



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 882**

51 Int. Cl.:
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04814124 .6**
96 Fecha de presentación : **14.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1701963**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Composiciones de haloaluminoxano, su preparación, y su uso en catálisis.**

30 Prioridad: **31.12.2003 US 751144**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.07.2011

73 Titular/es: **ALBEMARLE CORPORATION**
451 Florida Street
Baton Rouge, Louisisna 70801-1765, US

72 Inventor/es: **Sangokoya, Samuel, A.;**
Luo, Lubin;
Diefenbach, Steven, P.;
Strickler, Jamie, R. y
Bauch, Christopher, G.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 362 882 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

Composiciones de haloaluminóxano, su preparación, y su uso en catálisis

5

Campo técnico

Esta invención se relaciona con novedosas composiciones de fluoroaluminóxano, novedosas composiciones de cloroaluminóxano, y novedosas composiciones de bromoaluminóxano que son de particular utilidad en la formación de nuevos sistemas de catálisis, con métodos para la preparación de estas composiciones de haloaluminóxano y sistemas de catálisis, para el uso de tales sistemas de catálisis en la polimerización (homopolimerización y copolimerización) de olefinas, dienos o similares.

10

Antecedentes

15

Los compuestos de alquil aluminio parcialmente hidrolizados conocidos como aluminóxanos (a.k.a. aluminóxanos) son efectivos en la activación de metalocenos para la polimerización de olefinas. El metilaluminóxano (a.k.a. metilaluminóxano) ha llegado a ser el cocatalizador de aluminio preferido en la industria. Es disponible comercialmente en la forma de soluciones de 10 a 30% en peso en un solvente aromático, típicamente tolueno.

20

Se ha reportado modificaciones al metilaluminóxano. Por ejemplo la patente de los Estados Unidos No. 5, 329,032 divulga el uso de grupos orgánicos que tienen heteroátomos ricos en electrones, tales como oxígeno o nitrógeno, en metilaluminóxano para incrementar la estabilidad del metilaluminóxano. Se cree que los grupos orgánicos unidos al heteroátomo suministran el incremento observado en la solubilidad del metilaluminóxano.

25

Especies de flúor han sido reportadas en aluminóxanos; de nuevo, estas especies de flúor son parte de un grupo orgánico, cuyo grupo orgánico está unido al sitio del aluminio. Véase la patente de los Estados Unidos No. 6, 153,550, donde las estructuras de pentafluorofenilo están unidas al aluminóxano, y véase la patente de Estados Unidos No. 6, 211,111 B1 para estructuras fluoroaromáticas adicionales unidas al aluminóxano.

30

Los hidrocarburos clorados, particularmente diclorobenceno han sido reportados para minimizar la formación de gel cuando se mezclan con aluminóxanos. Se contempló o reportó la no reacción de los hidrocarburos clorados con el aluminóxano; véase JP-A-4 049 293.

35

Los aluminóxanos halogenados han sido reportados en la patente de Estados Unidos No. 6, 306,986 B1 (están referidos allí mismo como alquilhaloaluminóxanos). Estos aluminóxanos halogenados se requeridos por tener un alto grado de halogenación, y no son derivados de los aluminóxanos prefabricados.

40

Los aluminóxanos halogenados se reportan en WO 03/082466, y se denominan allí mismo como hidrocarbillohaloaluminóxanos. Los hidrocarbillohaloaluminóxanos no se derivan de un aluminóxano prefabricado y tienen un alto grado de halogenación.

Resumen de la invención

45

De acuerdo con esta invención, se trata de un proceso de tecnología simple, rápido y de bajo coste para la producción de composiciones novedosas de fluoroaluminóxano, composiciones novedosas de cloroaluminóxanos y composiciones novedosas de bromoaluminóxanos. Tales composiciones típicamente se han considerado de estabilidad baja inerte en condiciones anhidras, mientras mantienen su solubilidad en solventes hidrocarburos, especialmente solventes hidrocarburos aromáticos; además de estos aspectos deseables, las nuevas composiciones de la invención se realizan también tal como, sino mejor que, aluminóxanos no halogenados cuando se usan como cocatalizadores en la polimerización de olefinas. En las composiciones de haloaluminóxanos de la invención, se cree que uno o más átomos de halógeno se enlazan directamente al aluminóxano.

50

55

Las composiciones de fluoroaluminóxano de esta invención, las composiciones de cloroaluminóxano de esta invención y las composiciones de bromoaluminóxano de esta invención muestran características mejoradas cuando se comparan con algunos aluminóxanos. Las composiciones de fluoroaluminóxano son más preferidas porque el

fluoroaluminóxano muestra un mayor grado de acrecentamiento que el del cloroaluminóxano y bromoaluminóxano, cuando se comparan las propiedades de los aluminóxanos no halogenados correspondientes. Sin embargo, se entiende que también es deseable el grado de acrecentamiento en las características de los cloroaluminóxanos y bromoaluminóxanos de esta invención.

5 Aunque algunos aluminóxanos no similares a menudo tienden a fatigarse o a formar geles durante el almacenamiento especialmente con temperaturas elevadas, las composiciones de fluoroaluminóxano de esta invención, composiciones de cloroaluminóxano de esta invención y composiciones de bromoaluminóxano de esta invención tienen tendencias reducidas significativamente hacia la formación de geles cuando están en solución en un solvente aromático.

10 Estas nuevas composiciones de fluoroaluminóxano, composiciones de cloroaluminóxano y composiciones de bromoaluminóxano son útiles como activadores o cocatalizadores con una amplia variedad de catalizadores de metales de transición para formar homopolímeros o copolímeros de olefina. Puesto que los fluoroaluminóxanos, cloroaluminóxanos y bromoaluminóxanos de esta invención son usados como cocatalizadores, los fluoroaluminóxanos, cloroaluminóxanos y bromoaluminóxanos se denominan algunas veces cocatalizadores en este documento. De aquí en adelante, los fluoroaluminóxanos, cloroaluminóxanos y bromoaluminóxanos se denominan colectivamente como haloaluminóxanos, en el entendimiento de que el halógeno puede ser flúor, cloro, y/o bromo. La invención también incluye composiciones de haloaluminóxano que tienen mezcla de dos o más halógenos, en la cual hay al menos dos elementos diferentes de halógeno presentes en la composición del haloaluminóxano.

15 Los aluminóxanos son también llamados aluminóxanos. Así, los términos fluoroaluminóxano y fluoroaluminóxano son considerados como sinónimos con el término fluoroaluminóxano. Análogamente para los cloroaluminóxanos, los términos cloroaluminóxano y cloroaluminóxano son considerados como sinónimos con el término cloroaluminóxano. Similarmente para los bromoaluminóxanos los términos bromo aluminóxano y bromo aluminóxano son considerados como sinónimos con el término bromoaluminóxano.

20 Esta invención suministra dos nuevos tipos de especies. Una de estas especies es un complejo de haloaluminóxano iónico, el cual, de acuerdo con la teoría, se cree que comprende un catión orgánico y un sitio de anión aluminio del aluminóxano, en donde una de las especies coordinadas del sitio de anión aluminio es un átomo de halógeno. Se entiende que los complejos iónicos se han pensado para que existan solo en un pequeño número de sitios de anión de aluminio del aluminóxano, en particular aquellos sitios de aluminio a los cuales se coordina un átomo de halógeno. Por simplicidad, las especies enteras que contienen estos complejos iónicos se denominan como un complejo de haloaluminóxano iónico.

35 Otra nueva especie de esta invención es un aluminóxano parcialmente halogenado, del cual se cree que está comprendido como un aluminóxano neutral en donde los átomos de halógeno están coordinados con algunos de los átomos de aluminio del aluminóxano. El término haloaluminóxano se usa para referirse tanto los complejos haloaluminóxano iónico y los aluminóxanos parcialmente halogenados.

40 En una de las realizaciones de esta invención se provee una composición de haloaluminóxano en donde el halógeno es flúor, cloro, y/o bromo. La cantidad de átomos de halógeno presente en la composición de haloaluminóxano está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% con respecto a los átomos de aluminio. Estas composiciones de haloaluminóxano pueden ser formadas de componentes que comprenden (a) al menos un aluminóxano y (b) al menos un agente de halogenación. El agente de halogenación es

45 (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

50 (ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;

o

(iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

55 o

(iv) al menos un compuesto estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

5 (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m es = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

(vi) mezclas de uno de cualquiera de los dos o más de (i) – (v).

10 Un método alternativo para formar las composiciones de la invención es tener el agente de halogenación presente durante la formación del aluminóxano deseado, por ejemplo, durante la hidrólisis del hidrocarbilo aluminio usado para formar el aluminóxano.

15 En todavía otra realización, esta invención provee procesos tecnológicos por el cual tales haloaluminóxanos pueden ser preparados. Un proceso tal que comprende mezclado, en un ambiente inerte, anhidro, (a) al menos un aluminóxano y (b) al menos un agente de halogenación el cual es

20 (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

(ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;

o

25 (iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

30 (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

35 (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m es = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

(vi) mezclas de uno de cualquiera de los dos o más de (i) – (v).

40 en donde la cantidad de átomos de halógeno está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio, tal que se forma una composición de haloaluminóxano.

45 Otros procesos para la preparación de haloaluminóxanos de la invención comprende contactar al menos un hidrocarbilo aluminio con al menos un agente de halogenación durante la hidrólisis del hidrocarbilo aluminio. De nuevo, la cantidad de átomos de halógeno está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio, tal que se forma una composición de haloaluminóxano.

Otra realización de esta invención es una composición formada de una interacción entre componentes que comprende,

50 (I) ya sea un haloaluminóxano en donde la cantidad de átomos de halógeno está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio, o

(a) al menos un aluminóxano y (b) al menos un agente de halogenación, en donde la cantidad de átomos de halógeno está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio;

55 y (II) al menos un compuesto de catálisis o complejo de metal de transición de Grupos 3 a 11 que incluyen las series de lantánidos y las series actínidos. Otras realizaciones se relacionan con los procesos de polimerización en las cuales una composición de haloaluminóxano de esta invención se emplea como un activador o cocatalizador.

Esta invención también involucra, *inter alia*, como realizaciones especialmente preferidas de las mismas, una composición de catalizador comprendido de un producto de reacción de un haluro o pseudo haluro (alcóxido, oxihaluro, etc.), u otro compuesto de catalizador metálico de transición Ziegler-Natta y una composición de haloaluminoxano de esta invención.

- 5 Métodos para la producción de tales composiciones de catalizadores y métodos de monómeros de polimerización o copolimerización olefinica usando tales composiciones de catalizador forman todavía realizaciones adicionales de esta invención.
- 10 Estas y otras realizaciones y aspectos de esta invención serán todavía adicionalmente aparentes de la próxima descripción y reivindicaciones anexas.

Breve descripción del dibujo

- 15 La Figura 1 es una representación esquemática postulada alargada de uno de los complejos preferidos de fluoroaluminoxano iónico coloreado azul de esta invención.

Descripción detallada adicional de esta invención

- 20 Para formar las nuevas composiciones de fluoroaluminoxano, cloroaluminoxano, y/o bromoaluminoxano de esta invención, un aluminoxano se hace reaccionar con al menos un agente de halogenación. Tal agente de halogenación es

- 25 (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

- (ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;

- 30 o

- (iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

- 35 g

- (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

- 40 (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m es = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

- (vi) mezclas de uno de cualquiera de los dos o más de (i) – (v).

- 45 La cantidad de átomos de halógeno está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio. La reacción se conduce en un ambiente inerte, anhidro, tal como un solvente hidrocarburo aromático líquido anhidro, tal como uno o más de benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno, 1,2,4-trietilbenceno, 1,3,5-trietilbenceno, amilbenceno, tetrahidronaftaleno, y similares.

- 50 Como se mencionó anteriormente las composiciones de la invención podrían también ser formadas por tener el agente de halogenación presente durante la hidrólisis del hidrocarbilo aluminio usado para formar el aluminoxano.

- 55 El incremento de la estabilidad se prueba sobre una muestra de 30% en peso de solución en tolueno. La muestra es almacenada en el interior por 18 días a aproximadamente 25°C, seguido por almacenamiento en el exterior a aproximadamente 20 – 50°C por 12 días. Si la formación del gel se incrementó por quintuple o menos, basado en el

porcentaje en peso del gel encontrado en el día 30avo (en comparación a la cantidad de gel presente inicialmente), el haloaluminóxano se considera generalmente que se incrementa en estabilidad.

- 5 Se prefiere que los componentes de haloaluminóxano así como las composiciones de haloaluminóxano resultantes sean manejados en un ambiente inerte, libre de humedad, y oxígeno tal como argón, nitrógeno o helio debido a la sensibilidad de tales componentes y composiciones a la humedad y al oxígeno.

Componentes de la invención

- 10 Esta invención hace posible la preparación de algunos pares de iones de fluoroaluminóxano estables (aquí mismo referidos como complejos de fluoroaluminóxano iónico), algunos de los cuales tienen suficiente estabilidad para ser aislados en forma de sólidos, cuyos iones pares se cree son intermedio entre la síntesis de aluminóxanos florados parcialmente. Similarmente, esta invención también hace posible la preparación de algunos iones pares de cloroaluminóxano estables (aquí mismo referidos como complejos de cloroaluminóxano iónico) de suficiente
15 estabilidad para ser aislados en la forma de sólidos, el cual cuyos iones pares son intermedios en la síntesis de aluminóxanos clorados parcialmente. Adicionalmente, esta invención hace posible la preparación de iones pares de bromoaluminóxano (aquí más adelante referidos como complejos bromoaluminóxanos iónicos) cuyos iones pares son intermediarios en la síntesis de aluminóxanos bromados parcialmente. Sin embargo, hasta la fecha, un complejo iónico bromoaluminóxano no ha sido aislado.

- 20 Sin estar enlazado por teoría, se cree que el agente de halogenación actúa como una contraparte catiónico al centro del aluminio iónico en el complejo de haloaluminóxano iónico. La evidencia experimental disponible, especialmente en protón y en RMN flúor, sugiere que los fluoroaluminóxanos iónicos de esta invención están compuestos de un anión monovalente de fluoroaluminóxano sitio complejado o coordinado a un catión univalente formado del agente de halogenación. Note la Figura 1 para una descripción de una estructura propuesta de un complejo dado, el cual ha sido observado ser azul en solución de tolueno. Se cree que el flúor es transferido al aluminio formando un enlace flúor-aluminio y un grupo alquilo es transferido al agente de fluoración. En la misma manera, de nuevo sin desear el enlace por teoría, la evidencia experimental disponible para los complejos cloroaluminóxano iónico también indican que un anión monovalente de cloroaluminóxano sitio complejado o coordinado a un catión univalente formado del agente de cloración. De nuevo, se cree que el cloro es transferido al aluminio, formando un enlace cloro-aluminio, y un grupo alquilo es transferido al compuesto aromático. Similarmente por bromación, la evidencia experimental sugiere un anión monovalente de bromoaluminóxano sitio complejado coordinado a un catión univalente formado del agente de bromación.

- 35 Alguno de estos complejos de haloaluminóxano iónico se ha observado que tienen sensibilidad térmica y a la luz. Bajo condiciones ambientales sin exclusión de luz, el color azul de alguno de estos complejos se pierde de horas a días, dependiendo del contenido de halógeno. El color azul desapareció más rápido a más alta temperatura, con exposición a la luz, o en contacto con un solvente polar tal como el tetrahidrofurano (THF). Alguno de los complejos de haloaluminóxano iónico muestra decrecimiento de solubilidad en hidrocarburos aromáticos, presumiblemente debido al carácter iónico del complejo.

- 40 En trabajos experimentales conducidos hasta la fecha, los complejos de haloaluminóxano iónico formados de siloxanos, silanos, y compuestos de estaño no han sido aislados, no se han hecho intentos para aislar tales complejos. Se tiene la teoría de que los complejos de haloaluminóxano iónico son formados como intermediarios en la síntesis de aluminóxanos parcialmente halogenados en el caso de siloxanos, silanos y compuestos de estaño, pero que los complejos de haloaluminóxano prosiguen al producto final porque los cationes respectivos formados son inestables (respecto alguno de los cationes carbono formado cuando un halohidrocarburo es el agente de halogenación). Sin embargo, se contempla que los complejos haloaluminóxano iónico formado de siloxanos, silanos, y compuestos de estaño, si es aislable, probablemente requiere condiciones controladas cuidadosamente, por ejemplo, temperaturas bajas (por ejemplo, cerca de -78°C) y/o una selección cuidadosa de un solvente que estabilizaría el complejo iónico. La existencia de tales complejos iónicos es soportado por el color amarillo observado durante la síntesis de los aluminóxanos fluorados parcialmente utilizando un siloxano, cuyo color amarillo se cree ser un complejo haloaluminóxano iónico. No es conocido si el haluro de aluminio de hidrocarbilo forma complejos de haloaluminóxano iónico.

- 55 La mezcla de un aluminóxano con al menos un agente de halogenación en un ambiente inerte anhidro tal como un solvente de hidrocarburo aromático líquido anhidro, preferiblemente en la ausencia de calor es suficiente

generalmente para formar un complejo de haloaluminoxano iónico. Estas mezclas, que contienen complejos de la invención, son también composiciones consideradas de la invención.

