utilizado a partir del ejemplo	Sistema catalizador producido de acuerdo con el ejemplo	Contenido de metaloceno del catalizador tha [mg de metaloceno / g de catalizador]
2	34	15,6
4	34	13,7
6	34	16,1
8	33	25,5
10	34	12,7
12	33	19,7
14	33	24,6
16	34	16,4
18	33	25,8
20	34	15,1
21	34	12,5
22	33	25,9
Comp. Ej. 23	34	13,2

Comp. Ej. 23	33	23,7
Comp. Ej. 24	34	12,7
Comp. Ej. 24	33	23,0
Comp. Ej. 26	34	10,2
Comp. Ej. 26	33	17,6
Comp. Ej. 28	34	8,5
Comp. Ej. 28	33	15,2
Comp. Ej. 30	34	10,6
Comp. Ej. 30	33	18,3
Comp. Ej. 32	34	13,4
Comp. Ej. 32	33	24,3

Procedimiento de polimerización A

(Ejemplos de polimerización P 1 - P 10, Ejemplos comparativos P 11 y P 12),

Un autoclave seco de 1,8 dm³ se purga con nitrógeno y posteriormente con propileno y se carga con 1500 cm³ de propileno líquido. Se añaden 2 cm³ de triisobutilaluminio (solución al 20% en peso en heptano) y se agita la mezcla durante 15 minutos a 30 °C.

Respecto a las polimerizaciones se utilizan 0,004 mmol de los respectivos compuestos de metaloceno, soportados según los ejemplos 33 o 34. La cantidad correspondiente de polvo de catalizador se suspende en 20 cm³ de heptano y se inyecta con 15 cm³ de heptano. La mezcla de reacción se calienta hasta la temperatura de polimerización de 65 °C y se deja que la polimerización continúe a 65 °C durante 60 minutos. La polimerización se detiene liberando el monómero líquido y enfriando el reactor. El polímero producido se seca bajo presión reducida a 80 °C (los resultados de las polimerizaciones se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3).

El polímero producido en los ejemplos P 1 a P 10 era un polvo de flujo libre de partículas esféricas de polímero con una distribución de tamaño de partícula estrecha y una densidad aparente > 430 g/dm³.

El polímero producido en los ejemplos de comparación P 11 y P 12 mostraba aglomeración de partículas de polímero, la distribución del tamaño de las partículas era mucho más amplia que en los ejemplos P 1 a P 10 y la densidad aparente era < 400 g/dm³. Además, la pared del reactor y el agitador estaban cubiertos por una capa de material polimérico pegajoso.

La prueba de extracción en heptano (de acuerdo con la norma ISO 6427:1992(E)) del polímero producido en los ejemplos de comparación P 11 y P 12 dio como resultado una cantidad intolerable de hasta 5 % en peso de polipropileno de bajo peso molecular con tacticidad reducida (polímero hemioestático y atáctico). Los ensayos correspondientes mediante el uso de los metalocenos y los sistemas catalizadores de acuerdo con la presente invención (ejemplos P 1 a P 10) dieron como resultado cantidades inferiores al 0,5 % en peso.

Procedimiento de polimerización B

(Ejemplos de polimerización P 13 - P 20, Ejemplo de comparación P 21)

Un autoclave seco de 1,8 dm³ se purga con nitrógeno y posteriormente con propileno y se carga con 0,4 Ndm³ de hidrógeno y 1500 cm³ de propileno líquido. Se añaden 2 cm³ de triisobutilaluminio (solución al 20 % en peso en heptano) y se agita la mezcla durante 15 minutos a 30 °C. Para las polimerizaciones se utilizan 0,002 mmol de los respectivos compuestos de metaloceno, soportados según los ejemplos 33 o 34. La cantidad correspondiente de polvo de catalizador se suspende en 20 cm³ de heptano y se inyecta con 15 cm³ de heptano. La mezcla de reacción se calienta hasta la temperatura de polimerización de 65 °C y se deja que la polimerización continúe a 65 °C durante 60 minutos. La polimerización se detiene liberando el monómero líquido y enfriando el reactor. El polímero producido se seca bajo presión reducida a 80 °C (los resultados de las polimerizaciones se resumen en la Tabla 4). Los ejemplos muestran el espectacular aumento de la productividad del catalizador al utilizar hidrógeno como regulador del peso molar junto con los catalizadores de esta invención. En cambio, el aumento de .. productividad del catalizador de comparación fue mucho menor y la pared del reactor y el agitador volvieron a estar cubiertos por una capa de material polimérico pegajoso.

Procedimiento de polimerización C**(Ejemplos de copolimerización P 22 - P 31)**

5 Un autoclave de 5 dm³ seco y purgado con nitrógeno, equipado con un agitador helicoidal, se carga con 0,05 Ndm³ de hidrógeno, 1 cm³ de triisobutilaluminio (solución al 25 % en peso en heptano) y 1500 cm³ de propileno líquido. La mezcla se agita durante al menos 5 minutos (velocidad del agitador 200 rpm) a 20 °C. A continuación, se suspenden aproximadamente 100 mg del respectivo catalizador de metaloceno (producido de acuerdo con el ejemplo 33) en 5 cm³ de aceite blanco y se inyectan con 1500 cm³ de propileno líquido. El autoclave se calienta hasta una temperatura interna de 65 °C. en 10 minutos. Se deja que la reacción de polimerización proceda a 65 °C. durante 90 minutos. La adición de comonómeros se inicia tras la inyección del catalizador en el autoclave y continúa a un ritmo constante durante la fase de calentamiento y el tiempo de polimerización. La copolimerización se detiene por medio de la liberación de los monómeros y el enfriamiento del reactor. El copolímero producido se seca a presión reducida a 80 °C (las cantidades de comonómero añadidas y los resultados de las copolimerizaciones se resumen en la Tabla 5 y la Tabla 6).