Otro tipo de haloaluminoxano de esta invención es un aluminoxano parcialmente halogenado. Se ha observado que estas composiciones son amarillo claro, verde claro o sin color en solución de tolueno. Este tipo de haloaluminoxano se cree que es un aluminoxano cuyo flúor, cloro, o bromo está enlazado con algunos de los átomos de aluminio. Los aluminoxanos parcialmente halogenados pueden ser formados por calentamiento o maduración de una mezcla que contiene un complejo de haloaluminoxano iónico. Para los agentes de halogenación cuyo un intermedio iónico no se observa, el aluminoxano y el agente de halogenación se contactan para formar un aluminoxano parcialmente halogenado. Para al menos algunos siloxanos, silanos y compuestos de estaño, el calentamiento o maduración no son necesarios. Cuando el agente de halogenación es un halohidrocarburo, silano o compuesto de estaño, el mayor subproducto de la formación de un aluminoxano parcialmente halogenado es normalmente un compuesto orgánico análogo al del agente de halogenación, en el cual aparece que el sitio del agente de halogenación anterior que tiene átomos de halógeno ahora contiene grupos hidrocarbilo, presumiblemente del aluminoxano.

Se muestra que los subproductos formados durante la preparación del aluminoxano halogenado parcialmente no se enlazan al aluminoxano halogenado o parcialmente halogenado cuando los halohidrocarburos, silanos, o compuestos de estaño son usados en la preparación del aluminoxano parcialmente halogenado.

Cuando los siloxanos son usados en la preparación de aluminoxanos parcialmente halogenados, el siloxano subproducto se muestra que permanece asociado con el aluminoxano parcialmente halogenado. Una desventaja de esto es que la presencia de este subproducto de siloxano incrementa la solubilidad del aluminoxano halogenado parcialmente. El subproducto siloxano parece no afectar de manera adversa las propiedades del aluminoxano parcialmente halogenado.

Cuando el agente de halogenación es un haluro de hidrocarbilo aluminio, la porción del "hidrocarbilo aluminio" de la molécula llega a enlazarse a, y parte de, la estructura de aluminoxano. El aluminio del haluro de hidrocarbilo aluminio que llega a ser parte del aluminoxano no se distingue del aluminio ya presente como parte del aluminoxano, y es así un método no costoso para incrementar el contenido de aluminio de un aluminoxano mientras se halógena el aluminoxano.

Como se mencionó previamente, la cantidad de átomos de halógeno en el aluminoxano está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio. Una relación molar de menos de aproximadamente 0.5%, el haloaluminoxano formado tiene propiedades similares al aluminoxano. Por encima de una relación molar de aproximadamente 15 mol%, las tendencias de formación sólida se incrementan. La relaciones molar preferidas de átomos de halógeno a átomos de aluminio están en el rango de aproximadamente 2 molar% a aproximadamente 10 molar% de halógeno (respecto a aluminio). Más preferida es la relación de aproximadamente 2 moles% a aproximadamente 6 moles% de átomos de halógeno a átomos de aluminio. La relación molar óptima puede variar con haloaluminoxano particular. Resultados experimentales indican que la reacción del agente de halogenación con el aluminoxano es estequiométrica, por ejemplo, la mayoría o todos los átomos de halógeno lábiles parecen que se transfieren al aluminoxano.

Los aluminoxanos parcialmente halogenados de esta invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano parcialmente fluorados, con fluoración parcial, etilaluminoxano, con fluoración parcial, n-propilaluminoxano, con fluoración parcial, nbutilaluminoxano, con fluoración parcial, isobutilaluminoxano, con fluoración parcial, n-hexilaluminoxano, con fluoración parcial, n-octilaluminoxano, con fluoración parcial, fenilaluminoxano, con cloración parcial, metilaluminoxano, con cloración parcial, etilaluminoxano, con cloración parcial, n-propilaluminoxano, con cloración parcial, n-butilaluminoxano, con cloración parcial, isobutilaluminoxano, con cloración parcial, n-hexilaluminoxano, con cloración parcial, n-octilaluminoxano, con cloración parcial, fenilaluminoxano, con bromación parcial, metilaluminoxano, con bromación parcial, etilaluminoxano, con bromación parcial, n-propilaluminoxano, con bromación parcial, n-butilaluminoxano, con bromación parcial, isobutilaluminoxano, con bromación parcial, n-hexilaluminoxano, con bromación parcial, n-octilaluminoxano, y con bromación parcial, fenilaluminoxano. También se incluyen como aluminoxanos parcialmente halogenados aquellos que tienen dos o más elementos diferentes de halógeno (por ejemplo, flúor y cloro; flúor y bromo; cloro y bromo; flúor, cloro, y bromo).

Las composiciones de aluminoxano son generalmente obtenidas hidrolizando compuestos de aluminio tal como compuestos de alquil aluminio con agua por ejemplo, por adición directa de agua, contacto con un material humedecido en agua tal como un solvente que contiene agua o un sustrato sólido tal como un soporte catalizador

poroso humedecido con o embebido en agua, o vía adición de hidrato de sal. Los productos resultantes, dependiendo de la cantidad de agua adicionada, son diméricos o mezclas de complejos de aluminosanos oligoméricos.

5 Ejemplos no limitantes de aluminosanos que pueden ser usados para hacer los aluminosanos de esta invención incluyen metilaluminosano, etilaluminosano, n-propilaluminosano, n-butilaluminosano, isobutilaluminosano, n-hexilaluminosano, n-octilaluminosano, decilaluminosano, dodecilaluminosano, tetradecilaluminosano, hexadecilaluminosano, octadecilaluminosano, fenilaluminosano, toлилaluminosano, y similares. Mezclas de aluminosanos pueden también ser usadas.

10 Aluminosanos preferidos son aquellos en cuyos grupos hidrocarbilos son saturados, particularmente aquellos aluminosanos en los cuales los grupos hidrocarbilo tienen de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono. Más preferidos son aluminosanos en cuyos grupos hidrocarbilo saturados tiene de uno a aproximadamente seis átomos de carbono. Aún más preferidos son metilaluminosano, etilaluminosano, n-butilaluminosano, e iso-
15 butilaluminosano. Altamente preferidos son metilaluminosano y etilaluminosano. El aluminosano más altamente preferido es el metilaluminosano.

El metilaluminosano puede contener hasta aproximadamente 15 mol% (basado en aluminio) de estructuras formadas de aminas, alcoholes, éteres, ésteres, ácidos fosfórico y carboxílico, tioles, alquil disiloxanos, y similares para mejorar su actividad, solubilidad y/o estabilidad. Un tipo de estructura preferida es un fenol voluminoso. Fenoles voluminosos apropiados incluye 2,6-dimetil-4-(1,1-dimetilpropil)fenol, 2,6-diisobutil-4-metilfenol, 2,6-diisopropilfenol, 2,4,6-triisopropilfenol, 2,6-diisobutilfenol, 2,4,6-triisobutilfenol, 2,6-di-tert-butilfenol, 2,4,6-tri-tert-butilfenol, y similares. Es preferido que tales fenoles se hagan reaccionar con el compuesto trialkilaluminio antes de la formación del aluminosano.

25 Las concentraciones de aluminosanos están típicamente en el rango de aproximadamente 10% en peso de aluminosano a aproximadamente 50% en peso de aluminosano. Preferiblemente, la concentración de soluciones de aluminosano está en el rango de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso. Usualmente, el aluminosano está en un solvente de hidrocarburo, preferiblemente un solvente de hidrocarburo aromático, más preferiblemente, el aluminosano está en tolueno.

Los agentes de halogenación que pueden ser usados en la formación de haloaluminosanos de la invención contienen átomos de halógeno lábiles, por ejemplo, átomos de halógeno que pueden reaccionar con sitios de aluminio en el aluminosano. Átomos de halógeno no lábiles pueden también estar presentes en los agentes de
35 halogenación. Por ejemplo, átomos de halógeno directamente enlazados a los anillos aromáticos han sido observados que no son lábiles, por ejemplo, tales átomos de halógeno permanecen enlazados al anillo aromático cuando un agente de halogenación que contiene una tal estructura es llevado en contacto con un aluminosano. Solo estos átomos de halógenos que son lábiles son considerados en la determinación del porcentaje molar de átomos de halógeno respecto a los átomos de aluminio en el aluminosano parcialmente halogenado.

40 Cuando R de un haloaluminosano, R' del silano de un compuesto de estaño, o R'' del haluro de hidrocarbilo aluminio es un grupo arilo, y el grupo arilo tienen grupos -OH, -SH, o -NH₂ como un sustituyente del anillo aromático, el grupo -OH, -SH, o -NH₂ reaccionará con el aluminosano antes de que lo haga el átomo de halógeno lábil, resultando en el enlazamiento del agente de halogenación al aluminosano, seguido por la reacción del átomo de
45 halógeno lábil con el aluminosano. Esto puede ser desventajoso cuando la presencia de tales especies mejora la solubilidad, y/o estabilidad del producto de haloaluminosano y/o de la actividad impartida a la polimerización por el uso de tales haloaluminosanos como cocatalizadores. La necesidad por los átomos de halógeno lábiles en los agentes de halogenación excluye tales estructuras como pentafluorofenol, los cuales no tienen átomos de halógeno lábiles.

50 Pueden prepararse haloaluminosanos que tienen dos o más tipos (elementos) diferentes de halógenos pueden ser preparados. Una forma para obtener tales haloaluminosanos es el uso de una mezcla de agentes de halogenación, en donde al menos un agente de halogenación tiene átomos de halógeno lábiles de un elemento, y al menos un agente de halogenación tiene átomos de halógeno lábiles de otro elemento. Otro método para preparar
55 haloaluminosanos que tienen dos o más diferentes elementos de halógeno es usar uno o más agentes de halogenación en los cual haya átomos de halógeno de dos o más diferentes elementos de halógeno. Los átomos de

flúor lábiles normalmente reaccionan más rápido con el aluminóxano que lo que hacen los átomos lábiles de cloro o bromo.

Un tipo de agente de halogenación que puede ser usado para formar los haloaluminóxanos de esta invención es el halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono. R puede ser una cadena recta, ramificada, cicloalquilo, arilo, o grupo aralquilo. Cuando solo un R es un grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo es preferiblemente un grupo arilo. Los halohidrocarburos en los cuales todos los R son átomos de hidrógeno y no preferidos, porque tales halohidrocarburos tienden a reaccionar lentamente con el aluminóxano y frecuentemente la reacción no llega a terminación, por ejemplo, los rendimientos son bajos.

Un tipo preferido de halohidrocarburo es un halohidrocarburo terciario; un tipo más preferido de halohidrocarburo es aquel en el cual un grupo R es un grupo arilo. Menos preferidos son los halohidrocarburos secundario y primario, porque proveen menor estabilidad a las especies catiónicas esperadas de los complejos aluminóxanos iónicos, o para el intermediario en la formación del aluminóxano parcialmente halogenado.

Un tipo altamente preferido de halohidrocarburos es uno en el cual al menos un R es un grupo arilo, especialmente un grupo fenilo. Cuando al menos un R es un grupo arilo, los halohidrocarburos terciarios no son especialmente preferidos, por ejemplo, un halohidrocarburo primario en el cual un R es un grupo arilo y el otro R son átomos de hidrógeno, o todos los otros sustituyentes son átomos de halógeno, son también altamente preferidos. En particular, este grupo altamente preferido de halohidrocarburos puede ser representado por la fórmula:



en donde Ar es un sistema de anillo de hidrocarburo aromático, el cual típicamente contiene desde a aproximadamente 25 átomos de carbono, preferiblemente desde a aproximadamente 12 átomos de carbono, y más preferiblemente 6 átomos de carbono en el sistema de anillo (por ejemplo, excluyendo X y excluyendo cualquier sustituyente que pueda estar presente en los anillos); G es $-CX_3$, $-CX_2R$, o CXR_2 , en el cual X es, independientemente, un átomo flúor, átomo cloro, o átomo de bromo, y en el cual R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o grupo C_{1-4} alquilo; y n es de 1 a 5, preferiblemente 1 a 3, más preferiblemente 1 o 2, y más preferiblemente 1. G es preferiblemente un grupo trihalometilo.

Cuando hay otros sustituyentes en los anillos aromáticos que el hidrógeno y los grupos que contienen átomos de halógeno lábiles, se prefieren que estos otros tales sustituyentes sean sustituyentes donadores de electrones. Los agentes de halogenación que contienen grupos aromáticos que tienen sustituyentes que retiran electrones del anillo, tales como flúor, se observó que tienen tasas de reacción más lentas que los agentes de halogenación con grupos aromáticos que tienen solo átomos de hidrógeno como sustituyentes. A su vez, se observará que los agentes de halogenación que contienen grupos aromáticos que tienen sustituyentes que donan electrones tienen tasas de reacción más rápidas que los agentes de halogenación en los cuales había solo átomos de hidrógeno en el anillo aromático. Típicamente los sustituyentes de donación de electrones incluyen grupos hidrocarboxilo y grupos hidrocarbilo.

Halohidrocarburos apropiados que tienen un grupo arilo incluyen α,α,α -trifluorotolueno, α,α -difluorotolueno, α -fluorotolueno, octafluorotolueno, 1,2-di(fluorometil)benceno, 1,3-di(fluorometil)benceno, 1,4-di(fluorometil)benceno, 1,2-bis(difluorometil)benceno, 1,3-bis(difluorometil)benceno, 1,4-bis(difluorometil)benceno, 1,3-bis(trifluorometil)benceno, 1,3,5-tris(trifluorometil)benceno, 4-metil-1-(trifluorometil)benceno, 3-metil-1-(trifluorometil)benceno, 1,3-bis(trifluorometil)-4-metilbenceno, 1,4-bis(trifluorometil)-2-metilbenceno, 1-metil-3,5-bis(trifluorometil)benceno, 1-isopropil-4-(trifluorometil)benceno, 1-(fluorometil)-4-fluoro-2-(trifluorometil)benceno, 1-(fluorometil)-2,4-bis(trifluorometil)benceno, 1-(1-fluoroetil)benceno, 1,2-difluoroetilbenceno, 3,3'-bis(trifluorometil)bifenilo, 4,4'-bis(trifluorometil)bifenilo, 2,2'-bis(fluorometil)bifenilo, 3-(difluorometil)bifenilo, 1-(trifluorometil)naftaleno, 2-(trifluorometil)naftaleno, 1-(difluorometil)naftaleno, 2-(difluorometil)naftaleno, 1-(fluorometil)naftaleno, 1,8-bis(fluorometil)-naftaleno, 1-(fluorometil)-2-(metil)naftaleno, 1-isobutil-2-trifluorometil-naftaleno, 1-metil-4-trifluorometil-naftaleno, 1-n-butil-5-trifluorometil-naftaleno, 1-(trifluorometil)antraceno, 2-(difluorometil)antraceno, 9-(fluorometil)antraceno, 9,10-bis(trifluorometil)antraceno, 9-(trifluorometil)-phenanthreno, trifenilfluorometano, difluorodifenilmetano, α,α,α -triclorotolueno, α,α -diclorotolueno, α -clorotolueno, 1,3-bis(triclorometil)-4-metilbenceno, 1,4-bis(triclorometil)-2-metilbenceno, 4-metil-1-(triclorometil)benceno, 3-metil-1-(triclorometil)benceno,

5 octaclorotolueno, 1,2-di(clorometil)benceno, 1,3-di(clorometil)benceno, 1,4-di(clorometil)benceno, 1,3,5-tris(triclorometil)benceno, 1-etil-3,5-bis(triclorometil) benceno, 1-isopropil-4-(triclorometil)benceno, 1-(clorometil)-4-cloro-2-(triclorometil)benceno, 1-(clorometil)-2,4-bis(triclorometil)benceno, 1-(1-cloroetil)benceno, 1,2-dicloroetilbenceno, 3,3'-bis(triclorometil) bifenilo, 4,4'-bis(triclorometil)bifenilo, 2,2'-bis(clorometil)-bifenilo, 3-(diclorometil)bifenilo, 1-(triclorometil) naftaleno, 2-(triclorometil)naftaleno, 1-(diclorometil)naftaleno, 2-(diclorometil)-naftaleno, 1-(clorometil)naftaleno, 1,8-bis(clorometil)-naftaleno, 1-(clorometil)-2-(metil)naftaleno, 1-isobutil- 2-triclorometilnaftaleno, 1-metil-4-triclorometilnaftaleno, 1-n-butil-5-triclorometil-naftaleno, 1-(triclorometil)-antraceno, 2-(diclorometil)antraceno, 9-(clorometil)antraceno, 9,10-bis(triclorometil) antraceno, 9-(triclorometil)phenanthreno, trifenilclorometano, diclorodifenilmetano, α,α,α -tribromotolueno, α,α -dibromotolueno, α -bromotolueno, 1,2-10 di(bromometil)benceno, 1,3-di(bromometil)benceno, 1,4-di(bromometil)benceno, 1,3-bis(tribromometil)benceno, 1,3,5-tris(tribromometil)benceno, 4-metil-1-(tribromometil) benceno, 3-metil-1-(tribromometil)benceno, 1,3-bis(tribromometil)-4-metilbenceno, 1,4-bis(tribromometil)-2- metilbenceno,1-etil-3,5-bis(tribromo-metil)benceno, 1-isopropil-4-(tribromometil)benceno, 1-(bromometil)-2-(tribromo-metil)benceno, 1-(bromometil)-2,4-bis(tribromometil)benceno, 1-(1-bromoetil)-benceno, 1,2-dibromoetilbenceno, 3,3'-bis(tribromometil)bifenilo, 4,4'-15 bis(tribromometil)bifenilo, 2,2'-bis(bromometil)bifenilo,3-(dibromometil)bifenilo, 1-(tribromometil)naftaleno, 2-(tribromometil)naftaleno, 1-(dibromometil)-naftaleno, 2-(dibromometil)-naftaleno, 1-(bromometil)naftaleno, 1,8-bis(bromometil)naftaleno, 1-(bromometil)-2-(metil)naftaleno, 1-isobutil-2-tribromometil-naftaleno, 1-metil-4-tribromometil-naftaleno, 1-n-butil-5-tribromometil-naftaleno, 1-(tribromometil)antraceno, 2-(dibromometil)antraceno, 9-(bromometil) antraceno, 9,10-bis(tribromometil)antraceno, 9-(tribromometil)phenanthreno, trifenilbromometano, 20 dibromodifenilmetano, y similares. También pueden usarse mezclas de dos o más de los anteriores halohidrocarburos.

25 Hidrocarburos adecuados que no tienen un grupo arilo incluyen tert-butil fluoruro (2-metil-2-fluoropropane), 3-metil-3-fluoropentano, 3-metil-3-fluorohexano, 1-metil-1-fluorociclohexano, 1,3-difluoro-1,3,5-metilciclooctano, 2-metil-2-fluoroheptano, 1,2-difluoro-1-metilciclooctano, 2-metil-2-cloropropano, tert-butil cloruro, 3-metil-3-cloropentano, 3-clorohexano, 3-metil-3-clorohexano, 1-metil-1-clorociclohexano, 1,3-dicloro-1,3,5-metilciclooctano, 2-metil-2-cloroheptano, 1,2-dicloro-1-metilciclooctano, 2-metil-2-bromopropano, tertbutil bromuro, 3-metil-3-bromopentano, 2-bromohexano, 3-bromohexano, 3-metil-3-bromohexano, 1-metil-1-bromociclohexano, 1,3-dibromo-1,3,5-metilcylooctano, 2-metil-2-bromoheptano, 1,2-dibromo-1-metilciclooctano, y similares. También pueden usarse 30 mezclas de dos de los halohidrocarburos precedentes.

35 Hidrocarburos adecuados que tienen al menos dos elementos diferentes de halógeno que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, 1-cloro-3-fluoro-1,3,5-metilciclooctano, 2-bromo-1-fluoro-1-metilciclooctano, 2-cloro-1-fluoro-1-metilciclooctano, 1-(triclorometil)-4-(trifluorometil)benceno, 1-(diclorometil)-3-(dibromometil)-benceno, 1-(bromometil)-2-(fluorometil)benceno, 1-(clorometil)-4-(trifluorometil)-benceno, 1-(diclorometil)-3-(fluorometil)benceno, 1-(bromometil)-3,5-bis(trifluorometil)benceno, 1-(clorometil)-3,5-bis(trifluorometil) benceno, 1-(tribromometil)-3-(triclorometil)-5-(trifluorometil)benceno, 1-etil-3-(triclorometil)-5-(trifluorometil) benceno, 1-(clorometil)-4-cloro-2-(tribromometil)-benceno, 1-(fluorometil)-2,4-bis(triclorometil)benceno, 1-(1-bromoetil)-3-(1-fluoroetil)-benceno, 1-(1,2-dicloroetil)-4-(1-fluoroetil)benceno, 1-triclorometil-4-trifluorometil-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 3-(triclorometil)-3'-40 (trifluorometil)bifenilo, 4-(diclorometil)-4'(difluorometil)-bifenilo, 2-(clorometil)-2'-(fluorometil)bifenilo, 1-(triclorometil)-2-(trifluorometil)naftaleno, 1-(difluorometil)-2-(diclorometil)-naftaleno, 1-(bromometil)-8-(fluorometil)naftaleno, 9-(trifluorometil)-10-(triclorometil)antraceno, y similares. También pueden usarse mezclas de dos o más de los anteriores halohidrocarburos.

45 Hidrocarburos preferidos son tert-butil fluoruro, tert-butil cloruro, tert-butil bromuro, α,α,α -trifluorotolueno, 4-metil-1-(trifluorometil)benceno, 3-metil-1-(trifluorometil)benceno, trifenilfluorometano, α,α,α -triclorotolueno, 4-metil-1-(triclorometil)benceno, 3-metil-1-(triclorometil)benceno, trifenilclorometano, α,α,α -tribromotolueno, 4-metil-1-(tribromometil)benceno, 3-metil-1-(tribromometil)-benceno, y trifenilbromometano. Son más preferidos α,α,α -trifluorotolueno, 4-metil-1-(trifluorometil)benceno, α,α,α -triclorotolueno, trifenilclorometano, α,α,α -tribromotolueno, y 50 trifenilbromometano. Los hidrocarburos más preferidos son α,α,α -trifluorotolueno, 4-metil-1-(trifluorometil)benceno, trifenilclorometano, y α,α,α -tribromotolueno.

55 Otro tipo de agente de halogenación que puede ser usado para formar haloaluminóxanos de esta invención es al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo. Estos siloxanos tienen grupos hidrocarbilo los cuales preferiblemente contienen desde aproximadamente 1 a 30 átomos de carbono e incluyen grupos alquilo lineal y/o ramificados los cuales contienen desde aproximadamente 1 a 24 átomos de carbono, grupos cicloalquilo el cual

contiene desde aproximadamente 3 a 24 átomos de carbono, y grupos alquilarilo o arilo los cuales contienen desde aproximadamente 6 a 30 átomos de carbono. Al menos un grupo hidrocarbilo del siloxano contiene al menos un átomo de halógeno lábil. Los siloxanos son escogidos de disiloxanos y polisiloxanos lineales o cíclicos. Los siloxanos contienen el enlace Si-O-Si y están sustancialmente libres de enlaces Si-OH. Los siloxanos pueden
 5 contener grupos de hidrocarbilo mezclados. Los polisiloxanos pueden tener un esqueleto lineal, o ramificado, o cíclico de átomos de silicio y oxígeno alternados. Si el polisiloxano es acíclico, puede ser representado por la fórmula empírica, Si_nO_{n-1} , en donde n es al menos 3 (preferiblemente en el rango de 3 a 6, y más preferiblemente en el rango de 3 a 4), y en donde los átomos de oxígeno están siempre colocados individualmente entre y conectados a dos
 10 átomos de silicio como la estructura Si-O-Si. Los polisiloxanos cíclicos pueden ser representados por la fórmula empírica Si_nO_n en donde n es como se definió arriba, y donde, como en el caso de los polisiloxanos cíclicos, los átomos de oxígeno están dispuestos siempre individualmente entre y conectados a dos átomos de silicio como una estructura -Si-O-Si. Ya sea cíclico o acíclico, el esqueleto de un polisiloxano que contiene 4 o más átomos de carbono puede ser ramificado en uno o más de los átomos de silicio del esqueleto. En tal caso, el átomo de silicio que porta la ramificación es enlazado a tres o cuatro átomos de oxígeno separados, y en cada átomo de oxígeno
 15 dado son entonces enlazados a un átomo de silicio separado adicionalmente.

Ejemplos no limitativos de siloxano incluyen (trifluorometil)pentametildisiloxano, tris(fluorometil)trimetildisiloxano, (2,2-difluoroetil)pentaetildisiloxano, bis(1,2-difluoroetil)trietildisiloxano, bis(trifluorometil) tetrametildisiloxano, (trifluorometil)trimetildiciclohexildisiloxano, tetrametilbis(2,2-difluorociclohexil)-disiloxano, tetrametilbutil(4,4,4-
 20 trifluorobutil)disiloxano, bis(p-trifluorometilfenil)-tetrafenildisiloxano, difeniltrimetil(difluorometil) disiloxano, tetrafenilbis-(fluorometil)disiloxano, bis(difluorometil) tetrametilciclotrisiloxano, tetra(fluorometil) tetrametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, bis(3,3,3-trifluoropropil)hexametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, (trifluorometil)heptametiltrisiloxano, bis(m-trifluorometilfenil)-hexafenilciclotetrasiloxano, tri[metil(3,3,3-trifluoropropil)ciclopolisiloxano], tetra[metil(3,3,3-trifluoropropil)ciclopolisiloxano], poli[metil(3,3,3-
 25 trifluoropropil)siloxano], poli[dimetilsiloxano-co-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano], (triclorometil)pentametildisiloxano, tris(clorometil)trimetildisiloxano, 2,2-(dicloroetil)pentaetildisiloxano, bis(1,2-dicloroetil)trietildisiloxano, bis(triclorometil) tetrametildisiloxano, (triclorometil) trimetildiciclohexildisiloxano, tetrametilbis(2,2-diclorociclohexil)disiloxano, tetrametilbutil (4,4,4-triclorobutil)disiloxano, bis(p-triclorometilfenil) tetrafenildisiloxano, difeniltrimetil (diclorometil)disiloxano, tetrafenilbis(clorometil)disiloxano, bis(diclorometil) tetrametilciclotrisiloxano, tetra(clorometil)
 30 tetrametiltrisiloxano, 3,3,3-tricloropropilheptametiltrisiloxano, bis(3,3,3-tricloropropil) hexametiltrisiloxano, 3,3,3-tricloropropilheptametiltrisiloxano, (triclorometil)heptametiltrisiloxano, bis(m-triclorometilfenil)hexafenilciclotetrasiloxano, tri[metil(3,3,3-tricloropropil) ciclopolisiloxano], tetra[metil(3,3,3-tricloropropil)ciclopolisiloxano], poli[metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano], poli[dimetilsiloxano-co-metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano], (tribromometil) pentametildisiloxano, (2,2-dibromoetil)pentaetildisiloxano, tetrametilbis(2,2-
 35 dibromociclohexil)disiloxano, bis(p-tribromometilfenil) tetrafenildisiloxano, bis(dibromometil) tetrametilciclotrisiloxano, bis(3,3,3-tribromopropil)hexametiltrisiloxano, 3,3,3-tribromopropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-tribromopropilheptametiltrisiloxano, tri[metil (3,3,3-tribromopropil)-ciclopolisiloxano], tetra[metil(3,3,3-tribromopropil)ciclopolisiloxano], poli[metil(3,3,3-tribromopropil) siloxano], y poli[dimetilsiloxano-co-metil(3,3,3-tribromopropil)siloxano], y similares. También pueden usarse mezclas de dos o más de los siloxanos anteriores.

40 Siloxanos adecuados que tienen dos o más elementos halógenos diferentes incluyen pero no se limitan a, (fluorometil)(clorometil)(bromometil)trimetildisiloxano, (2,2-dicloroetil)(2,2-difluoroetil) tetraetildisiloxano, (1,2-dicloroetil)(1,2-difluoroetil)trietildisiloxano, (triclorometil) (tribromometil) tetrametildisiloxano, tetrametil(2,2-diclorociclohexil)(2,2-difluorociclohexil)disiloxano, (p-tribromometilfenil) (p-trifluorometilfenil) tetrafenildisiloxano,
 45 tetrafenil(clorometil) (fluorometil)disiloxano, (diclorometil) difluorometil) tetraetilciclotrisiloxano, bis(clorometil)bis(fluorometil) tetrametiltrisiloxano, (3,3,3-tricloropropil) (3,3,3-trifluoropropil)hexametiltrisiloxano, (m-triclorometilfenil)(m-trifluorometilfenil) hexafenilciclotetrasiloxano y similares. También podrían usarse mezclas de dos o más de los siloxanos precedentes.

50 Siloxanos preferidos son trisiloxanos y triciclosiloxanos. También se prefieren siloxanos con al menos un grupo 3,3,3-trihalopropilo. Siloxanos preferidos incluyen 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, tri[metil(3,3,3-trifluoropropil)ciclopolisiloxano], tetra[metil(3,3,3-trifluoropropil)ciclopolisiloxano], poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano], poli[dimetilsiloxano-co-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano];
 55 tri[metil(3,3,3-tricloropropil) ciclopolisiloxano], tetra[metil(3,3,3-tricloropropil)ciclopolisiloxano], poli[metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano], poli[dimetilsiloxano-co-metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano]; 3,3,3-tribromopropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-tribromopropilheptametiltrisiloxano, tri[metil(3,3,3-tribromopropil)heptametiltrisiloxano, 3,3,3-tribromopropilheptametiltrisiloxano, tri[metil(3,3,3-

tribromopropil)ciclopolisiloxano], tetra[metil(3,3,3-tribromopropil)ciclopolisiloxano], poli[metil(3,3,3-tribromopropil)siloxano], y poli[dimetilsiloxano-co-metil(3,3,3-tribromopropil)siloxano]. Son más preferidos 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametilciclotrisiloxano, poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano], 3,3,3-tricloropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-tricloropropilheptametilciclotrisiloxano, poli[metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano], 3,3,3-tribromopropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-tribromopropil heptametilciclotrisiloxano, y poli[metil(3,3,3-tribromopropil)siloxano]. Los siloxanos más preferidos son poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano], poli[metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano], y poli[metil(3,3,3-tribromopropil)siloxano].

Todavía otro tipo de agente de halogenación que puede ser usado en la formación de los haloaluminoxanos de la invención es al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y en donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono. Cada R' puede ser una cadena recta, ramificada, grupo cicloalquilo, arilo, o aralquilo. R' es preferiblemente un grupo arilo; donde R' es un grupo arilo, que preferiblemente tiene de seis a aproximadamente veinte átomos de carbono; se prefiere que el grupo arilo sea un grupo fenilo. Más preferiblemente R' es una cadena recta o grupo hidrocarbilo ramificado, y cuando R' es una cadena ramificada o grupo hidrocarbilo ramificado, se prefiere que tenga de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono; más preferiblemente, R' tiene de uno a aproximadamente seis átomos de carbono; la cadena recta más preferida es el grupo hidrocarbilo ramificado o un grupo metilo.

Los silanos que pueden ser usados como agentes de halogenación incluyen, pero no se limitan a, trimetilfluorosilano, dimetildifluorosilano, dietildifluorosilano, diisopropildifluorosilano, tert-butiltrifluorosilano, dicitobutildifluorosilano, tripentilfluorosilano, dicitohexildifluorosilano, triheptilfluorosilano, dicitooctildifluorosilano, trifenilfluorosilano, difenildifluorosilano, feniltrifluorosilano, fenildimetilfluorosilano, difenilmetilfluorosilano, fenilmetildifluorosilano, fenildiisopropilfluorosilano, tritolilfluorosilano, ditolildifluorosilano, trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, trietilclorosilano, dietildiclorosilano, etiltriclorosilano, di-n-propildiclorosilano, triisopropilclorosilano, Isobutil triclorosilano, dipentildiclorosilano, ciclohexiltriclorosilano, dicitohexildiclorosilano, Dodecil triclorosilano, tert-butildimetilclorosilano, octilmetildiclorosilano, dimetiloctadecilclorosilano, clorodimetil-tert-hexilsilano, benciltriclorosilano, trifenilclorosilano, difenildiclorosilano, feniltriclorosilano, fenildimetilclorosilano, difenilmetilclorosilano, fenilmetildiclorosilano, fenildiisopropilclorosilano, tert-butildifenilclorosilano, tritolilclorosilano, ditolildiclorosilano, trimetilbromosilano, dimetildibromosilano, metiltribromosilano, trietilbromosilano, diisopropildibromosilano, n-propiltribromosilano, tert-butiltribromosilano, dicitopentildibromosilano, trihexilbromosilano, cicloheptiltribromosilano, diocetildibromosilano, trifenilbromosilano, difenildibromosilano, feniltribromosilano, fenildimetilbromosilano, toliltribromosilano, fenilisopropildibromosilano, naftiltribromosilano, fenilclorodifluorosilano, fenildiclorofluorosilano, fenildibromoclorosilano, difenilbromofluorosilano, fenilmetilclorofluorosilano, difenilclorofluorosilano, fenilisopropilclorofluorosilano, ditolilclorofluorosilano, tolibromodiclorosilano, y ditolilbromofluorosilano. Silanos preferidos son trifenil fluorosilano, trifenilclorosilano, y trifenilbromosilano. Altamente preferidos son los silanos de la fórmula $(CH_3)_nSiX_{4-n}$, en donde $n = 1-3$, y X es, independientemente, flúor, cloro o bromo; especialmente preferido entre estos es el trimetilfluorosilano.

Todavía otro tipo de agente de halogenación que puede ser usado en la formación de haloaluminoxanos de esta invención es un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono. R' puede ser una cadena recta, ramificada, o grupo cicloalquilo, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R' es un grupo arilo, o, más preferiblemente, una cadena recta o grupo hidrocarbilo ramificado. Cuando R' es un grupo arilo, preferiblemente tiene de seis a aproximadamente veinte átomos de carbono; esto es más preferible que el grupo arilo sea un grupo fenilo. Cuando R' es una cadena ramificada o grupo hidrocarbilo ramificado, se prefiere que tenga de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono; más preferiblemente, R' tiene de uno a aproximadamente seis átomos de carbono; la cadena recta más preferida o grupo hidrocarbilo ramificado es un grupo metilo.

Los compuestos de estaño que pueden ser usados como agentes de halogenación incluyen trimetilfluoroestannano, dietilfluoroestannano, di-n-propildifluoroestannano, tri-n-butilfluoroestannano, dipentildifluoroestannano, ciclohexiltrifluoroestannano, diheptildifluoroestannano, triocetildifluoroestannano, didodecildifluoroestannano, diclorodimetilstannano, triclorometilstannano, trietilcloroestannano, diisopropildicloroestannano, dicitobutildicloroestannano, ciclopentiltricloroestannano, trihexilcloroestannano, dicitohexildicloroestannano, octiltricloroestannano, dinonildicloroestannano, deciltricloroestannano, dimetildibromoestannano, bromotrietilstannano, tribromoetilstannano, ciclopropiltribromoestannano, di-n-butildibromodstannano,

5 pentitribromoestannano, dihexidibromoestannano, trihepibromoestannano, dicioctildibromoestannano, dimetilclorobromoestannano, dietilfluorobromoestannano, isopropilfluorodichloroestannano, fluorotrifetilstannano, difluorodifenilstannano, trifluorofenilstannano, fluorotritolilstannano, clorotrifetilstannano, diclorodifenilstannano, triclorofenilstannano, dicloroditolilstannano, bromotrifetilstannano, dibromodifenilstannano, tribromofenilstannano, tolitribromoestannano, fenildiclorobromoestannano, difenilfluorocloroestannano, difenilfluorobromoestannano, y los mismos. Altamente preferidos son los compuestos de estaño de la fórmula $(\text{CH}_3)_n\text{SnX}_{4-n}$, en donde $n = 1-3$, y X es, independientemente, flúor, cloro o bromo.