Tabla 2
Rendimiento de la polimerización

Ejemplo de polimerización	Catalizador en base al metaloceno del ejemplo	Catalizador producido de acuerdo con el ejemplo	Productividad [kg PP / g metaloceno x h]
P 1	2	34	110,4
P 2	4	34	61,2
P 3	6	34	88,5
P 4	8	33	63,7
P 5	10	34	74,3
P 6	12	33	70,5
P 7	14	33	88,5
P 8	16	34	104,5
P 9	18	33	124,3
P 10	20	34	59,5
Comp. Ej. P 11	Comp. Ej. 23	34	43,8
Comp. Ej. P 12	Comp. Ej. 23	33	36,0

Tabla 3
Propiedades de los polímeros

Ejemplo de polimerización	Polímero m.p. [°C]	MW [g/mol]	M _w /M _n	[% en peso]
P1	152	688100	2,1	0,3
P2	151	649700	2,7	0,5
P3	158	440500	2,3	0,2
P4	156	425200	2,3	0,5
P5	145	245600	2,5	0,3
P6	147	192700	2,1	0,3
P7	149	861000	2,6	0,3
P8	153	705500	2,4	0,2
P9	153	695400	2,2	0,3

P 10	152	692100	2,5	0,3
Comp. Ej. P 11	151	690500		4,1
Comp. Ej. P 12	152	687700	3,0	5,0

Tabla 4

Rendimiento de la polimerización utilizando hidrógeno como regulador del peso molar			
Ejemplo de polimerización	Catalizador en base al metaloceno del ejemplo	Catalizador producido de acuerdo con el ejemplo	Productividad [kg PP / g metaloceno × h]
P 13	2	34	267,4
P 14	4	34	141,2
P 15	6	34	178,3
P 16	10	34	154,7
P 17	12	33	135,2
P 18	14	33	205,4
P 19	16	34	254,4
P 20	18	33	244,2
Comp. Ej. P 21	Comp. Ej. 23	33	66,9

Tabla 5

Condiciones de copolimerización		
Ejemplo de polimerización	Catalizador en base al metaloceno del ejemplo	Comonomero añadido [g de etileno]
P 22	2	25
P 23	2	50
P 24	6	30
P 25	6	90
P 26	6	300
P 27	10	25
P 28	12	25
P 29	14	25
P 30	16	25
P 31	18	25

Tabla 6

Propiedades del copolímero			
Ejemplo de polimerización	Contenido de comonomero [-%: en peso]	Polímero m.p. [°C]	MW [g/mol]
P 22	2,8	146	702000

P 23	5,0	132	604300
P 24	1,8	151	437300
P 25	5,2	143	498500
P 26	17,1	$T_0 = - 33$	527500
P 27	2,2	141	n.m.
P 28	2,0	143	n.m.
P 29	2,5	145	n.m.
P 30	2,3	147	703100
P 31	1,9	148	785500

Polimerización Ejemplo P 32

Se repitió el ejemplo de polimerización P 26. Pero la adición del comonómero no se inició hasta 60 minutos después de la adición del catalizador, es decir, la cantidad de etileno se dosificó en el autoclave durante los 30 minutos restantes del tiempo de polimerización. En lugar de 300 g, sólo se añadieron 180 g de etileno.

- 5 El copolímero de impacto aislado tenía un MFR de 12 dg/min. El polímero se fraccionó y la parte del homopolímero (78% en peso) mostró un punto de fusión de 157 °C, mientras que la parte del caucho copolímero (22% en peso) mostró una T_g de - 55 °C y un contenido de etileno de 43,5% en peso. Las piezas moldeadas por inyección producidas con el polímero, aditivado con 0,05 % en peso de estearato de calcio, 0,1 % de Irganox 1010 e Irgafos 168 cada uno, mostraron un excelente comportamiento de blanqueo por tensión.

10 Polimerización Ejemplo P 33

Se repitió el ejemplo de polimerización P32, pero en lugar de 180 g, se añadieron sólo 100 g de etileno.

- 15 El copolímero de impacto aislado tenía un MFR de 15 dg/min. El polímero se fraccionó y la parte del homopolímero (81% en peso) mostró un punto de fusión de 157 °C, mientras que la parte del caucho copolímero (19% en peso) mostró una T_g de - 35 °C y un contenido de etileno de 18,2% en peso. Las piezas moldeadas por inyección producidas con el polímero, aditivado con 0,25 % en peso de Millad 3968, 0,05 % en peso de estearato de calcio, 0,1 % en peso de Irganox 1010 y 0,1 % en peso de Irgafos 168, mostraron una excelente combinación de rigidez, transparencia y resistencia al impacto a baja temperatura.

Ejemplo de polimerización P 34

Se repitió el ejemplo de polimerización P32, pero en lugar de 180 g, se añadieron sólo 60 g de etileno.

- 20 El copolímero de impacto aislado tenía un MFR de 20 dg/min. El polímero se fraccionó y la parte del homopolímero (80 % en peso) mostró un punto de fusión de 157 °C, mientras que la parte del caucho copolímero (20 % en peso) mostró una T_g de - 9 °C y un contenido de etileno de 10,2 % en peso. Las piezas moldeadas por inyección producidas con el polímero, aditivado con 0,2 % en peso de Millad 3988, 0,05 % en peso de estearato de calcio, 0,1 % en peso de Irganox 1010 y 0,1 % en peso de Irgafos 168, mostraron una excelente combinación de rigidez, transparencia y resistencia al impacto a 0 °C.

Ejemplo de polimerización P 35

Se repitió el ejemplo de polimerización P 26. Pero la adición del comonómero se llevó a cabo de la siguiente manera: Tras la adición del catalizador y durante los primeros 60 minutos de la polimerización, se añadieron 30 g de etileno y durante los 30 minutos restantes del tiempo de polimerización se añadieron 120 g adicionales de etileno.