10 Aún otro tipo de agente de halogenación que puede ser usado en la formación de haloaluminóxanos de esta invención incluye un hidrocarbilo haluro de aluminio de la fórmula R^mAlX_m donde $m = 1$ o 2 donde X es, independientemente, fluor, cloro, o bromo, y donde R^m es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a veinte átomos de carbono. R^m es una cadena recta; preferiblemente la cadena recta tiene de uno a aproximadamente diez átomos de carbono.

15 Haluros de hidrocarbilo aluminio que pueden ser usados como agentes de halogenación, incluyen pero no se limitan a difluoruro de metilaluminio, dimetilaluminio fluoruro, etilaluminio difluoruro, dietilaluminio fluoruro, isopropilaluminio difluoruro, diisopropilaluminio fluoruro, n-butilaluminio difluoruro, isobutilaluminio difluoruro, diisobutilaluminio fluoruro, dipentilaluminio fluoruro, ciclohexilaluminio difluoruro, diheptilaluminio fluoruro, dicioctilaluminio fluoruro, nonilaluminio difluoruro, decilaluminio difluoruro, diundecilaluminio fluoruro, fenilaluminio difluoruro, difenilaluminio fluoruro, tolitilaluminio difluoruro, ditolitilaluminio fluoruro, metilaluminio dicloruro, dimetilaluminio cloruro, etilaluminio dicloruro, dietilaluminio cloruro, diisopropilaluminio cloruro, di-n-butilaluminio cloruro, isobutilaluminio dicloruro, pentilaluminio dicloruro, diciohexilaluminio cloruro, heptilaluminio dicloruro, ciclooctilaluminio cloruro, dinonilaluminio cloruro, didecilaluminio cloruro, undecilaluminio cloruro, fenilaluminio dicloruro, difenilaluminio cloruro, tolitilaluminio dicloruro, ditolitilaluminio cloruro, metilaluminio dibromuro, dimetilaluminio bromuro, etilaluminio dibromuro, dietilaluminio bromuro, isopropilaluminio dibromuro, isobutilaluminio dibromuro, diisobutilaluminio bromuro, pentilaluminio bromuro, ciclohexilaluminio bromuro, heptilaluminio dibromuro, ciclooctilaluminio bromuro, dinonilaluminio bromuro, decilaluminio dibromuro, undecilaluminio bromuro, fenilaluminio dibromuro, difenilaluminio bromuro, tolitilaluminio dibromuro, y ditolitilaluminio bromuro.

30 Haluros de hidrocarbilo aluminio preferidos son metilaluminio difluoruro, dimetilaluminio fluoruro, metilaluminio dicloruro, dimetilaluminio cloruro, metilaluminio dibromuro, y dimetilaluminio bromuro. Son más preferidos metilaluminio difluoruro y dimetilaluminio fluoruro.

35 Finalmente, como se aludió anteriormente, puede usarse una mezcla de dos o más agentes de halogenación. Esto incluye mezclas de diferentes agentes de halogenación del mismo tipo, mezcla de agentes de halogenación de diferentes tipos y mezclas de al menos dos diferentes agentes de halogenación del mismo tipo con al menos un agente de halogenación de un tipo diferente. Se pueden usar mezclas en las cuales los elementos halógenos en los agentes de halogenación son los mismos o diferentes. Puede ser ventajoso usar una mezcla de agentes de halogenación, dependiendo del producto de haloaluminóxano deseado y las propiedades del mismo (por ejemplo, grado de halogenación, solubilidad, y estabilidad).¹

Proceso para producción de haloaluminóxanos

45 La formación de estas composiciones de haloaluminóxano es generalmente rápida, y los subproductos de la formación no parecen afectar de manera adversa las propiedades de la composición de haloaluminóxano deseada.

Un proceso para la producción de un nuevo haloaluminóxano de esta invención comprende mezclas, en un ambiente inerte, anhidro, (a) al menos un aluminóxano y (b) al menos un agente de halogenación el cual es (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula $\text{R}_n\text{CX}_{4-n}$, en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o (ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;

55 o

(iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

5 (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

10 (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m es = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

(vi) mezclas de uno de cualquiera de los dos o más de (i) – (v).

15 tal que se forma una composición de haloaluminóxano. La cantidad de átomos de halógeno está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio.

El aluminóxano y los agentes de halogenación son como se describe anteriormente para la composición de esta invención.

20 Típicamente, el ambiente inerte, anhidro, es un solvente hidrocarburo líquido anhidro, preferiblemente un hidrocarburo aromático. El hidrocarburo aromático es usualmente uno o más de benceno, tolueno, sileno, mesitileno, etilbenceno, dietilbenceno, 1,2,4-trietilbenceno, 1,3,5-trietilbenceno, amilbenceno, tetrahidronaftaleno, y similares. Pueden usarse mezclas de solventes. El tolueno es un solvente aromático particularmente preferido.

25 Aunque la reacción es exotérmica, no es usualmente necesario un enfriamiento. Las reacciones de agentes de halogenación que tienen átomos de flúor son más exotérmicas que las que usan agentes de halogenación que tienen átomos de cloro o bromo. El enfriamiento del medio de reacción, por ejemplo, con un baño de hielo o un enfriador recirculante, dilución de la solución de aluminóxano, y dilución del agente de halogenación, son métodos aceptables para absorber el calor de reacción. Un método preferido es la dilución del agente de halogenación; tales medidas son menos preferidas cuando el agente de halogenación es siloxano con átomos de halógeno lábiles, porque tales reacciones tienden a ser menos exotérmicas que aquellas que utilizan halohidrocarburos. Generalmente para formar los complejos haloaluminóxanos iónicos, debería eliminarse el exceso de calor. En preparaciones de aluminóxanos parcialmente halogenados con un halohidrocarburo como agente de halogenación,

30 la mezcla de aluminóxano y el agente de halogenación se calienta o envejece usualmente. Cuando se prepara un aluminóxano halogenado parcialmente a partir de un halohidrocarburo la temperatura está preferiblemente en el rango de aproximadamente 30°C a aproximadamente 80°C. El envejecimiento o la adición de calor al proceso para formar un aluminóxano halogenado no son usualmente necesarios cuando se usa un siloxano, un silano, un compuesto de estaño o compuestos de hidrocarbilo aluminio como agentes de halogenación.

40 Mientras que en general no se cree que el orden de adición sea importante, se prefiere adicionar el agente de halogenación a la solución de aluminóxano, especialmente cuando el agente de halogenación es un halohidrocarburo.

45 Como se mencionó previamente, la reacción del aluminóxano y el agente de halogenación puede ser bastante rápida, y es un menudo terminada en unos pocos minutos a escala de laboratorio. Por ejemplo, a nivel de escala de laboratorio en la reacción del metil aluminóxano con α,α,α -trifluorotolueno (δ -64 ppm en ^{19}F RMN; 2-4 mol% de flúor respecto al aluminio) a temperatura ambiente, los átomos de flúor de α,α,α -trifluorotolueno llegan a ser indetectables por ^{19}F RMN en menos de 5 minutos. A escalas mayores, pueden ser necesarios tiempos más largos para la reacción completa debido a la mayor longitud del tiempo necesario para alcanzarla a través de la mezcla del aluminóxano y del agente de halogenación. Se ha observado a escala de laboratorio que los siloxanos reaccionan más lentamente con los aluminóxanos que lo que lo hacen algunos de los halohidrocarburos.

55 Como se describió anteriormente de manera breve, otro proceso para la preparación de haloaluminóxanos de la invención comprende poner en contacto al menos un hidrocarbilo aluminio con al menos un agente de halogenación durante la hidrólisis del hidrocarbilo aluminio, cuyo agente de halogenación es

- (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- 5 (ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;
- o
- 10 (iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- 15 o
- (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m es = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- 20 (vi) mezclas de uno de cualquiera de los dos o más de (i) – (v),

tal que se forma una composición de haloaluminóxano, y la cantidad de átomos de halógeno está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio.

- 25 Como se describió anteriormente, en la técnica son bien conocidos los métodos para la hidrólisis de hidrocarbilo aluminios para formar aluminóxanos. En las composiciones de haloaluminóxanos durante la hidrólisis de los hidrocarbilo aluminios, las preferencias para los agentes de halogenación son las mismas como se detalló anteriormente.
- 30 Los hidrocarbilos de aluminio que pueden ser usados en la hidrólisis incluyen, pero no se limitan a, trimetilaluminio, etildimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminóxano, tri-n-octilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tris(tetradecil)aluminio, tri(hexadecil)aluminio, tri(octadecil)aluminio, trifenilaluminio, tritolilaluminio, y similares. Se pueden usar mezclas de dos o más hidrocarbilo aluminios.
- 35 Los Hidrocarbilo aluminios preferidos son aquellos en los cuales los grupos hidrocarbilo son saturados, particularmente aquellos aluminóxanos en los cuales los grupos hidrocarbilo tienen de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono. Los más preferidos son hidrocarbilo aluminios en los cuales los grupos hidrocarbilo saturados tienen de uno a aproximadamente seis átomos de carbono. Aún más preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, y triiso-butilaluminio. Más altamente preferidos son el trimetilaluminio y trietilaluminio. El hidrocarbilo aluminio más altamente preferido es el trimetilaluminio.
- 40

Composiciones soportadas y cocatalizadores de esta invención

- 45 Esta invención también proporciona nuevos haloaluminóxanos soportados. Estos haloaluminóxanos soportados incluyen tanto complejos haloaluminóxanos iónicos soportados y aluminóxanos halogenados parcialmente soportados. En vez del aislamiento de los haloaluminóxanos de esta invención como sólidos en partículas, el haloaluminóxano puede ser depositado sobre un soporte.
- 50 Para producir el nuevo haloaluminóxano soportado de esta invención se involucra un proceso que comprende A) poner en contacto una composición de haloaluminóxano con un material de soporte, o B) poner en contacto un material de soporte con (a) y (b), tal que se forme un haloaluminóxano soportado. Aquí, (a) es al menos un aluminóxano y (b) es al menos un agente de halogenación que es
- 55 (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o

(ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;

o

5 (iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

10 (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

15 (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m es = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;

o

(vi) mezclas de uno de cualquiera de los dos o más de (i) – (v).

La cantidad de átomos de halógeno ya sea la composición de haloaluminoxano o en la relación (a) y (b) está en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% con respecto a los átomos de aluminio.

20 Generalmente, la adición de calor se evita durante este proceso cuando se forma un complejo de haloaluminoxano iónico soportado. Las operaciones para formar un aluminoxano halógeno parcialmente soportado pueden ser llevadas a cabo a temperaturas en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 80°C, y preferiblemente a temperaturas en el rango de aproximadamente 25 a aproximadamente 60°C. Sin embargo, son permisibles 25 temperaturas apropiadas fuera de este rango.

Opcionalmente, estos haloaluminoxanos soportados (tanto complejos haloaluminoxanos iónicos y aluminoxanos parcialmente halogenados) pueden ser recuperados de la mezcla formada (por ejemplo, por filtración), y si se desea, pueden ser lavados con un diluyente líquido inerte al haloaluminoxano, y también pueden secarse, si se desea. Así 30 cuando se usa un material de soporte de catalizador tal como sílica o un soporte de poliolefina porosa en la formación del soporte de haloaluminoxano, el diluyente líquido usado en la formación y el diluyente líquido usado en el lavado subsecuente opcional y la recuperación del haloaluminoxano soportado puede ser un solvente aromático. Pueden usarse otros tipos de diluyentes tales como al menos un hidrocarburo parafínico o cicloparafínico líquido o una mezcla de uno o ambos con un solvente aromático para tales lavados, si se desea.

35 Los materiales de soporte de catalizador usados en la práctica de esta invención pueden ser cualquier soporte sólido inorgánicos dividido finamente, tal como talco, arcilla, sílica, alúmina, sílica-alúmina, o mezclas de los mismos o materiales de soporte resinoso en partículas tal como esferoidales, en partículas, o polietileno dividido finamente, polivinilcloruro, poliestireno, o similares. Materiales de soporte preferidos son soportes de catalizador sólidos en 40 partículas inorgánicas, o materiales transportadores tales como haluros de magnesio, o similares, y óxidos inorgánicos en partículas, silicatos de aluminio, o composiciones inorgánicas que contienen óxidos inorgánicos, tales como caolinita, atapulgita, montmorillonita, ilita, bentonita, halusita, y arcillas refractarias similares. Óxidos inorgánicos que pueden ser empleados ya sea solos o en combinación con sílica, alúmina, o sílica-alúmina son magnesia, titania, circonia y similares. Los óxidos inorgánicos pueden ser deshidratados para eliminar el agua. Si se 45 desea, los grupos hidroxilo residuales de la superficie del soporte poroso sólido inorgánico pueden eliminarse por calentamiento adicional o por reacción con agentes de deshidratación química tal como alquil litio, silicloruro, alquilos de aluminio, o preferiblemente con un haloaluminoxano de esta invención.

50 Como una alternativa, el material de soporte puede ser químicamente deshidratado, lográndose la deshidratación química formando una pasta con el soporte en un solvente de bajo punto de ebullición inerte tal como por ejemplo, heptano, en la presencia de un agente de deshidratación tal como por ejemplo, trietilaluminio en una atmósfera húmeda y libre de oxígeno.

55 Los materiales de soporte de catalizador preferido son óxidos inorgánicos. Los soportes más preferidos son sílica, alúmina, y sílica-alúmina. Particularmente preferido es un material de soporte tal como sílica en partículas, especialmente sílica en partículas porosa.

El tamaño de partícula, área de superficie y volumen de poro específicos de los materiales de soporte inorgánicos determinan la cantidad de material de soporte inorgánico que se desea emplear en la preparación de composiciones de catalizadores, puesto que afecta las propiedades de los polímeros formados con la ayuda de las composiciones de los catalizadores. Estas propiedades son tomadas frecuentemente en consideración escogiendo un material de soporte inorgánico para uso en un aspecto particular de la invención. Un soporte inorgánico apropiado tal como sílica típicamente tendrá un diámetro de partícula en el rango de 0.1 a 600 micrones, preferiblemente en el rango de 0.3 a 100 micrones; un área de superficie en el rango de 50 a 1.000 m²/g, preferiblemente en el rango de 100 a 500 m²/g; y un volumen de poro en el rango de aproximadamente 0.3 a 5.0 cc/g, preferiblemente en el rango de 0.5 a 3.5 cc/g. Es también deseable emplear soportes con diámetro de poro en el rango de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 angstroms. Para asegurar su uso en la forma deshidratada el material de soporte puede ser tratado a 100-1.000°C por un periodo de 1-100 horas, preferiblemente 3-24 horas. El tratamiento puede ser llevado a cabo al vacío o mientras se purga con un gas inerte tal como nitrógeno.

Compuestos de catalizador de metal de transición

También se proporcionan mediante esta invención nuevas composiciones de catalizador de polimerización en la cual el cocatalizador usado es un nuevo haloaluminoxano de esta invención. Estas nuevas composiciones de catalizadores de polimerización pueden ser usadas en polimerización en solución o pueden ser usadas en forma soportada en pasta o para polimerizaciones en fase gaseosa. Estos sistemas catalíticos pueden ser usados para la polimerización de olefina y/u otros monómeros que por polimerización dan como resultado la formación de uniones de etileno polimerizado.

Los catalizadores no soportados típicamente son formados por mezcla o de otra forma interactúan con un haloaluminoxano inerte. El producto de reacción no soportado resultante el cual es una realización de esta invención y un catalizador de polimerización de olefina activa, pueden formarse usando varias proporciones de estos componentes. Por ejemplo, la relación molar de aluminio a metal de transición puede estar en el rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 2.000:1, y preferiblemente está en el rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 500:1.

Un tipo de catálisis de polimerización de esta invención es un producto de reacción no soportado entre (i) al menos un compuesto de catalizador o complejo de un metal de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica que incluyen las series lantánido y actínido, y (ii) al menos un haloaluminoxano de esta invención. Una forma para producir estas nuevas composiciones de catalizador es formar un catalizador en solución colocando juntos ya sea en un reactor de polimerización o de zona o en un recipiente separado, al menos (i) un compuesto de catalizador o complejo de metal de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica que incluye las series lantánido y actínido, (ii) un haloaluminoxano de esta invención, y (iii) un solvente de polimerización. Estos componentes pueden ser alimentados separadamente en cualquier orden o cualquiera de los dos puede ser premezclado y alimentado como una mezcla, con el otro componente alimentado antes, durante o después de la alimentación de tal mezcla al reactor de polimerización o zona o en los recipientes separados. Si se usa un recipiente separado, el catalizador formado aquí se administra prontamente en el reactor de polimerización o zona. Deberían observarse en todos los casos atmósferas habitualmente inertes y condiciones de polimerización anhidras. La mezcla resultante formada en esta operación es una solución de un catalizador de esta invención en la cual se lleva a cabo la polimerización del monómero o combinación de los monómeros.

Para los complejos de haloaluminoxano iónico, el complejo iónico puede formarse y mezclarse entonces con el compuesto de catalizador de metal de transición, o preparado en *situ* en la presencia de los compuestos de catalizador de metal de transición.

Para el aluminoxano parcialmente halogenado, el aluminoxano parcialmente halogenado es normal y preferiblemente preparado y luego mezclado con el compuesto de catalizador de metal de transición. Alternativamente, el aluminoxano parcialmente halogenado puede formarse en la presencia del compuesto catalizador de metal de transición, porque los subproductos de la preparación del aluminoxano halogenado parcialmente, en general, no interfieren con la polimerización.

Los nuevos haloaluminoxanos son efectivos como cocatalizadores que pueden ser usados con cualquier compuesto catalizador de metal de transición conocido y en el cual el metal de transición del mismo es un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica que incluye compuestos de un metal de las series de lantánidos o actínidos.

La Tabla Periódica a la que se hace referencia aquí es la que aparece en la página 27 del 4 de febrero de 1.985, proveniente de Chemical & Engineering News. También pueden describirse los compuestos de catalizador apropiados como compuestos d y f de metal en bloque. Véase, por ejemplo, la Tabla Periódica que aparece en la página 225 de Moeller, et al., Chemistry, Second Edition, Academic Press, copyright 1.984. En cuanto a los

5 constituyentes metálicos, los compuestos preferidos son de Fe, Co, Ni, Pd, y V. Los compuestos de metal más preferidos son los de los Grupos 4 – 6 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, y W), y los más preferidos son los metales del Grupo 4, especialmente titanio, zirconio, o hafnio.

Así, los compuestos catalizadores de metal de transición usados en esta invención pueden ser uno o más de los

10 compuestos catalizadores de cualquier Ziegler-Natta, cualquier metaloceno, cualquier compuesto de geometría comprimida, cualquier complejo de metal de transición tardía, o cualquier otro compuesto de metal de transición o complejo reportado en la literatura generalmente diferente, conocido en la técnica, que sea un compuesto de catalizador efectivo cuando son activados apropiadamente, que incluye mezcla de al menos dos tipos diferentes de tales compuestos de metal de transición o complejos, tales como por ejemplo una mezcla de metaloceno y un

15 compuesto de catalizador de polimerización de olefina Ziegler-Natta.

Entre los compuestos de metal de transición de los Grupos de metales 3, 4, 5, y 6 los cuales pueden ser usados como los componentes de metal de transición de las composiciones de catalizadores y usados en esta invención son compuestos de metales tales como escandio, titanio, zirconio, hafnio, cerio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno, torio y uranio a menudo referidos como catalizadores de polimerización de olefina tipo Ziegler-Natta. Compuestos preferidos de este tipo pueden ser representados por la fórmula $MX_n(OR)_m$ en la cual M representa los átomos de metal de transición de un átomo catiónico de metal de transición que contiene uno o dos átomos de oxígeno tales como vanadilo, zirconilo, o uranilo, X representa un átomo de halógeno, o R representa un grupo hidrocarbilo que tiene desde aproximadamente 18 átomos de carbono, preferiblemente desde

20 aproximadamente 8 átomos de carbono y más preferiblemente alquilo desde aproximadamente 4 átomos de carbono, tales como grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, o aralquilo, y n y m son enteros positivos excepto que uno de ellos (pero no ambos) puede ser cero, y donde $n + m$ es el estado de valencia del metal de transición. A manera de ilustración, algunos de los compuestos de metal de transición que pueden ser usados son, por ejemplo titanio dibromuro, titanio tribromuro, titanio tetrabromuro, titanio dicloruro, titanio tricloruro, titanio tetracloruro, titanio trifluoruro, titanio tetrafluoruro, titanio diyoduro, titanio triyoduro, titanio tetrayoduro, zirconio dibromuro, zirconio tribromuro, zirconio tetrabromuro, zirconio dicloruro, zirconio tricloruro, zirconio tetracloruro, zirconio tetrafluoruro, zirconio tetrayoduro, hafnio tetrafluoruro, hafnio tetracloruro, hafnio tetrabromuro, hafnio tetrayoduro, hafnio tricloruro, hafnio tribromuro, hafnio triyoduro, vanadio dicloruro, vanadio tricloruro, vanadio tetracloruro, vanadio tetrabromuro, vanadio tribromuro, vanadio dibromuro, vanadio trifluoruro, vanadio tetrafluoruro, vanadio pentafluoruro, vanadio diyoduro, vanadio triyoduro, vanadio tetrayoduro, vanadilo cloruro, vanadilo bromuro, niobio pentabromuro, niobio pentacloruro, niobio pentafluoruro, tantalio pentabromuro, tantalio pentacloruro, tantalio pentafluoruro, bromuro cromoso, bromuro crómico, cloruro cromoso, cloruro crómico, fluoruro cromoso, fluoruro crómico, molibdeno dibromuro, molibdeno tribromuro, molibdeno tetrabromuro, molibdeno dicloruro, molibdeno tricloruro, molibdeno tetracloruro, molibdeno pentacloruro, molibdeno hexafluoruro, lantano tricloruro, fluoruro ceroso, cloruro ceroso, bromuro ceroso, yoduro ceroso, fluoruro cérico, uranio tricloruro, uranio tetracloruro, uranio tribromuro, uranio tetrabromuro, torio tetracloruro, torio tetrabromuro, y similares. Entre los hidrocarbiloóxidos y haluros/hidrocarbiloóxidos mixtos de los metales de transición están $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OCH_3)Br_3$, $Ti(OCH_3)_2I_2$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, $Ti(OC_4H_9)Br_3$, $Ti(OC_2H_5)I_3$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(O\text{-iso-C}_3H_7)_3Cl$, $Ti(O\text{-iso-C}_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(O\text{-iso-C}_3H_7)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(O\text{-p-CH}_3C_6H_4)Cl_3$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})Cl_3$, $Ti(O\text{-ciclo-C}_6H_{11})Cl_3$, $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$, $Ti(O\text{-2-EtHex})_4$, $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $Ti(OC_{17}H_{18})_2Br_2$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_5H_{11})_4$, $ZrCl(OC_2H_5)_3$, $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$, $ZrCl_3(OC_2H_5)$, $ZrCl(OC_4H_9)_3$, $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$, $ZrCl_3(OC_4H_9)$, $Hf(OC_4H_9)_4$, $Hf(OC_4H_9)_3Cl$, $VO(OC_2H_5)_3$, $VOCl(OCH_3)_2$, $VOCl(OC_2H_5)_2$, $VOCl(OC_3H_7)_2$, $VOCl(O\text{-iso-C}_3H_7)_2$, $VOCl_2(OCH_3)$, $VOCl_2(OC_2H_5)$, $VOCl_2(OC_3H_7)$, $VOCl_2(O\text{-iso-C}_3H_7)$, $VOBr(OCH_3)_2$, $VOBr(OC_2H_5)_2$, $VOBr(O\text{-iso-C}_4H_9)_2$, $VOBr_2(OC_3H_7)$, $VOBr_2(O\text{-iso-C}_3H_7)$, $VOBr_2(OC_4H_9)$, $VOBr_2(O\text{-iso-C}_4H_9)$, $VOI(OCH_3)_2$, $VOI(OC_2H_5)_2$, $VOI_2(OCH_3)$, $VOI_2(O\text{-ciclo-C}_3H_5)$, $VOI_2(OC_5H_{11})$, $VOI_2(O\text{-ciclo-C}_6H_{11})$, $Cr(O\text{-iso-C}_4H_9)_3$, $Mo(OC_2H_5)_3$, y similares. También pueden usarse sales de ácidos carboxílicos y diversos quelatos del metal de transición, pero en general son menos preferidos. Unos pocos ejemplos no limitantes de tales sales incluyen zirconil acetato, uranil butirato, cromo acetato, cromo(III) oxi-2-etilhexanoato, cromo(III) 2-etilhexanoato, cromo(III) dicloroetilhexanoato, cromo(II) 2-etilhexanoato, titanio(IV) 2-etilhexanoato, bis(2,4-pentanedionato)titanio óxido, bis(2,4-pentanedionato)titanio dicloruro, bis(2,4-pentanedionato)titanio dibutóxido, vanadilo acetilacetato, cromo acetilacetato, niobio acetilacetato, zirconil acetilacetato, cromo octilacetoacetato, y similares. También

55

pueden usarse alquilometales de transición tales como tetrametil titanio, metil titanio tricloruro, tetraetil zirconio, tetrafenil titanio, y similares.

5 Los compuestos de metal de transición preferidos o los bien conocidos compuestos de catálisis Ziegler-Natta son los de los metales del Grupo 4, que incluyen alcóxidos, haluros, y mezclas de los compuestos haluro/alcoxi, siendo los más preferidos $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, y $TiCl_3$, con $TiCl_4$. Tales compuestos más preferidos pueden ser usados en forma quelatada para facilitar la solubilidad. Catalizadores quelatados apropiados de este tipo son bien conocidos y referidos en la literatura.

10 Los metalocenos son otra amplia clase de compuestos de catalizadores de polimerización de olefina con los cuales pueden usarse los haloaluminoxanos de esta invención formando nuevos catalizadores altamente efectivos de esta invención. Como se usa aquí, el término "metalocono" incluye derivados metálicos los cuales contienen al menos una estructura ciclopentadienilo. En la técnica son bien conocidos los metalocenos apropiados e incluyen los metalocenos de los Grupos 3, 4, 5, 6, metales lantánidos y actínidos, por ejemplo, los metalocenos que se describen en las patentes U. S. Nos. 2,864,843; 2,983,740; 4,665,046; 4,874,880; 4,892,851; 4,931,417; 4,952,713; 5,017,714; 15 5,026,798; 5,036,034; 5,064,802; 5,081,231; 5,145,819; 5,162,278; 5,245,019; 5,268,495; 5,276,208; 5,304,523; 5,324,800; 5,329,031; 5,329,033; 5,330,948; 5,347,025; 5,347,026; y 5,347,752, cuyas enseñanzas con respecto a tales metalocenos se incorporan aquí como referencia.

20 Las estructuras de metalocenos en esta especificación se interpretan ampliamente, e incluyen estructuras que contienen 1, 2, 3 o 4 anillos Cp o Cp sustituidos. Así, los metalocenos apropiados para uso en esta invención pueden ser representados por la fórmula (I):



25 donde Cp, independientemente en cada caso, es una estructura ciclopentadienilo que contiene un grupo que típicamente está en el rango de 5 a aproximadamente 24 átomos de carbono; B es un grupo enlazante o grupo *ansa* que une dos grupos Cp juntos o alternativamente porta un grupo coordinador alterno tal como alquilaminosililalquilo, sililamido, alcoxi, siloxi, aminosililalquilo, o grupos heteroatómicos monodentados análogos donadores de electrones; M es un átomo metálico de bloque d o f; cada X y cada Y es, independientemente, un grupo que está enlazado al átomo metálico de bloque d o f; a es 0 o 1; b es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente 2); c es al menos 2; d es 0 o 1. La suma de b, c y d es suficiente para formar un compuesto estable y a menudo es el número de coordinación del átomo metálico de bloque d o f.

35 Cp es, independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o grupos relacionados que pueden formar un enlace π con el metal, o un hidrocarbilo, halo-, halohidrocarbilo-, hidrocarbilmetaloides, y/o un derivado halohidrocarbilmetaloides sustituido del mismo. Cp típicamente contiene hasta 75 átomos que no son hidrógeno. B, si está presente, es típicamente un silileno ($-SiR_2-$), benzo ($C_6H_4<$), benzo sustituido, metileno ($-CH_2-$), metileno sustituido, etileno ($-CH_2CH_2-$), o un puente etileno sustituido. M es preferiblemente un átomo de metal de los Grupos 4-6, y lo más preferiblemente es un átomo de metal del Grupo 4, especialmente hafnio, y lo más especialmente zirconio. X puede ser un sustituyente divalente tal como un grupo alquilideno, un grupo hidrocarbilo ciclometalizado, o cualquier otro ligando quelante divalente, dos loca de los cuales están unidos por enlace sencillo a M para formar una unidad estructural cíclica que incluye M como miembro. Cada X, y si está presente Y, pueden ser, independientemente en cada aparición, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo (alquilo, cicloalquilo, alóquenilo, 40 cicloalquenilo, arilo, aralquilo, etc.), hidrocarbiloxi, (alcoxi, ariloxi, etc.) siloxi, amino o amino sustituido, hidruro, aciloxi, triflato, y grupos univalentes similares que forman metalocenos estables. La suma de b, c, y d es un número entero, y va a menudo de 3-5. Cuando M es un metal del Grupo 4 o un metal actínido, y b es 2, la suma de c y d es 3, siendo c al menos 1. Cuando M es un metal del Grupo 3 o lantánido, y b es 2, c es 1 y d es cero. Cuando M es un metal del Grupo 5, y b es 2, la suma de c y d es 3, siendo c al menos 2.

50 También son útiles en esta invención los compuestos análogos a los de la Fórmula (I) donde uno o más de los grupos Cp son reemplazados por grupos cargados insaturados cíclicos isoelectrónicos con Cp, tales como borabenceno o borabenceno sustituido, azaborol o azaborol sustituido, y varios de otros Cp análogos isoelectrónicos. Véase por ejemplo Krishna-Murti, et al., U.S. Pat. No. 5, 554,775 y 5, 756,611.

55 En un grupo preferido de metalocenos, b es 2, por ejemplo, hay dos estructuras ciclopentadienilo que contienen grupos en la molécula, y estos dos grupos pueden ser iguales o pueden ser diferentes uno del otro.

Otro subgrupo de metalocenos útiles que pueden ser usados en la práctica de esta invención son metalocenos del tipo descrito en WO 98/32776 publicada el 30 de julio de 1.998. Estos metalocenos se caracterizan porque uno o más grupos ciclopentadienilo en el metaloceno son sustituidos por uno o más grupos poliatómicos unidos a través de un átomo de N, O, S, o P o por un doble enlace carbono-carbono. Ejemplos de tales sustituyentes en el anillo de ciclopentadienilo incluyen -OR, -SR, -NR₂, -CH=, -CR=, y -PR₂, donde R puede ser igual o diferente y es un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₆ sustituido o no sustituido, un grupo hidrocarbilsililo tri-C₁-C₈, un grupo hidrocarbiloxisililo tri-C₁-C₈, un hidrocarbilo C₁-C₈ mixto y un grupo C₁-C₈ hidrocarbiloxisililo, un grupo tri-C₁-C₈ hidrocarbilmilgermilo, un grupo tri-C₁-C₈ hidrocarbiloigermilo, o un hidrocarbilo C₁-C₈ mixto y un grupo C₁-C₈ hidrocarbiloigermilo.

Ejemplos de metalocenos a los cuales esta invención es aplicable incluye tales compuestos tales como:

bis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(ciclopentadienil)zirconio dicloruro;

bis(ciclopentadienil)zirconio monometilmonocloruro;

bis(ciclopentadienil)titanio dicloruro;

bis(ciclopentadienil)titanio difluoruro;

ciclopentadienilzirconio tri-(2-etilhexanoato);

bis(ciclopentadienil)zirconio hidrógeno cloruro;

bis(ciclopentadienil)hafnio dicloruro;

y meso dimetilsilanileno-bis(metilciclopentadienil)hafnio dicloruro racémico;

dimetilsilanileno-bis(indenil)hafnio dicloruro racémico;

etileno-bis(indenil)zirconio dicloruro racémico;

(η^5 -indenil)hafnio tricloruro;

(η^5 -C₅Me₅)hafnio tricloruro;

dimetilsilanileno-bis(indenil)torio dicloruro racémico;

dimetilsilanileno-bis(4,7-dimetil-1-indenil)zirconio dicloruro racémico ;

dimetil-silanileno-bis(indenil)uranio dicloruro racémico;

dimetilsilanileno-bis(2,3,5-trimetil-1-ciclopentadienil)zirconio dicloruro racémico ;

dimetil-silanileno(3-metilciclopentadienil)hafnio dicloruro racémico ;

dimetilsilanileno-bis(1-(2-metil-4-etil)indenil) zirconio dicloruro racémico;

dimetilsilanileno-bis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio dicloruro racémico;

bis(pentametilciclopentadienil)torio dicloruro;

bis(pentametilciclopentadienil)uranio dicloruro;

(tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio dicloruro;

(tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silano cromo dicloruro;

(tert-butilainido)dimetil(- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio dicloruro;

(tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanometiltitanio bromuro;

(tert-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiluranio dicloruro;

(tert-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio dicloruro; .

(metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilcerium dicloruro;

(metilamido)(tetrametil-rls-ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio dicloruro;

(etilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadicnil)metilenotitanio dicloruro;

(tert-butilamido)dibencil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanobencilvanadio cloruro;

(bencilamido)dimetil(indenil)silanotitanio dicloruro;

(fenilfosfo)dimethyl(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanobenciltitanio cloruro;

rac-dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio dimetilo;

rac-etilenobis(1-indenil)zirconio dimetilo;

bis(metilciclopentadienil)titanio dimetilo;

bis(metilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(n-butilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(dimetilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(dietilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(metil-n-butilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(n-propilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(2-propilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

bis(metiletilciclopentadienil)zirconio dimetilo;

- bis(indenil)zirconio dimetilo;
 bis(metilindenil)zirconio dimetilo;
 dimetilsililenobis(indenil)zirconio dimetilo;
 dimetilsililenobis(2-metilindenil)zirconio dimetilo;
 5 dimetilsililenobis(2-etilindenil)zirconio dimetilo;
 dimetilsililenobis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo;
 1,2-etilenobis(indenil)zirconio dimetilo;
 1,2-etilenobis(metilindenil)zirconio dimetilo;
 2,2-propilidenebis(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dimetilo;
 10 dimetilsililenobis(6-fenilindenil)zirconio dimetilo;
 bis(metilindenil)zirconio bencil metilo;
 etilenobis[2-(tert-butildimetilsiloxi)-1-indenil] zirconio dimetilo;
 dimetilsililenobis(indenil)clorozirconio metilo;
 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)-1-hexeno zirconio dimetilo;
 15 dimetilsililenobis(2-metilindenil)hafnio dimetilo;
 dimetilsililenobis(2-etilindenil)hafnio dimetilo;
 dimetilsililenobis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo;
 2,2-propilidenebis(ciclopentadienil)(fluorenil)hafnio dimetilo;
 20 bis(9-fluorenil)(metil)(vinil)silano zirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(prop-2-enil)silano zirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(but-3-enil)silano zirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(hex-5-enil)silano zirconio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(oct-7-enil)silano zirconio dimetilo,
 (ciclopentadienil)(1-alilindenil) zirconio dimetilo,
 25 bis(1-alilindenil)zirconio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(pentametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
 bis(9-(prop-2-enil)fluorenil) zirconio dimetilo,
 (9-(ciclopent-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil) zirconio dimetilo,
 30 bis(9-(ciclopent-2-enil)(fluorenil)zirconio dimetilo,
 5-(2-metilciclopentadienil)-5(9-fluorenil)-1-hexeno zirconio dimetilo,
 1-(9-fluorenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(but-3-enil)-1-(metil)metano zirconio dimetilo,
 5-(fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-1-hexeno hafnio dimetilo,
 (9-fluorenil)(1-alilindenil)dimetilsilano zirconio dimetilo,
 35 1-(2,7-di(alfa-metilvinil)(9-fluorenil)-1-(ciclopentadienil)-1,1-dimetilmetano
 zirconio dimetilo,
 1-(2,7-di(ciclohex-1-enil)(9-nuorenil))-1-(ciclopentadienil)-1,1-metano zirconio dimetilo,
 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)-1-hexeno titanio dimetilo,
 5-(ciclopentadienil)-5-(9-fluorenil)-1-hexeno titanio dimetilo,
 40 bis(9-fluorenil)(metil)(vinil)silano titanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(prop-2-enil)silano titanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(but-3-enil)silano titanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(hex-5-enil)silano titanio dimetilo,
 bis(9-fluorenil)(metil)(oct-7-enil)silano titanio dimetilo,
 45 (ciclopentadienil)(1-alilindenil) titanio dimetilo,
 bis(1-alilindenil)titanio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil)hafnio dimetilo,
 (9-(prop-2-enil)fluorenil)(pentametilciclopentadienil)hafnio dimetilo,
 bis(9-(prop-2-enil)fluorenil) hafnio dimetilo,
 50 (9-(ciclopent-2-enil)fluorenil)(ciclopentadienil) hafnio dimetilo,
 bis(9-(ciclopent-2-enil)(fluorenil)hafnio dimetilo,
 5-(2-metilciclopentadienil)-5(9-fluorenil)-1-hexeno hafnio dimetilo,
 5-(fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-1-octeno hafnio dimetilo,
 (9-fluorenil)(1-alilindenil)dimetilsilano hafnio dimetil.
 55 (tert-butilamido)dimetil(tetrametilciclopentadienil)silano titanio(1,3-pentadieno);
 (ciclopentadienil)(9-fluorenil)difenilmetano zirconio dimetilo;
 (ciclopentadienil)(9-fluorenil)difenilmetano hafnio dimetilo;

- dimetilsilanileno-bis(indenil) torio dimetilo;
 dimetilsilanileno-bis(4,7-dimetil-1-indenil) zirconio dimetilo;
 dimetilsilanileno-bis(indenil) uranio dimetilo;
 dimetilsilanileno-bis(2-metil-4-etil-1-indenil) zirconio dimetilo;
 5 dimetilsilanileno-bis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio dimetilo;
 (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano titanio dimetilo;
 (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano cromo dimetilo;
 (tert-butilamido)dimetil(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano titanio dimetilo;
 (fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano titanio dimetilo; y
 10 [dimetilsilanodiilbis(indenil)]escandio metil.

En muchos casos los metalocenos tal como se refirió anteriormente existirán como mezclas racémicas, pero pueden usarse formas enantioméricas puras o mezclas enriquecidas en una forma enantiomérica dada.

- 15 Otros compuestos catalíticos organometálicos con los cuales los haloaluminoxanos de esta invención pueden ser usados en la formación de nuevos catalizadores de esta invención son los catalizadores de metales de transición tardíos descritos, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5, 516,739 de Barborak, et al.; 5, 561,216 de Barborak et al.; 5, 866,663 de Brookhart et al.; y 6, 114,483 de Coughlin et al. Tales catalizadores son algunas veces denominados aquí colectivamente como "un compuesto o complejo de metal de transición tardío tipo
 20 Brookhart".

- Otros compuestos catalizadores de metales de transición y complejos catalizadores que pueden ser usados en la práctica de esta invención incluyen fluorocomplejo de níquel, paladio, hierro, y cobalto que contienen ligandos diimina y bisoxazolina ligandos tal como se describe en Johnson et al. WO 96/23010; catalizadores de paladio y
 25 níquel que contienen ligandos seleccionados bidentados de fósforo tal como se describe en EP 381,495; fluorocomplejos de níquel y paladio basados en α -diimina tal como lo describe Johnson et al. en J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414, véase también Brown et al. WO 97/17380; complejos de níquel tales como los descritos por Johnson et al. en U.S. Pat. No. 5,714,556; sistemas catalíticos de cobalto(III) ciclopentadienilo tales como los describen Schmidt et al. en J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1443, y Brookhart et al. en Macromolecules, 1995, 28,
 30 5378; donores de oxígeno anfluoro fósforo ligados a níquel(II) tales como los describe Klabunde en U.S. Pat. Nos. 4,716,205, 4,906,754, 5,030,606, y 5,175,326; Complejos de metales de transición de los Grupos 8-10 coordinados con un ligando bidentado tal como se describe en WO 98/40374; complejos de metales de transición con ligandos bidentados que contienen unidades estructurales piridina o quinolina tal como se describe en U.S. Pat. No. 5,637,660; trihaluros de metales de transición del Grupo 4 sustituidos con quinolinoxi o piridinoxi tal como se describe en U.S. Pat. No. 6,020,493; complejos de níquel tales como complejos bis (ilida)níquel tales como los describe Starzewski et al. en Angew. Chem. Int. Ed Engl., 1987, 26, 63, y U.S. Pat. No. 4,691,036; ligandos neutros donores N, O, P, o S en combinación con un compuesto de níquel(0) y un ácido tal como se describe en WO 97/02298; catalizadores de aminobis(imino)fosforano níquel como los describe Fink et al. en U.S. Pat. No. 4,724,273.

- 40 Ejemplos adicionales ilustrativos, no limitantes de varios tipos de compuestos de metal de transición que pueden ser empleados incluyen los siguientes:

- 2,6-bis-[1-(1-metilfenilimino)etil]piridina hierro[II] cloruro;
 45 2,6-bis[1-(1-etilfenilimino)etil]piridina hierro[II] cloruro;
 2,6-bis[1-(1-isopropilfenilimino)etil]piridina hierro[II] cloruro;
 2,6-bis-(1-(2-metilfenilimino)etil)piridina hierro(II) cloruro;
 N,N'-di(trimetilsilil)benzamidinato cobre(II);
 Complejos con bases de Schiff tridentados de cobalto y hierro descritos por Mashima en Shokubai 1999, vol. 41, p.
 50 58; compuestos de níquel del tipo descrito en La patente de los Estados Unidos 5,880,323;
 níquel(II) acetilacetato;
 bis(acetonitrilo)dicloro paladio(II);
 bis(acetonitrilo)bis(tetrafluoroborato)paladio(II);
 (2,2'-bipiridina)dicloro paladio(II);
 55 bis(ciclooctadienil) níquel(0);
 paladio(II) acetilacetato;
 complejos de bis(salicilaldiminato) del tipo descrito por Matsui et. al. en Chemistry Letters 2000, pp. 554-555;

cobalto dioctoato;
cobaltoceno;
(ciclopentadienil)(trifenilfosfino)cobalto(II) diyoduro; y
compuestos de níquel del tipo descrito en JP 09-272709.

5

Compuestos de metales de transición preferidos que pueden usarse en la formación de catalizadores de esta invención son compuestos de metales de transición que pueden ser representados por la fórmula:



10

donde M es un metal de transición de los Grupos 4 a 8 que incluye la serie lantánidos y la serie actínidos, y preferiblemente de los Grupos 4 a 6, de la Tabla Periódica, y Y es, independientemente un haluro o seudohaluro, n es la valencia de M y m es un entero desde 0 a n-1. De los seudohaluros, los grupos preferidos son alcóxido u oxihaluro. Los pseudohaluros, el cual es un término de la técnica, se refiere a las estructuras antifluor, la cual es una sal en forma aniónica que no es halogenuro. Ejemplos no limitantes de grupos pseudohaluros apropiados son grupos oxihaluro, grupos hidrocarbiloxi grupos -OR tales como alcoxi, ariloxi, cicloalcoxi, arilalcoxi, etc.), grupos amido (-NR₂), grupos hidrocarbilitio (grupos -SR), y similares. Los más preferidos son compuestos de la fórmula anterior donde es un metal del Grupo 4. Ejemplos no limitantes de metales de transición adecuados incluyen, por ejemplo, haluros y oxihaluros de metales de transición tales como titanio dibromuro, titanio tribromuro, titanio tetrabromuro, titanio dicloruro, titanio tricloruro, titanio tetracloruro, titanio trifluoruro, titanio tetrafluoruro, titanio diyoduro, titanio tetrayoduro, zirconio dibromuro, zirconio tribromuro, zirconio tetrabromuro, zirconio dicloruro, zirconio tricloruro, zirconio tetracloruro, zirconio tetrafluoruro, zirconio tetrayoduro, hafnio tetrafluoruro, hafnio tetracloruro, hafnio tetrabromuro, hafnio tetrayoduro, hafnio tricloruro, hafnio tribromuro, hafnio triyoduro, hafnio oxiclururo, vanadio dicloruro, vanadio tricloruro, vanadio tetracloruro, vanadio trifluoruro, vanadio tetrafluoruro, vanadio pentafluoruro, vanadio triyoduro, vanadio oxitricloruro, vanadio oxitribromuro, niobio pentabromuro, niobio pentacloruro, niobio pentafluoruro, tantalio pentabromuro, tantalio pentacloruro, tantalio pentafluoruro, bromuro cromoso, bromuro crómico, cloruro cromoso, cloruro crómico, fluoruro cromoso, fluoruro, molibdeno dibromuro, molibdeno tribromuro, molibdeno tetrabromuro, molibdeno dicloruro, molibdeno tricloruro, molibdeno tetracloruro, molibdeno pentacloruro, molibdeno hexafluoruro, lantano tricloruro, fluoruro ceroso, cloruro cérico, bromuro ceroso, yoduro ceroso, fluoruro cérico, uranio tricloruro, uranio tetracloruro, uranio tribromuro, uranio tetrabromuro, torio tetracloruro, torio tetrabromuro, y similares. Entre los alcóxidos y haluros/alcóxidos mixtos de los metales de transición están Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O-iso-C₃H₇)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₄H₉)₂Cl₂, Ti(O-iso-C₄H₉)₂Cl₂, Ti(OC₁₇H₁₈)₂Br₂, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(OC₄H₉)₄, Zr(OC₅H₁₁)₄, ZrCl₃(OC₂H₅), ZrCl(OC₄H₉)₃, Hf(OC₄H₉)₄, Hf(OC₄H₉)₃Cl, VO(OC₂H₅)₃, Cr(O-iso-C₄H₉)₃, Mo(OC₂H₅)₃, y similares. Otros compuestos de metales de transición que pueden usarse se incluyen aminas tales como Ti(NMe₂)₄, Zr(NMe₂)₄, Ti(NEt₂)₄, Zr(NEt₂)₄, y Ti(NBu₂)₄; sales de ácidos carboxílicos tales como titanio oxalato, cobalto acetato, cromo acetato, níquel formiato, talio oxalato, y uranil formiato. Entre los compuestos de metales de transición más preferidos están los haluros, oxihaluros, alcóxidos, y haluros-alcóxidos mixtos de los metales de los Grupos 4 a 6 y más particularmente de los metales de los Grupos 4 y 5. Entre los compuestos de metales de transición especialmente preferidos están los haluros metálicos trivalentes o tetravalentes del Grupo 4, particularmente los cloruros, y los oxihaluros de vanadio, particularmente vanadio oxitricloruro. La Tabla Periódica a la que se hace referencia es la que aparece en la página 27 de la edición del 4 de febrero de 1985 de Chemical & Engineering News.

45

Otro tipo de estas composiciones de nuevos catalizadores es una composición de catalizador soportado de esta invención. Estas composiciones son productos de reacción entre (i) un compuesto de catalizador o complejo de un metal de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica que incluye las series lantánido y actínido, (ii) un haloaluminoxano de esta invención, y (iii) un soporte de catalizador o material transportador. Estas composiciones de catalizador pueden ser formadas en varias formas. Cada método es típicamente conducido en la presencia de un medio líquido inerte el cual puede ser un compuesto de metal de transición líquido o complejo, pero el cual típicamente es un diluyente líquido inerte tal como una parafina, cicloparafina o hidrocarburo aromático. Cuando el compuesto catalizador de metal de transición es complejo el mismo es un líquido, el catalizador soportado de esta invención puede ser hecho por ejemplo por contacto o por mezcla del haloaluminoxano soportado de esta invención con el compuesto de catalizador de metal de transición líquido o complejo.

55

Un método que involucra mezclar un compuesto de catalizador de metal de transición con un soporte de catalizador y luego hacer contacto del compuesto de catalizador de metal de transición soportado resultante con un

haloaluminoxano de esta invención. Este método menos preferido para la formación de la composición de catalizador comprende primero poner en contacto el compuesto de catalizador de metal de transición y el material de soporte de catalizador, preferiblemente en la presencia de un solvente o diluyente. El compuesto de catalizador de metal de transición soportado puede entonces ser mezclado con el haloaluminoxano. En vez de esto, el complejo de haloaluminoxano iónico o el aluminoxano parcialmente halogenado puede ser formado en *situ* mezclando el compuesto de catalizador de metal de transición soportado con el aluminoxano y el agente de halogenación. El orden en el cual el aluminoxano y el agente de halogenación se mezclan con el compuesto de catalizador de metal de transición soportado no es importante. No se prefiere realizar el aluminoxano halogenado parcialmente en la presencia de un compuesto de catalizador de metal de transición soportado.

Otro método involucra mezclar un compuesto de catalizador de metal de transición y un haloaluminoxano de esta invención y entonces poner en contacto la mezcla resultante con un soporte de catalizador. En este método de formación del compuesto de catalizador, el compuesto de metal de transición y un haloaluminoxano de esta invención se combinan en un primer paso en un solvente apropiado tal como un solvente aromático para producir una solución del producto de reacción. En una variación de este método, el complejo haloaluminoxano iónico o aluminoxano parcialmente halogenado puede ser formado en la presencia de un compuesto de metal de transición. Manteniendo los tiempos para permitir que la reacción sea completa el rango puede ser desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 minutos dependiendo de las variables de la reacción. Esta solución producida por combinación de los compuestos de metal de transición y el haloaluminoxano de esta invención o por formación del haloaluminoxano en la presencia del compuesto de metal de transición es entonces puesta en contacto con el soporte. El método de contacto puede variar, pero se prefiere que el soporte sea adicionado a la solución del catalizador con una agitación vigorosa. Los tiempos de contacto pueden variar desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 minutos o más largo. El solvente puede entonces ser removido, típicamente por aplicación de vacío.

Todavía otro método, un método preferido de formación de composición de catalizador de esta invención, involucra la deposición del haloaluminoxano de esta invención en un soporte de catalizador y luego mezclar el aluminoxano soportado resultante con el compuesto de catalizador de metal de transición. Este método comprende poner en contacto un haloaluminoxano de esta invención y un material de soporte de catalizador por ejemplo como una pasta en un diluyente inerte apropiado, antes de mezclar con el compuesto de catalizador de metal de transición. Para el aluminoxano parcialmente halogenado y el complejo haloaluminoxano iónico, el aluminoxano y el agente de halogenación pueden reaccionar antes de estar en contacto con el material de soporte de catalizador; alternativamente, de nuevo para el aluminoxano halogenado parcialmente y el complejo haloaluminoxano iónico, el aluminoxano puede ser puesto en contacto con el material de soporte de catalizador seguido por la reacción del aluminoxano y el agente de halogenación. Como en su síntesis respectiva, el calor o el envejecimiento se requiere usualmente para hacer el aluminoxano halogenado parcialmente, y se evita cuando se producen complejos haloaluminoxanos iónicos. El haloaluminoxano soportado resultante de esta invención preferiblemente después de la recuperación y el lavado con un solvente inerte diluyente se pone en contacto con o en una solución del compuesto de metal de transición en un solvente inerte anhidro, preferiblemente con agitación. En esta forma el haloaluminoxano y el compuesto de metal de transición pueden interactuar para producir una composición de catalizador soportado activo.