- 30 El copolímero de impacto aleatorio aislado tenía un MFR de 10 dg/min. El polímero se fraccionó y la parte de copolímero aleatorio (85 % en peso) mostró un punto de fusión de 149 °C y un contenido de etileno de 2,2 % en peso, mientras que la parte de caucho copolímero (15 % en peso) mostró una T_g de - 45 °C y un contenido de etileno de 25,5 % en peso. Las piezas moldeadas por inyección producidas con el polímero, aditivado con 0,22 % en peso de Millad 3988, 0,05 % en peso de estearato de calcio, 0,1 % en peso de Irganox 1010 y 0,1 % en peso de Irgafos 168, mostraron una excelente combinación de rigidez, transparencia y resistencia al impacto a baja temperatura a - 30 °C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla de isómeros racémicos y meso de compuestos de metalloceno que tienen la fórmula:

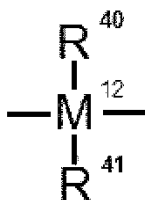


en la que L^1 y L^2 son ligandos idénticos o diferentes y son cada uno un radical hidrocarbonado mononuclear o polinuclear sustituido seleccionado del grupo que consiste en indenilo sustituido, azulenilo, fluorenilo, azapentalenilo, tiapentalenilo y oxapentalenilo, que forman una estructura de sándwich con el átomo M^1 entre ellos,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a unos 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno o un grupo NR_2^{32} , en la que R^{32} se selecciona del grupo formado por un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, o R^1 y R^2 forman uno o más sistemas de anillos,

El M^1 es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos,

R^9 es un puente entre los ligandos L^1 y L^2 que tiene la estructura

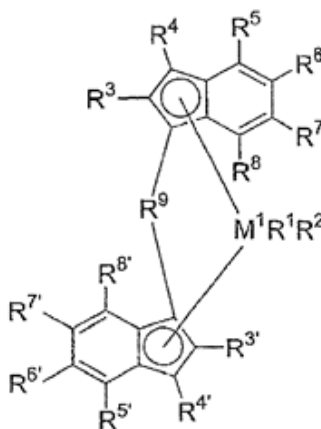


en la que si R^{40} y R^{41} son idénticos, R^{40} y R^{41} se seleccionan del grupo formado por propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo o ciclohexilo, y si R^{40} y R^{41} son diferentes, R^{40} se selecciona del grupo que consiste en butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo y R^{41} se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo,

M^{12} se selecciona del grupo formado por el silicio y el germanio, y

en la que la mezcla de isómeros racémicos y meso, tal como se aísla de la mezcla de reacción, sin ninguna separación posterior de los isómeros racémicos o pseudoracémicos de los isómeros meso o pseudomeso, tiene una proporción en peso de isómeros racémicos a meso superior a 5:1.

2. La composición de la Reivindicación 1, en la que el compuesto tiene la fórmula:



(fórmula 1b)

en la que 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 o un grupo lineal, cíclico o ramificado, con o sin heteroátomos, seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a unos 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a unos 20 átomos de carbono un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición

de que R^3 y $R^{3'}$ no sean hidrógeno, y en el que 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 formen opcionalmente un sistema de anillos de hidrocarburos.

3. La composición de la Reivindicación 2, en la que al menos uno de los R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ incluye un heteroátomo seleccionado del grupo formado por Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br.

- 5 4. La composición de la Reivindicación 2, en la que

M^1 es circonio o hafnio,

R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un átomo de halógeno, o R^1 y R^2 forman juntos uno o más sistemas de anillos,

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un grupo lineal, cíclico o ramificado, con o sin halógeno, seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y

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 se seleccionan cada uno del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo lineal cíclico o ramificado, con o sin heteroátomos, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y $R^{5'}$, $R^{6'}$ forman un sistema de anillos de hidrocarburos.

5. La composición de la Reivindicación 2, en la que

M^1 es de circonio,

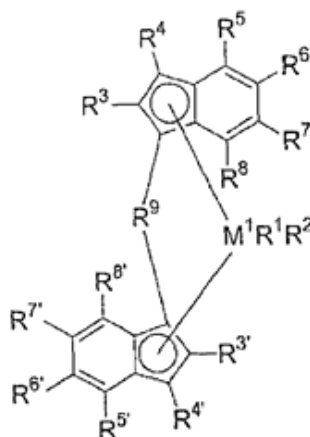
R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo formado por metilo, cloro y fenolato,

R^3 y $R^{3'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo lineal, cíclico o ramificado, con o sin halógeno, que se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono y un grupo alqueno de 2 a unos 10 átomos de carbono,

R^4 y también $R^{4'}$ son hidrógeno, y

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y $R^{5'}$, $R^{6'}$ forman un sistema de anillos de hidrocarburos.

6. La composición de la Reivindicación 1, en la que el compuesto tiene la fórmula:



(fórmula 1c)

en la que 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 de ellos es un átomo de hidrógeno, o un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con o sin heteroátomos y seleccionado entre un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, 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 sean cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

7. La composición de la Reivindicación 6, en la que al menos uno de R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y

R⁸ incluye un heteroátomo seleccionado del grupo formado por Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br.

8. La composición de la Reivindicación 6, en la que M¹ es circonio o hafnio,

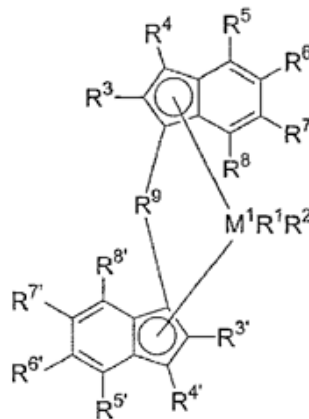
R¹ y R² son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a unos 10 átomos de carbono y un átomo de halógeno, o R¹ y R² forman juntos uno o más sistemas de anillos,
 R³ y R^{3'} son idénticos o diferentes y cada uno de ellos es un grupo lineal, cíclico o ramificado, con o sin halógeno, y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono y un grupo alqueno de 2 a unos 10 átomos de carbono, y
 R⁴, R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{4'}, R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a unos 10 átomos de carbono, con o sin un heteroátomo, y
 R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y cada uno es un grupo arilo sustituido de 6 a unos 40 átomos de carbono.