Solventes apropiados y/o diluyentes incluyen, pero no son necesariamente limitados a hidrocarburos de cadena recta y ramificados tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y similares; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilciclopentano y similares; y compuestos aromáticos alquilsustituídos tales como benceno, tolueno, xileno y similares. También pueden usarse mezclas de diferentes tipos de tales hidrocarburos y uno o más hidrocarburos cicloalifáticos y uno o más hidrocarburos aromáticos; una mezcla de uno o más hidrocarburos cicloalifáticos y uno o más hidrocarburos aromáticos; o una mezcla de uno o más hidrocarburos alifáticos alicíclicos, uno o más hidrocarburos cicloalifáticos y uno o más hidrocarburos aromáticos.

Una vez todos los componentes para fabricar el catalizador soportado están juntos, la mezcla de los mismos puede ser calentada. Las temperaturas en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100°C son usadas típicamente, pero si se desea pueden usarse temperaturas más altas o más bajas.

En todos los casos, una composición de catalizador activo catalíticamente se forma por interacción entre un haloaluminoxano de esta invención y uno o más compuestos de metal de transición de los Grupos 3 a 10 que

incluyen las series lantánido y las series actínido, y esta composición de catalizador se soporta sobre el soporte de catalizador o transportador usado. El soporte de catalizador o material transportado usado en este proceso puede ser cualquier material útil en partícula como un soporte de catalizador o transportador tal como un soporte esferoidal poroso o resinoso orgánico en partículas o un soporte inorgánico poroso, y preferiblemente es un soporte de catalizador inorgánico en partículas tal como un óxido inorgánico o un material inorgánico comprimido de uno o más óxidos. Puede usarse varias relaciones de haloaluminóxano soportados de esta invención a los compuestos de catalizadores de metal de transición líquido o complejos. Por ejemplo estos componentes pueden estar en proporciones tal que la relación molar del aluminio al metal de transición está en el rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 2.000:1, y preferiblemente en el rango de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 200:1.

Se prefiere que los componentes del catalizador así como las composiciones de catalizadores resultantes sean manejados en un ambiente inerte, libre de humedad, libre de oxígeno tal como argón, nitrógeno o helio debido a la sensibilidad de los componentes de catalizador y las composiciones del catalizador a la humedad y al oxígeno.

Independientemente del método usado en la preparación, el catalizador soportado activo puede ser recuperado por evaporación del solvente para obtener un sólido de flujo libre o alternativamente, el catalizador soportado activo puede ser mantenido en su estado de pasta para uso directo. Otra variante es reemplazar el solvente original/diluyente con otro diluyente líquido inerte tal como un hidrocarburo parafínico para mediante ello suministrar una pasta de catalizador activo para uso en la polimerización.

Los catalizadores soportados modificados de esta invención pueden ser preparados por combinación en cualquier orden al menos un compuesto de metal de transición, al menos un haloaluminóxano de esta invención, al menos un modificador, y el soporte en uno o más solventes apropiados o diluyentes. Un modificador podría ser definido como un compuesto que contiene un ácido de Lewis como funcionalidad básica, tal como, por ejemplo, tetraetoxisilano, feniltri(etoxi)silano, bis-ter-butilhidroxitolueno (BHT), N,N-dimetilanilina y similares. Solventes y/o diluyentes apropiados son los mismos descritos anteriormente. Se prefiere que estos componentes catalizadores sean manejados en un ambiente inerte, libre de humedad, libre de oxígeno tal como argón, nitrógeno, o helio debido a su sensibilidad de los componentes del catalizador a la humedad y al oxígeno.

En uno de los métodos de formación un catalizador soportado modificado, el haloaluminóxano de esta invención y el modificador son combinados en un primer paso en un solvente apropiado tal como un solvente aromático para producir una solución o pasta. El compuesto de metal de transición es luego adicionado a esta solución. Cuando el haloaluminóxano es un aluminóxano parcialmente halogenado, estos pasos combinados pueden ser llevados a cabo en el rango de temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 300°C, y preferiblemente, en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 100°C. El tiempo de influencia que permite completar la reacción puede oscilar desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 minutos dependiendo de las variables de reacción. La solución producida por combinación del compuesto de metal de transición, el haloaluminóxano de esta invención, y el modificador pueden ser entonces puestos en contacto con el soporte, o preferiblemente el haloaluminóxano de esta invención está en la presencia del soporte tal como el formado y así es soportado sobre el soporte del catalizador inorgánico ab initio. Este haloaluminóxano soportado de esta invención es entonces tratado con el modificador y luego con el compuesto del metal de transición en un medio orgánico inerte apropiado tal como un solvente aromático para producir una pasta de catalizador modificado activo de esta invención. Para el aluminóxano parcialmente halogenado, en estas operaciones la temperatura de contacto puede variar de aproximadamente 0 a aproximadamente 100°C dependiendo de los solventes usados. Los tiempos de contacto pueden variar desde aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 60 minutos o más.

Independientemente del método usado en la formación del catalizador modificado, el solvente o diluyente puede ser retirado típicamente por aplicación de vacío, para aislar el catalizador. La solución puede o no ser calentada para ayudar en la eliminación del solvente.

Alternativamente la pasta de catalizador activo, con algunos de los solventes/diluyentes eliminados si se desea, puede usarse como un componente en la conducción de la polimerización. Otra variante es reemplazar el solvente/diluyente original con otro diluyente líquido inerte tal como un hidrocarburo parafínico para mediante ello suministrar una pasta de catalizador activo para uso en la polimerización. Se obtienen generalmente cuando la relación molar del haloaluminóxano de esta invención a los compuestos de metal de transición es desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20,000:1, preferiblemente desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1, y en la relación molar del haloaluminóxano de esta invención para modificar es desde

aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20,000:1, preferiblemente desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1000:1. La concentración del compuesto de metal de transición del soporte esta típicamente entre 0.01% en peso a aproximadamente 100% en peso, preferiblemente aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 20% en peso basado sobre el peso del soporte.

5 Los sistemas de catalizador soportado de esta invención son útiles en la producción de polímeros de olefina y especialmente polímeros de etileno, polímeros de propileno, etileno/ α -olefinas, copolímeros, polímeros y copolímeros de estireno, y similares.

10 Conforme a la polimerización en la conducción de esta invención, los componentes catalizadores pueden ser usados en solución o depositados en un soporte sólido. Cuando se usa polimerización en solución, el solvente puede ser, donde es aplicable, un gran exceso de cantidad del monómero olefínico líquido. Típicamente, sin embargo, se usa un solvente inerte auxiliar, típicamente un líquido parafínico o solvente hidrocarburo aromático, tal como heptano, isooctano, decano, tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, o mezclas de líquidos hidrocarburos parafínicos y/o
15 líquidos hidrocarburos aromáticos.

Los polímeros pueden ser producidos conforme a esta invención por homopolimerización de olefinas, típicamente 1-olefinas (también conocida como α -olefinas) tal como etileno, propileno, 1-buteno, estireno, o copolimerización de dos o más monómeros copolimerizables, al menos uno de los cuales es típicamente una 1-olefina. Otros
20 monómeros usados en la formación de tales copolímeros pueden ser uno o más diferentes 1-olefinas y/o una diolefina, y/o un monómero acetilénico. Las olefinas pueden también ser polimerizadas en la presencia de composiciones de catalizador de esta invención que incluye α -olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, y 1-octadeceno. Normalmente, los monómeros de hidrocarburos usados, tales 1-olefinas, diolefinas y/o
25 monómeros de acetileno, contendrán hasta aproximadamente 10 átomos de carbono por molécula. Los monómeros contendrán hasta aproximadamente 10 átomos de carbono por molécula. Monómeros de 1-olefinas preferidos para uso en el proceso incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, y 1-octeno. Se prefiere particularmente usar los catalizadores soportados o no soportados de esta invención en la polimerización del etileno, o propileno, o etileno y al menos un C3-C8 1-olefin copolimerizable con etileno. Típicamente monómeros de diolefina los cuales pueden ser usados para formar terpolímeros, con etileno y propileno incluye butadieno, hexadieno, norbornadieno, e hidrocarburos diénicos copolimerizables de manera similar. El 1-hepteno y el 1-octeno son explicativos de los monómeros acetilénicos los cuales pueden ser usados.

A menudo el monómero usado como un 1-alceno monómero por lo cual un homopolímero se prepara. En otros
35 casos frecuentes se usa una mezcla de un 1-alceno monómero tal como etileno y al menos un monómero copolimerizable con el mismo, por lo cual se produce un copolímero.

La polimerización de etileno o copolimerización con etileno y una α -olefina que tienen de 3 a 10 átomos de carbono puede ser llevada a cabo ya sea en fase gaseosa o líquida (por ejemplo, en un solvente, tal como tolueno, o heptano). La polimerización puede ser conducida a una temperatura convencional (por ejemplo, 0°C a 120°C) y presiones (por ejemplo, ambiente a 50 kg/cm²) que usan procedimientos convencionales como regulaciones de peso molecular y similares.

Los catalizadores heterogéneos de esta invención pueden ser usados en polimerización conducido como procesos de pasta o procesos en fase gaseosa. Por "pasta", en esta conexión se entiende que un catalizador en partículas se usa como una pasta o dispersión en un medio de reacción líquido apropiado el cual puede ser compuesto de uno o más solventes auxiliares (por ejemplo, hidrocarburos líquidos alifáticos o aromáticos, etc.) o una cantidad en exceso de monómero líquido para ser polimerizado en volumen. Generalmente hablando, estas polimerizaciones se conducen a una o más temperaturas en el rango de aproximadamente 0 a aproximadamente 160°C y bajo
45 condiciones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. Las polimerizaciones se conducen preferiblemente en un medio de reacción líquido que contiene una pasta o dispersión de un catalizador de esta invención son conducidos a temperaturas en el rango de aproximadamente 40 a aproximadamente 110°C. Típicamente diluyentes líquidos para tales procesos incluyen isobutano, pentano, isopentano, hexano, heptano, tolueno, y materiales similares. Típicamente cuando se conducen las polimerizaciones en fase gaseosa, se usan presiones super
50 atmosféricas, y las reacciones se conducen a temperaturas en el rango de aproximadamente 50 a aproximadamente 160 °C. Estas polimerizaciones en fase gaseosa pueden ser llevadas a cabo en un lecho agitado o fluidizado del catalizador en una presión adaptada al recipiente para permitir la separación de las partículas del producto de gases

sin reaccionar. Etileno termostatado, comonómero, hidrógeno y un gas diluyente inerte tal como nitrógeno pueden ser introducidos o recirculados para mantener las partículas a la temperatura de reacción de polimerización deseada. Un alquilo de aluminio tal como trietilaluminio puede ser adicionado como un consumidor de agua, oxígeno y otras impurezas. En tales casos el alquil aluminio se emplea preferiblemente como una solución en un apropiado
 5 solvente hidrocarburo seco líquido tal como tolueno o xileno. Concentraciones de tales soluciones en el rango de aproximadamente 5×10^{-5} molar se usan convenientemente. Pero soluciones de mayores o menores concentraciones pueden ser usadas, si se desea. El producto de polímero puede ser retirado continuamente o semi-continuamente a una velocidad que mantiene un inventario constante del producto en el reactor.

10 En general, las polimerizaciones y copolimerizaciones conducidas conforme a esta invención son llevadas a cabo usando una cantidad efectiva catalíticamente de una composición de catalizador nuevo de esta invención, cuya cantidad puede variar dependiendo de factores tales como el tipo de polimerización que está siendo llevada a cabo, las condiciones de polimerización que están siendo usadas, y el tipo de equipo de reacción en el cual la polimerización está siendo llevada a cabo. En muchos casos, la cantidad usada de catalizador de esta invención
 15 sería tal como suministrada en el rango de aproximadamente 0.000001 a aproximadamente 0.01 por ciento por peso de metal de transición, lantánido o actínido basado en el peso de los monómeros que están siendo polimerizados.

Después de la polimerización y desactivación del catalizador en una manera convencional, el producto polímero puede ser recubierto a partir del reactor de polimerización por cualquier medio apropiado. Cuando se conduce el
 20 proceso con una pasta o dispersión del catalizador en un medio líquido el producto típicamente se recupera por una técnica de separación física (por ejemplo, decantación, etc.). El polímero recuperado usualmente se lava con uno o más solventes volátiles apropiados para remover solventes de polimerización residuales u otras impurezas, y entonces se seca, típicamente bajo presión reducida con o sin adición de calor. Cuando se conduce el proceso como una fase de polimerización gaseosa, el producto después de la remoción de la fase gaseosa del reactor se
 25 libera típicamente de los monómeros residuales por medio de una purga de nitrógeno, y puede posiblemente ser usado sin desactivación de catalizadores adicionales o eliminación del catalizador.

Cuando se preparan polímeros conforme a las condiciones de esta invención pueden prepararse polímeros tipo unimodal o multimodal. Por ejemplo, mezclas de catalizadores de esta invención formados a partir de dos o más
 30 metalocenos diferentes que tienen diferente propagación y constantes de rata de terminación para polimerizaciones de etileno pueden ser usadas en la preparación de polímeros que tienen distribuciones de peso molecular amplio de tipo multimodal.

Las operaciones precedentes descritas aquí se conducen bajo atmósfera inerte convencional usando materiales
 35 anhidros apropiados.

Los siguientes ejemplos se presentan para propósitos de ilustración, y no intentan imponer limitaciones al objetivo de esta invención. Todos los experimentos de estos ejemplos se llevaron a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte usando vidriería Sclenk y línea de vacío, en conjunto con una caja seca de nitrógeno. Los solventes se secaron
 40 usando métodos estándar. La filtración y destilación al vacío se realizó dentro de cajas secas de nitrógeno y se colectaron los destilados en una trampa a -78°C . Las muestras para el análisis ^{19}F RMN fueron ya sea en THF $-d_8$ o en tolueno $-d_8$, conteniendo típicamente cada uno 0.05 – 0.4 % en peso de flúor. Los aluminóxanos se obtuvieron a partir de soluciones almacenadas manufacturadas por Albemarle Corporation.

45 En los ejemplos, el metilaluminóxano es algunas veces abreviado como MAO; el producto de reacción entre MAO y el halohidrocarburo que contiene flúor es algunas veces abreviado como F-MAO. De manera similar, el producto de una reacción entre MAO y un halohidrocarburo que contiene cloro algunas veces se abrevia como F-MAO. De manera similar, el producto de una reacción entre MAO y un halohidrocarburo que contiene cloro se abrevia algunas veces como Cl-MAO, y un producto y una reacción entre MAO y un halohidrocarburo que contiene bromo se abrevia
 50 algunas veces como Br-MAO. El producto de una reacción entre MAO y ya sea una fluorosilicona (fluorosiloxano) o una polifluorosilicona (polifluorosiloxano) (se abrevia algunas veces como FSi-MAO. TMA es una abreviación para trimetilaluminio; PE se usa algunas veces como una abreviación para polietileno.

EJEMPLO 1

55 Síntesis de complejo fluoroaluminóxano iónico y F-MAO a partir de MAO neto

En una caja sólida, se disolvió sólido MAO (0.20 g) en C_6D_6 (0.80 g) en un vial de 4 ml y $C_6H_5CF_3$ (0.0120 g) se mezcló con 0.80 g C_6D_6 en otro vial. El $C_6H_5CF_3$ (0.20 g; basado en 2% molar F sobre Al) en C_6D_6 se adicionó gota a gota a la solución MAO C_6D_6 con agitación vigorosa. La solución incolora cambió a marrón, y luego rápidamente cambió a un azul profundo. El material azulado se transfirió a un tubo de RMN para análisis RMN. El tubo RMN se colocó en un baño de aceite a 86°C por un minuto. La sustancia coloreada azul en el tubo de RMN llegó a ser incolora. Se adicionó el THF-d8 para una mejor resolución. Las nuevas especies formadas después del tratamiento excepto con THF-d8 produjeron picos agudos de especies Al-Me y una mejor resolución. Algunos desplazamientos químicos también cambiaron debido a la adición del THF-d8 en solución C_6D_6 . 1H RMN (THF-d8, 25°C, 400 MHz): δ -0.5 ppm (ancho, CH3 of MAO); δ -0.8 ppm (s, Al(CH3)3); δ 1.4 ppm (s, C6H5C(CH3)3); δ 1.7-1.8 ppm (multisiglete, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5); δ 2.3 ppm (s, CH3C6H5); δ 7.0-7.5 ppm (m, CH3C6H5, C6H5C(CH3)3), p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5). 19F RMN (THF-d8, 25°C, 400 MHz): δ -140 ppm (ancho, F-Al of F-MAO). Los productos colaterales de la reacción fueron C6H5C(CH3)3, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5.

EJEMPLO 2

Síntesis de F-MAO con 0.5 mol% F con respecto a aluminio

$C_6H_5CF_3$ se desgasificó con N_2 por 30 min antes de ser puesto en la caja seca. En la caja seca con atmósfera de N_2 , se cargó un vial de 20 mL con $C_6H_5CF_3$ (0.46 g) y tolueno (10.02 g) para hacer una solución de reserva 4.4 N de $C_6H_5CF_3$. MAO (30% en tolueno; 20.3 g) se colocó en una botella de reacción de 4 oz. Una parte de la solución de reserva de $C_6H_5CF_3$ g. 1H RMN (THF-d8, 25°C, 400 MHz): δ -0.5 ppm (ancho, CH3 of MAO); δ -0.8 ppm (s, Al(CH3)3); δ 1.4 ppm (s, C6H5C(CH3)3); δ 1.7-1.8 ppm (multi-singlete, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5); δ 2.3 ppm (s, CH3C6H5); δ 7.0-7.5 ppm (m, CH3C6H5, C6H5C(CH3)3), p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5). 19F RMN (THF-d8, 25°C, 400 MHz): δ -140 ppm (ancho, F-Al of F-MAO). Los productos colaterales de la reacción fueron C6H5C(CH3)3, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5.