9. La composición de la Reivindicación 6, en la que M¹ es circonio,

R¹ y R² son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un átomo de halógeno, o R¹ y R² forman juntos uno o más sistemas de anillos,
 R³ y R^{3'} son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en un metilo lineal, cíclico o ramificado, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo,
 R⁴ y R^{4'} son ambos hidrógeno,
 R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a unos 10 átomos de carbono, con o sin un heteroátomo, y
 R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo formado por naftilo, para-(Ci-Cio-alquilo)fenilo, para-(C₁-C₁₀-fluoroalquilo)fenilo, meta-(C₁-C₁₀-alquilo)fenilo, meta-(Ci-Cio-alquilo)fenilo, meta, meta'-(C₁-C₁₀-alquilo)₂fenilo y meta, meta'-(C₁-C₁₀ fluoroalquilo)₂fenilo.

10. La composición de la Reivindicación 9, en la que R¹ y R² son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, cloro y fenolato.

11. La composición de la Reivindicación 1, en la que el compuesto tiene la fórmula



(fórmula 1d)

en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 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, con o sin heteroátomos, y seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a unos 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a unos 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición de que R⁵ y R^{5'} sean idénticos o diferentes y sean cada uno un grupo arilo sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono,

R³ es un grupo hidrocarburo lineal, con o sin un heteroátomo, y seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a unos 20 átomos de carbono, un grupo alquilo sustituido por arilo de 7 a unos 40 átomos de carbono y un grupo alqueno sustituido por arilo de 8 a unos 40 átomos de carbono, y

R^{3'} es un grupo hidrocarburo, cíclico o ramificado en la posición α, con o sin un heteroátomo, y seleccionado del

grupo que consiste en un grupo alquilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alqueno 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 y un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

5 12. La composición de la Reivindicación 11, en la que M¹ es circonio o hafnio,

R¹ y R² son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un átomo de halógeno, o R¹ y R² forman juntos uno o más sistemas de anillos,

10 R³ se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, con o sin un halógeno,

R³ se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo de 3 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono y cíclico o ramificado en la posición α, un grupo alqueno de 3 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono, y un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono,

15 R⁴, R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{4'}, R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a unos 20 átomos de carbono, con o sin un halógeno, y

20 R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido de 6 a unos 40 átomos de carbono, seleccionado del grupo que consiste en para-(Ci-Cio-alquilo)fenilo, meta-(C₁-C₁₀-alquilo)fenilo, y meta, meta'-(C₁-C₁₀-alquilo)₂fenilo.

13. La composición de la Reivindicación 11, en la que M¹ es circonio,

R¹ y R² son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, cloro y fenolato,

R³ se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo,

25 R³ se selecciona del grupo formado por isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, ciclobutilo, 1-metil-butilo, 1-etil-butilo, 1-metil-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopento-2-enilo, ciclopento-3-enilo, ciclohex-2-enilo, ciclohex-3-enilo y para-metilciclohexilo,

R⁴ y también R^{4'} son hidrógeno, y

30 R⁶, R⁷, R⁸ y también R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente unos 10 átomos de carbono, con o sin un heteroátomo, y

R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en p-isopropilo-fenilo, p-terc-butil-fenilo, p-s-butil-fenilo, p-ciclohexilo-fenilo, p-trimetilsililo-fenilo, p-adamantilo-fenilo, p-tris(trifluorometil)metil-fenilo y m,m'-dimetil-fenilo.

14. La composición de la Reivindicación 1, en la que el compuesto aislado se selecciona del grupo que consiste en:

35 Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-isopropil-fenil)indenilo)(2-metil-4-(p-isopropil-fenil)-zirconio, Dicloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-terc-butil-fenil)indenilo)(2-metil-4-(p-terc-butil-fenil) indenilo), dicloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-terc-butil-fenil)indenilo)(2,7-dimetil-4-(p-terc-butil-fenil)-dicloruro de circonio, A-(2-isopropil-4-(p-terc-butil-fenil)indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-(p-terc-butil-fenil) indenil)-dicloruro de circonio, Cloruro de circonio A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-terc-butil-fenil)indenil)(2,6-dimetil-4-(p-terc-butil-fenil)-zirconio, Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-sec-butil-fenil)indenilo)(2-metil-4-(p-sec-butil-fenil)indenilo)-zirconio, Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-ciclohexil-fenil)indenilo)(2-metil-4-(p-ciclohexil-fenil)-zirconio, Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-trimetilsilil)indenilo)(2-metil-4-(p-trimetilsilil)indenilo), Cloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-adamantil-fenil)indenil)(2-metil-4-(p-adamantil-fenil)indenil), Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-tris(trifluorometil)metil-fenilo)indenilo)(2-metil-4-(p-tris(trifluorometil)metil-fenilo)-zirconio; Dicloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(p-terc-butil-fenil)indenilo)(2-metil-4-fenil-indenilo), dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc-butil-fenil)indenil)(2,7-dimetil-4-fenil-indenil)-dicloruro de circonio, A-(2-isopropil-4-(p-terc-butil-fenil)indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-fenil-indenil)-dicloruro de circonio, Dicloruro de circonio A-(2-isopropil-6-metil-4-(p-terc-butil-indenil)(2,6-dimetil-4-fenil-indenilo), dicloruro de circonio A-(2-isopropil-4-fenil-indenil)(2,7-dimetil-4-(p-terc-butil-fenil)indenil)dicloruro de circonio, A-(2-isopropil-4-fenil-indenil)(2,5,6,7-tetrametil-4-(p-terc-butil-fenil) indenil)-dicloruro de circonio, Dicloruro de A-(2-isopropil-6-metil-4-fenil-indenil)(2,6-dimetil-4-(p-terc-butil-fenil)-zirconio, Dicloruro de A-(2-isopropil-4-(p-terc-butil-fenil)indenil)(2-metil-4-(4-naftil)-indenil)-zirconio, Dicloruro de circonio A-(2-isopropil-4-(4-naftil)-indenil)(2-metil-4-(p-terc-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(4-naftil-indenil)zirconio, Dicloruro de A-bis(2-metil-benzo-indenil)zirconio, Dicloruro de A-bis(2-metilindenil)zirconio, Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(1-naftil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(2-naftil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-fenil-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-t-butil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-isopropil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-etil-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-acetilo-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2,4-dimetil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-etil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-fenil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4,6 diisopropil-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4,5 diisopropil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2,4,6-trimetil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2,5,6-trimetil-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2,4,7-trimetil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-5-isobutil-indenil), dicloruro de

circonio A-bis(2-metil-5-t-butil-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(tert-butil-indenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-metil-4-(4-metilfenilo)-indenilo), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4-etilfenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenilo)-indenilo), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4-tert-butil-fenilo)-indenilo), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenilo)-indenilo),
 5 Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-etil-fenil)-indenilo), dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenilo), dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4-tert-butil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-metil-4-(4-etil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-metil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-metil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-etil-4-(4-tert-butil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-etil-4-(4-metil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-etil-4-(4-etilfenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-etil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-etil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil)zirconiodimetilo, A-bis(2-isopropil-4-(tert-butil-fenil)-indenil)dicloruro de circonio, A-bis(2-isopropil-4-(4-metil-fenil)-indenil)dicloruro de circonio, Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4-etil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4-trifluorometil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4-metoxi-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), dicloruro de hafnio A-bis(2-isopropil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de titanio A-bis(2-isopropil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-metil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-fenil)-indenil),
 10 dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-metil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-etil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-isopropil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-pentilo-fenilo)-indenilo), dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-ciclohexil-fenilo)-indenilo),
 15 Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-isopropil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenilo), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenilo)-indenilo), dicloruro de titanio A-bis(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil),
 20 Dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-(4'-etil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-etil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-n-butil-fenilo)-indenilo), dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-hexil-fenilo)-indenilo), dicloruro de A-bis(2-etil-4-(4'-pentilo-fenilo)-indenilo), Dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-etil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-fenil-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-metil-alfenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-n-propil-4-(4'-hexil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-n-propil-4-(4'-tert-butil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-fenilo-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-metil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-etilfenil)-indenilo), dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenilo), dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4-n-butil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-hexil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-ciclohexil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-sec-butilfenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-n-butil-4-(4'-tert-butil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-fenilo-indenilo), Dicloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-metil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-etil-fenil)-indenil), dicloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-n-propil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-iso-propil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-bis(2-hexil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-sec-butil-fenil)-indenil),
 50 Dicloruro de circonio A-bis(2-hexil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), A-bis(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil)zirconioibis(dimetilamina), A-bis(2-etil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil)zirconiodibencilo, A-bis(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil)zirconiodimetil, Cloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio, Cloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconio, Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-etil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropilfenil)-indenil), Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-isopropil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil),
 60 Dicloruro de circonio A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-s-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentilo-fenilo)-indenilo), Dicloruro de A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentilo-fenil)-indenil)-zirconio, Dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-pentilo-fenil)-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)-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)-zirconio, Dicloruro de A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-n-hexil-fenil)-indenil)-dicloruro de circonio, A-(2,5-dimetil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-ciclohexil-fenil)-indenil) dicloruro de circonio, Dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-indenil)-zirconio, Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-trimetilsilil-fenil)-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)-zirconio, Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-adamantil-fenil)-indenil), Cloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenil)-zirconio, A-(2,5-dimetil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenil)-indenil) dicloruro de circonio, A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenil)-indenil) dicloruro de circonio, Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-(4'-tris(trifluorometil)metil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-n-butil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(2-metil-4-(4'-tert-butil-fenil)-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metilindenilo), dicloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(2-metilindenilo), dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metilindenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metilindenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metilindenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-5-azapentaleno)(indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-5-azapentaleno)(indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(indenilo), Dicloruro de circonio A-(2,5-dimetil-N-fenil-6-azapentaleno)(indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(indenilo), dicloruro de circonio A-(2-metil-5-tiapentaleno)(indenilo), dicloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(indenilo), dicloruro de circonio A-(2,5-dimetil-4-tiapentaleno)(indenilo) dicloruro de circonio, dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenilo), dicloruro de A-(2-metil-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil), Dicloruro de circonio A-(2-metil-N-fenil-5-azapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenilo), Dicloruro de circonio A-(2-metil-4-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenilo) Dicloruro de circonio A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil), dicloruro de circonio A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4-fenil-indenil), dicloruro de circonio A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo) dicloruro de circonio, dicloruro de A-(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo), A-(2-metil-N-fenil-5-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo) dicloruro de circonio, dicloruro de A-(2-metil-N-fenil-6-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo), dicloruro de A-(2-metil-4-azapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo)zirconio, Dicloruro de A-(2-metil-5-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo), Dicloruro de A-(2-metil-6-tiapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenilo), Dicloruro de A-(2-metil-4-oxapentaleno)(2-metil-4,5-benzo-indenil)dicloruro de circonio, 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 circonio A-bis(2-metil-4-azapentaleno), dicloruro de circonio A-bis(2-metil-N-fenil-4-azapentaleno) y dicloruro de circonio A-bis(2-metil-4-tiapentaleno),

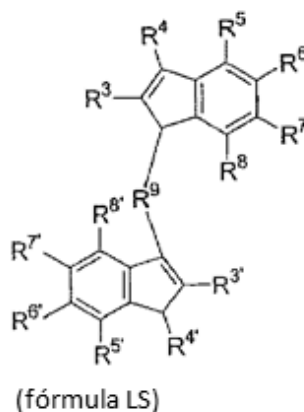
en el que

A se selecciona del grupo que consiste en isómeros estructurales de Dipropilsilanodiilo, Dibutilsilanodiilo, Dipentilsilanodiilo, Dihexilsilanodiilo, Diheptilsilanodiilo, Dioctilsilanodiilo, Dinonilsilanodiilo, Didecilsilanodiilo, Didecilsilanodiilo, Dipropilgermanodiilo, Dibutilgermanodiilo, Dipentilgermanodiilo, Dihexilgermanodiilo, Diheptilgermanodiilo, Dioctilgermanodiilo, Dinonilgermanodiilo, Didecilgermanodiilo, Didecilgermanodiilo o Didecilgermanodiilo, Hexil(metil)germanodiilo, Butil(metil)silanodiilo, Butil(etil)silanodiilo, Butil(propil)silanodiilo, pentil(metil)silanodiilo, pentil(etil)silanodiilo, pentil(propil)silanodiilo, hexil(metil)silanodiilo, hexil(etil)silanodiilo y hexil(propil)silanodiilo.

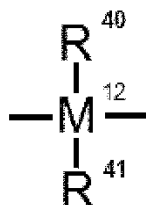
15. La composición de la Reivindicación 14, en la que la unidad A se selecciona del grupo que consiste en: Di-n-propilsilanodiilo, Di-n-butilsilanodiilo, Di-n-pentilsilanodiilo, Di(ciclopentilo)silanodiilo, Di-n-hexilsilanodiilo, Ciclohexil(metil)silanodiilo, (n-butil)(metil)silanodiilo y (n-hexil)(metil)silanodiilo.

16. Un procedimiento para la producción de una mezcla de isómeros racémicos y meso de compuestos metalocénicos que comprende las etapas de:

a) proporcionar un sistema de ligando de la fórmula:



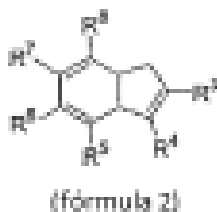
en la que R^9 es un puente que tiene la estructura



en la que si R^{40} y R^{41} son idénticos, R^{40} y R^{41} se seleccionan del grupo que consiste en propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo o ciclohexilo, y si R^{40} y R^{41} son diferentes, R^{40} se selecciona del grupo que consiste en butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo y R^{41} se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo,

M^{12} se selecciona del grupo formado por el silicio y el germanio, y

$R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ y también $R^{3'}, R^4', R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, o un grupo lineal, cíclico o ramificado, con o sin heteroátomos, seleccionado del grupo que consiste en 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, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, con la condición de que R^3 y $R^{3'}$ no sean hidrógeno o en el que 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 $R^{7'}, R^{8'}$ forman uno o más sistemas de anillos de hidrocarburos, en el que dicho sistema de ligandos se produce por desprotonación de un compuesto de la fórmula



con una base en un disolvente inerte a temperaturas de -70°C a 80°C ; y

b) combinar dicho sistema de ligando de fórmula LS con un compuesto que tenga la fórmula M^1X_4 a una temperatura de aproximadamente -70°C a aproximadamente 80°C , donde M^1 se selecciona del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio y X es un halógeno, para proporcionar un compuesto (s) de metalloceno que tenga una relación en peso de isómeros racémicos a meso de más de 5: 1 como aislado de la mezcla de reacción, sin ninguna separación posterior de los isómeros racémicos o pseudoracémicos de los isómeros meso o pseudomeso.

17. El procedimiento de la Reivindicación 16, en el que la relación en peso entre los isómeros racémicos y los meso es superior a 10:1 sin ninguna otra separación de los isómeros racémicos de los meso.

18. El procedimiento de la Reivindicación 16, en el que la relación en peso entre los isómeros racémicos y los meso es superior a 15:1 sin ninguna otra separación de los isómeros racémicos de los meso.

19. El procedimiento de la Reivindicación 16, en el que la proporción en peso de los isómeros racémicos con respecto a los meso es superior a 20: 1 sin ninguna otra separación de los isómeros racémicos de los meso isómeros.

5 20. Una composición catalizadora que comprende:

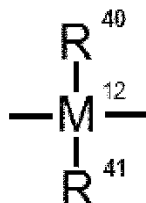
a) isómeros mixtos de al menos un compuesto de metaloceno que tenga la fórmula 1a:



10 en la que L^1 y L^2 son ligandos idénticos o diferentes y son cada uno un radical hidrocarbonado mononuclear o polinuclear sustituido seleccionado del grupo que consiste en indenilo sustituido, azuleno, fluoreno, azapentaleno, tiapentaleno y oxapentaleno, que forman una estructura de sándwich con el átomo M^1 , entre ellos,

15 R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno del grupo que consiste en 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 arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno y un grupo NR_2^{32} , en el que R^{32} se selecciona del grupo formado por un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, o R^1 y R^2 forman uno o más sistemas de anillos,

20 El M^1 es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos, R^9 es un puente entre los ligandos L^1 y L^2 que tiene la estructura



25 en la que si R^{40} y R^{41} son idénticos, R^{40} y R^{41} se seleccionan del grupo formado por propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo o ciclohexilo, y si R^{40} y R^{41} son diferentes, R^{40} se selecciona del grupo que consiste en butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo y R^{41} se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexilo,

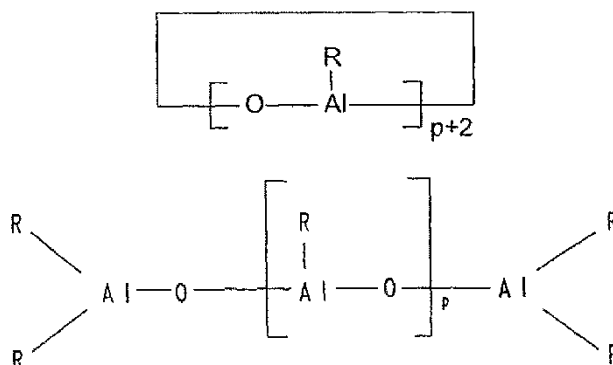
30 M^{12} se selecciona del grupo formado por el silicio y el germanio, y

en el que el compuesto aislado de la mezcla de reacción, sin ninguna separación posterior de los isómeros racémicos o pseudoracémicos de los isómeros meso o pseudomeso, tiene una proporción de isómeros racémicos o pseudoracémicos con respecto a los isómeros meso o pseudomeso superior a 5:1;

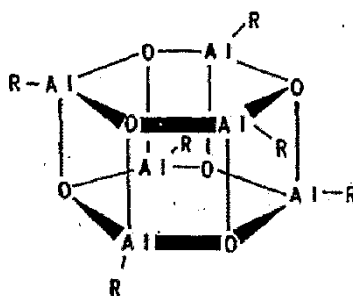
b) al menos un cocatalizador; y

c) al menos un soporte poroso.

35 21. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es un aluminoxano que tiene una de las siguientes fórmulas:



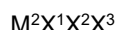
o bien,



en la que R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y bencilo, y p es un número entero de 2 a 50.

- 5 22. La composición catalizadora de la Reivindicación 21, en la que la relación atómica del aluminio del aluminoxano con el metal M^1 del metalloceno oscila entre aproximadamente 10: 1 a aproximadamente 1000:1.

23. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es un ácido de Lewis que tiene la fórmula:



- 10 en el que M^2 se selecciona del grupo que consiste en boro, aluminio y galio, y X^1 , X^2 y X^3 son iguales o diferentes y se seleccionan individualmente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono y un grupo alquilo, aralquilo, haloalquilo o haloarilo que tenga de 1 a unos 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a unos 20 átomos de carbono en el radical arilo, en el que el componente halógeno se
15 selecciona del grupo formado por flúor, cloro, bromo y yodo.

24. La composición catalizadora de la Reivindicación 23, en la que el ácido de Lewis se selecciona del grupo que consiste en trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil) borano, tris(3,5-difluorofenil) borano, tris(4-fluorometilfenil) borano, tris(2,4,6-trifluorofenil) borano, tris(penta-fluorofenil) borano, tris (tolil) borano, tris (3,5-dimetil-fenil) borano, tris(3,5-difluorofenil) borano y tris (3,4,5-trifluorofenil) borano.
20

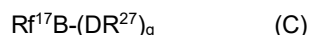
25. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es un compuesto iónico que contiene un anión no coordinador seleccionado del grupo que consiste en borato de tetrakis (pentafluorofenil), tetrafenilborato, SbF_6^- , CF_3SO_3 y ClO_4^- .

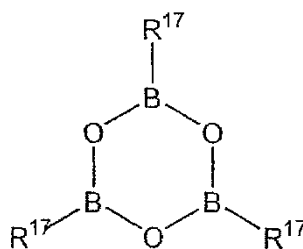
26. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el soporte poroso se selecciona del grupo que consiste en óxidos inorgánicos, sales inorgánicas y polvos de polímero.
25

27. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el soporte poroso se selecciona del grupo que consiste en sílice, alúmina, aluminosilicatos, zeolitas, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2O , K_2O , Li_2O , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ y combinaciones de los mismos.

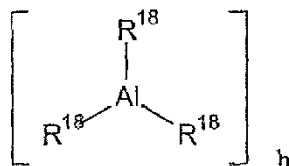
- 30 28. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el soporte poroso se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, polibuteno, poliestireno, poliestireno reticulado con divinilbenceno, cloruro de polivinilo, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliéster, poliactal y alcohol polivinílico.

- 35 29. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es un producto de reacción de al menos un compuesto de las fórmulas (C) y/o (D) y/o (E) con al menos un compuesto de la fórmula (F)





(E)



(F)

en la que

R^{27} es un átomo de hidrógeno o un grupo que contiene carbono C_1-C_{40} sin boro, seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 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 y un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono,

R^{17} y R^{18} son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo que contiene carbono C_1-C_{40} , seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo haloalquilo de 1 a aproximadamente 20 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 haloarilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a unos 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a unos 40 átomos de carbono, un grupo haloarilalquilo de 7 a unos 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a unos 40 átomos de carbono y un grupo haloalquilarilo de 7 a unos 40 átomos de carbono o R^{17} es un grupo- $OSiR^{51}_3$, en el que los grupos R_{51} son iguales o diferentes y tienen el mismo significado que R^{17} ,

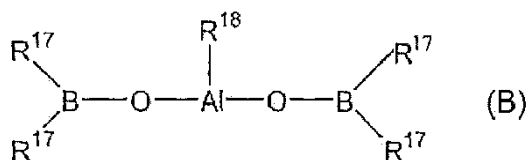
D es un elemento del grupo principal VI de la tabla periódica de los elementos o un grupo NR^{61} , en el que R^{61} es un átomo de hidrógeno o un grupo de hidrocarburos C_1-C_{20} , seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono,

f es un número entero de 0 a 3,

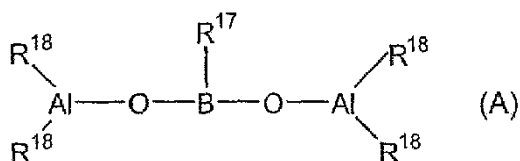
g es un número entero de 0 a 3, y

h es un número entero del 1 al 10.

30. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es un compuesto o una mezcla de compuestos de las fórmulas (A) y/o (B)



(B)



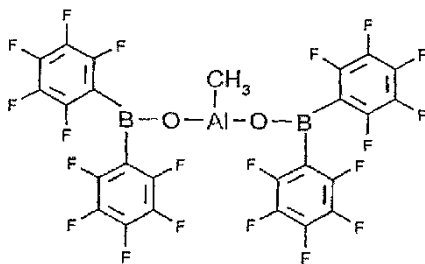
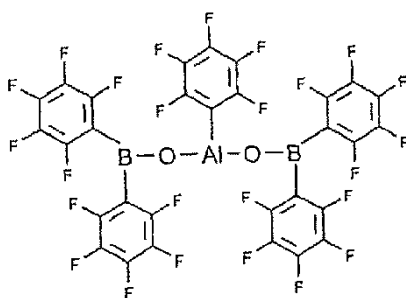
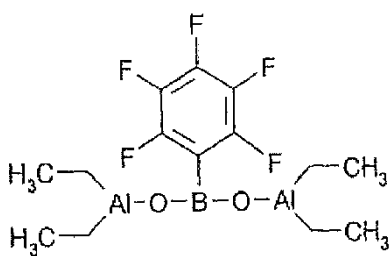
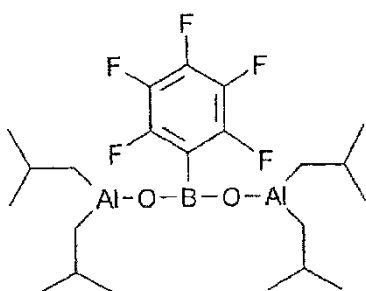
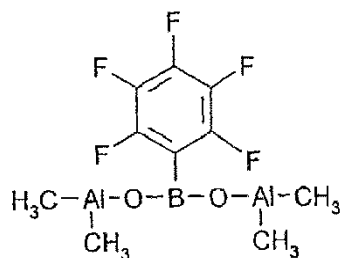
(A)

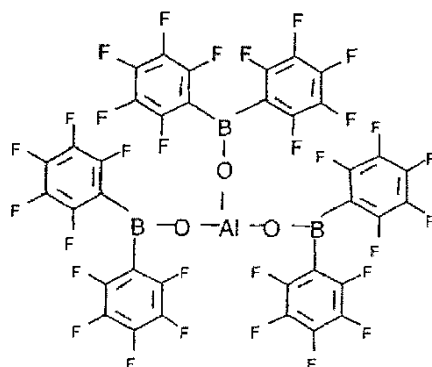
en las que R^{17} y R^{18} son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo que contiene carbono C_1-C_{40} , seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo haloalquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo haloarilo de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo ariloxi de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono aproximadamente, un grupo haloarilalquilo de

7 a 40 átomos de carbono aproximadamente, un grupo alquilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono y un grupo haloalquilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono o R^{17} es un grupo- $OSiR^{51}_3$, en el que los grupos R^{51} son iguales o diferentes y tienen el mismo significado que R^{17} .

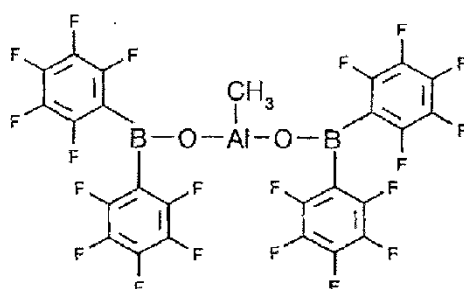
31. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es un compuesto o una mezcla de compuestos de las siguientes fórmulas

5

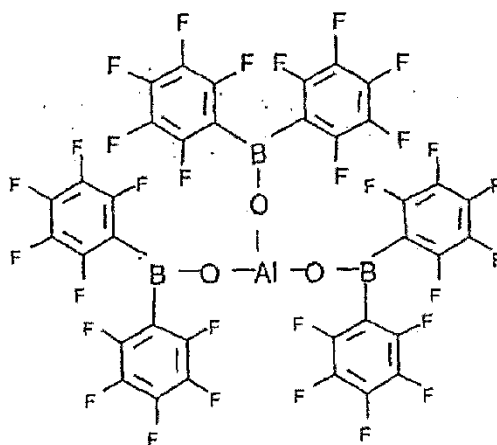




32. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es



33. La composición catalizadora de la Reivindicación 20, en la que el cocatalizador es

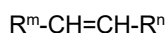


5

34. Un procedimiento para la polimerización de olefinas que comprende el contacto de una o más olefinas, cada una de las cuales tiene de unos 2 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono, en condiciones de reacción de polimerización con la composición catalizadora de cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 33.

35. El procedimiento de la Reivindicación 34, en el que al menos una olefina es una 1-olefina.

10 36. El procedimiento de la Reivindicación 34, en el que al menos una olefina tiene la fórmula:



en el que R^m y R^n son idénticos o diferentes y se seleccionan cada uno individualmente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono o R^m y R^n juntos forman uno o más anillos.

15 37. El procedimiento de la Reivindicación 34, en el que las olefinas incluyen etileno y una o más 1-olefinas que tienen de 4 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono.

38. El procedimiento de la Reivindicación 34, en el que las olefinas incluyen propileno.

39. El procedimiento de la Reivindicación 34, en el que las olefinas incluyen propileno y etileno.

40. El procedimiento de la Reivindicación 34, en el que las olefinas incluyen propileno y una o más 1-olefinas que tienen de 4 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono.
41. El procedimiento de la Reivindicación 34, en el que las olefinas incluyen propileno, etileno y una o más 1-olefinas que tienen de 4 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono.
- 5 42. Un procedimiento para la polimerización de olefinas que comprende: poner en contacto una o más olefinas, cada una de las cuales tiene de 2 a aproximadamente unos 20 átomos de carbono, en condiciones de reacción de polimerización, con una composición de catalizador que incluye al menos un compuesto que tiene la fórmula 1a como se establece en la reivindicación 1, 2, 6 u 11, respectivamente.