EJEMPLO 3

Síntesis de F MAO con 2 mol % F con respecto a aluminio

En la caja seca con atmósfera de N_2 , MAO (30% en tolueno; 20.0 g) se colocó en una botella de reacción de 4 oz. una parte de la solución de reserva de $C_6H_5CF_3$ hecha en el Ejemplo 2 (2.0g) se agregó gota a gota a la solución de MAO con agitación fuerte. La pasta de color azul profundo resultante se agitó durante 20 min luego se calentó hasta 84°C y se agitó durante 10 mins, dando como resultado una solución casi incolora, clara. Rendimiento: 21.3g. 1H RMN (THF-d8, 25°C, 400 MHz): δ -0.5 ppm (ancho, CH3 of MAO); δ -0.8 ppm (s, Al(CH3)3); δ 1.4 ppm (s, C6H5C(CH3)3); δ 1.7-1.8 ppm (multi-singlete, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5); δ 2.3 ppm (s, CH3C6H5); δ 7.0-7.5 ppm (m, CH3C6H5, C6H5C(CH3)3), p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5)- 19F RMN (THFd8, 25°C, 400 MHz): δ -140 ppm (ancho, F-Al of F-MAO). Los productos colaterales de la reacción fueron C6H5C(CH3)3, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5, y esto se confirmó mediante GC-MS.

EJEMPLO 4

Síntesis de F-MAO con 4 mol% F con respecto a aluminio

En la caja seca con atmósfera de N_2 , MAO (30% en tolueno; 20.0 g) se colocó en una botella de reacción de 4 oz. Una parte de la solución de reserva de $C_6H_5CF_3$ hecha en el Ejemplo 2 (4.1 g) se agregó gota a gota a la solución de MAO con agitación fuerte. La pasta de color azul profundo resultante se agitó durante 28 min luego se calentó hasta 84°C y se agitó durante 9 mins, dando como resultado una solución de color amarillo claro, clara. Rendimiento: 22.9g. 1H RMN (THF-d8, 25°C, 400 MHz): δ -0.5 ppm (ancho, CH3 of MAO); δ -0.8 ppm (s, Al (CH3)3); δ 1.4 ppm (s, C6H5C(CH3)3); δ 1.7-1.8 ppm (multi-singlete, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5); δ 2.3 ppm (s, CH3C6H5); δ 7.0-7.5 ppm (m, CH3C6H5, C6H5C(CH3)3), p-, m-, y o-CH3C3H1C(CH3)2CH5). 19F RMN (THF-d8, 25°C, 400 MHz): δ -140ppm (ancho, F-Al of F-MAO). Los productos colaterales de la reacción fueron C6H5C(CH3)3, p-, m-, y o-CH3C6H4C(CH3)2C6H5.

EJEMPLO 5

Síntesis de F-AFAO con 6 mol% con respecto a aluminio

En la caja seca con atmósfera de N₂, MAO (30% en tolueno; 30.0 g) se colocó en una botella de reacción de 8 oz. Una solución de C₆H₅CF₃ en tolueno (4.44g; 10%; 1.76g C₆H₅CF₃ + 15.84g tolueno) se agregó gota a gota a la solución de MAO con agitación fuerte. La pasta de color azul profundo resultante se agitó durante 20 min luego se calentó hasta 84°C y se agitó durante 20 mins, dando como resultado una solución de color verde pálido, clara.
 5 Rendimiento: 33.3g. ¹H RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ-0.5 ppm (ancho, CH₃ of MAO); δ-0.8 ppm (s, Al(CH₃)₃); δ1.4 ppm (s, C₆H₅C(CH₃)₃); δ1.7-1.8 ppm (multi-singlete, p-, m-, y o-CH)C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅); δ2.3 ppm (s, CH₃C₆H₅); δ7.0-7.5 ppm (m, CH₃C₆H₅,C₆H₅C(CH₃)₃),p-, m-, y o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅). ¹⁹F RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ -140 ppm (ancho, F-Al of F-MAO). Los productos colaterales de la reacción fueron C₆H₅C(CH₃)₃,
 10 y p-, m-, y o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅.

EJEMPLO 6

15 Síntesis de complejo de fluoroaluminoxano iónico y F-MAO con 12 mol% F con respecto a Al

En la caja seca con atmósfera de N₂, MAO (30% en tolueno; 30.1 g) se colocó en una botella de reacción de 8 oz. Una solución en tolueno de C₆H₅CF₃ (4.6%; 0.925g C₆H₅CF₃ + 18.0g tolueno) se agregó gota a gota a la solución de MAO con agitación fuerte a través de un embudo de goteo. La pasta resultante de color azul profundo se dividió en dos porciones: 29.0 g se dejaron aparte; el resto se agitó durante 20 min luego se calentó hasta 84°C y se agitó durante 30 mins, dando como resultado una solución de color verde pálido, clara con material sólido incoloro en el fondo. El análisis por RMN de la fase en solución mostró espectros F₁₉ y H₁ similares a los que contenían 0.5-6-mol% F con respecto al aluminio. El contenido de flúor de la fase en solución fue mucho menor de 12 mol% F de carga, i.e., la pasta de 29.0 g F-MAO (sin tratamiento con calor) para la preparación de catalizador soportada contenía solamente 10.5 mol% F y la solución del resto del F-MAO después del tratamiento con calor contenía
 20 solamente 8.1 mol% F. Los productos colaterales de la reacción fueron C₆H₅C(CH₃)₃, y p-, m-, y o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅, y esto se confirmó mediante GC-MS.

EJEMPLO 7

30 Soporte del complejo de fluoroaluminoxano iónico con 2 mol% F con respecto a Al sobre sílica

En la caja seca con atmósfera de N₂, MAO (30% en tolueno; 3.2 g) se colocó en un vial de 20 mL con una barra de agitación magnética. Se agregó sílica (2.2 g) de una sola vez a la solución de MAO bajo agitación vigorosa. Luego se agregó gota a gota solución en tolueno de C₆H₅CF₃ (0.050g C₆H₅CF₃ en 3.0 g tolueno) a la pasta de MAO/sílica bajo agitación vigorosa. La pasta de color azul profundo resultante se dejó en agitación durante 15 min.
 35 La pasta se filtró entonces a través de una fritta gruesa. El filtrado resultó incoloro y claro. Los sólidos de color azul profundo fueron secados bajo vacío durante una hora. El color azul profundo cambió a púrpura profundo. Rendimiento: 3.2 g.

40 EJEMPLO 8

Soporte del complejo de fluoroaluminoxano iónico con 2 mol% F con respecto a Al sobre sílica

En la caja seca, se ensamblaron el matraz de 300 mL, el condensador, el agitador de cabeza y el septum secados al
 45 horno. 30.0 g MAO (30% en tolueno) se pesaron en una botella de reacción de 4 oz con una barra de agitación magnética. C₆H₅CF₃ (0.147 g en 3.1 g tolueno) se agregó entonces gota a gota a la solución de MAO bajo agitación vigorosa. Una parte de este material de color azul (19.0 g) se pesó en un vaso de precipitados y se transfirió a un matraz de 300 mL. El vaso de precipitados se lavó con 35 g tolueno, lo que fue agregado a la pasta de color azul profundo. Con el agitador de cabeza en operación, se agregaron de una sola vez 10.0 g de sílica y la pasta
 50 resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 60 min. La mezcla aún conservaba un color azul profundo.

EJEMPLO 9

55 Soporte del complejo de fluoroaluminoxano iónico con 6 mol% F con respecto a Al sobre sílica

En la caja seca, se ensamblaron el matraz de 300 mL, el condensador, el agitador de cabeza y el septum secados al horno. 30.0 g MAO (30% en tolueno) se pesaron en una botella de reacción de 4 oz con una barra de agitación magnética. C₆H₅CF₃ solución (0.441 g en 9.2 g tolueno) se agregó entonces gota a gota a la solución de MAO bajo agitación vigorosa. Una parte de este material de color azul (19.0 g) se pesó en un vaso de precipitados y se transfirió a un matraz de 300 mL. El vaso de precipitados se lavó con 40 g tolueno, lo que fue agregado a la pasta de color azul profundo. Con el agitador de cabeza en operación, se agregaron de una sola vez 10.0 g de sílica y la pasta resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 60 min. La mezcla aún conservaba un color azul profundo.

10 EJEMPLO 10

Soporte del complejo de fluoroaluminoxano iónico con 12 mol% F con respecto a Al sobre sílica

En la caja seca, se ensamblaron el matraz de 300 mL, el condensador, el agitador de cabeza y el septum secados al horno y se colocaron en un baño de aceite. Este experimento usó el complejo de fluoroaluminoxano iónico del Ejemplo 6. Puesto que se formó un precipitado significativo, se tomó una muestra de la fase azul en solución para análisis por RMN para cuantificar el contenido de F. El análisis cuantitativo de F19 por RMN mostró solamente 10.5 mol% F con respecto a Al. La pasta azul (29.0g) fue pesada en un vaso de precipitados y se transfirió al matraz. El vaso de precipitados se lavó con 40g tolueno, lo que fue agregado a la pasta de color azul profundo. Con el agitador de cabeza en operación, se agregaron de una sola vez 10.0 g de sílica y la pasta resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 60 min. La mezcla retenía aún su color azul profundo.

EJEMPLO 11

25 Soporte de F-MAO con 2 mol% y 4 mol% F con respecto a Al sobre sílica

En la caja seca, se ensamblaron el matraz de 300 mL, el condensador, el agitador de cabeza y el septum secados al horno y se colocaron en un baño de aceite. F-MAO con 2 mol% F con respecto a aluminio (30% en tolueno; 18.0 g) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 se pesó en un vaso de precipitados y luego se transfirió al matraz de 300 mL. El vaso de precipitados se lavó con 45g tolueno, lo que se agregó a la solución de F-MAO. Con el agitador de cabeza en operación, se agregaron de una sola vez 10.0 g de sílica y la pasta resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 60 min.

35 Se siguió el mismo procedimiento, usando F-MAO con 4 mol% F con respecto a aluminio (30% en tolueno; 20.5 g) obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4. La cantidad de lavado con tolueno fue 32g, y se usaron 10.2 g de sílica.

EJEMPLO 12

40 Soporte de F-MAO con 6 mol% F con respecto a Al sobre sílica

En la caja seca, se ensamblaron el matraz de 300 mL, el condensador, el agitador de cabeza y el septum secados al horno y se colocaron en un baño de aceite. MAO (30% en tolueno; 18.5g) se pesó en un vaso de precipitados y luego se transfirió al matraz de 300 mL. El vaso de precipitados se lavó con 40 g tolueno, lo que se agregó a la solución de MAO. Con el agitador de cabeza en operación, C₆H₅CF₃ (0.288g, en 3 g tolueno) fue agregado a la solución de MAO mediante una pipeta de vidrio. Entonces se calentó la mezcla azul hasta 80°C durante 30 min. La solución resultante era de color verde claro. La solución se dejó enfriar hasta por debajo de 50°C. Luego se agregaron de una sola vez 10.0 g de sílica y la pasta resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 60 min.

50 EJEMPLO 13

Pruebas de estabilidad de F-MAO

55 La estabilidad de algunos fluoroaluminoxanos preparados de acuerdo con los métodos descritos en los Ejemplos 2-6 fue probada y comparada con una muestra de MAO normal. Los resultados se resumen en la Tabla 1. Todas las muestras fueron almacenadas en contenedores de acero al carbono. Las condiciones interiores fueron aproximadamente 25°C en la caja seca; las condiciones exteriores estuvieron aproximadamente entre 20 y 50°C

(clima típico del verano en el sur de los EEUU) en una cabina metálica El contenido de MAO de todas las soluciones fue 30% cuando reaccionó con CF₃C₆H₅. A manera de comparación, nótese que el MAO fresco (no fluorado) tenía un contenido de gel de 1.5 % en peso. El contenido de flúor en la Tabla 1 en porcentaje molar con respecto a aluminio.

5

TABLA 1

Sustancia	Contenido F	Día 18,	Día 30,	Día 60,	Día 75,	Día 110,
		Contenido Gel	Contenido Gel	Contenido Gel	Contenido GEI	Contenido Gel
MAO	0.0 mol%	13.7 peso%	Solidificado	--	--	--
F-MAO	2.0 mol%	1.3 peso%	4.4 peso%	11.0 peso%	22.9 peso%	--
F-MAO	4.0 mol%	0.9 peso %	0.8 peso%	1.5 peso%	1.9 peso%	1.6 peso%

10 EJEMPLO 14

Prueba de estabilidad de solución de MAO en tolueno con C₆H₅C(CH₃)₃ y p-, m-, o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅

Para verificar si los productos colaterales C₆H₅C(CH₃)₃ y p-, m-, o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅ juegan también un papel en la reducción de gel en MAO, se mezcló una solución de MAO al 30% en tolueno con los producto colaterales del F-MAO, C₆H₅C(CH₃)₃ y p-, m-, o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅ de la reacción del MAO con (CF₃)C₆H₅.

(CF₃)C₆H₅ (27.3g) en tolueno (26.2g) se agregó gota a gota a una solución de MAO con agitación vigorosa (30 % en peso, 124.5 g) en tolueno. Se filtró la pasta resultante. El filtrado que contenía C₆H₅C(CH₃)₃ y p-, m-, o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅ fue tratado sobre sílica (12 g) por 30 min. 1H RMN mostró aproximadamente 0.2 % en peso F-MAO/MAO. Se añadió más sílica (4 g). Después de agitar durante 15 minutos, 1H RMN no mostró F-MAO/MAO detectable. El filtrado tratado con sílica (5 g) se agregó a la solución de MAO (11 g), concentrada a partir de 16 g de solución de MAO al 30% para hacer una solución de MAO al 30% que contenía una cantidad de C₆H₅C(CH₃)₃ y p-, m-, o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅ similar a la cantidad presente en una solución de F-MAO con 2 mol% F per Al de la reacción de MAO con (CF₃)C₆H₅. Esta solución de MAO formó gel después de una semana y se solidificó completamente al cabo de un mes, de forma similar a una solución regular de MAO al 30% en tolueno.

EJEMPLO 15

30 Síntesis a escala RMN de F MAO a partir de hexafluoro-p-xileno y de hexafluoro-m-xileno

En la caja seca, MAO sólido (0.10 g) se disolvió en C₆D₆ (0.5 mL) en un vial de 4 mL. A esta solución de MAO, se agregó gota a gota hexafluoroparaxileno (p-(CF₃)₂C₆H₄, 0.012g). El pasta azul profundo resultante se agitó bien. Luego se transfirió una pequeña porción de esta pasta a otro vial de 4 mL que contenía unas pocas gotas de THF-d₈. El color azul profundo desapareció inmediatamente. Todos los sólidos disueltos dieron como resultado una solución de color amarillo pálido. Picos principales en 1H RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ -0.5 (ancho, MAO); δ -0.8 (s, Al(CH₃)₃); δ 2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ 7.2-7.5 (m, protones aromáticos). 19F RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ -140 (ancho, F-Al of F-MAO). Los productos colaterales no fueron completamente identificados. Se siguió el mismo procedimiento para preparar F-MAO a partir de la reacción de MAO (30% en tolueno, 0.20 g) con hexafluorometaxileno (m-(CF₃)₂C₆H₄, 0.012g). Los picos de 1HRMN para los componentes principales fueron los mismos que con hexafluoroparaxileno. Los productos colaterales no fueron completamente identificados. 19F RMN mostró -140 ppm pico ancho (F-Al of F-MAO) como única especie fluorada.

EJEMPLO 16

45 Síntesis de F-MAO a partir de 4-metil-α, α, α-trifluorotolueno (MTFT)

En la caja seca, se cargó un vial de 4 mL con MTFT (p-(CF₃)(CH₃)C₆H₄, 0.016 g) y tolueno (0.16g). MAO (30% en tolueno; 1.5 g) se colocó en un vial de 20 mL con una barra de agitación magnética. Se agregó entonces la solución de MTFT gota a gota a la solución de MAO bajo agitación vigorosa. A continuación, la pasta de color azul profundo resultante, se calentó en un baño de aceite a 84 °C durante 12 min para obtener una solución clara, casi incolora.

50

Rendimiento: 1.5 g. ¹H RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ-0.5 (ancho, MAO); δ-0.8 (s, Al(CH₃)₃); δ1.4 (s, 4-CH₃C₆H₄C(CH₃)₃); δ1.7-1.9 (multi-singlete, (4-CH₃C₆H₄)₂C(CH₃)₂ e isómeros); δ2.2(multi-singlete, (4-CH₃C₆H₄)₂C(CH₃)₂ e isómeros); δ2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ7.0-7.7 (m, protones aromáticos). ¹⁹F RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ-140 (ancho, F-Al of F-MAO). El principal producto colateral de la reacción fue 4-CH₃C₆H₄C(CH₃)₃.

5

EJEMPLO 17

Síntesis de F-MAO a partir de (C₆H₅)₃SiF

10 En la caja seca, se cargó un vial de 4 mL con trifenisilil fluoruro (0.012 g) y MAO (30% en tolueno, 0.2 g) y se agitó bien, dando como resultado una solución clara, incolora. Rendimiento: 0.212 g. ¹H RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ-0.5 (ancho, MAO); δ-0.8 (s, Al(CH₃)₃); δ0.8 (s, (C₆H₅)₃SiCH₃); δ2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ7.2-7.5 (m, CH₃C₆H₅, y (C₆H₅)₃SiCH₃). ¹⁹F RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ-140 (ancho, 1F, -Al(F)-O-). El producto colateral de la reacción fue (C₆H₅)₃SiCH₃.

15

EJEMPLO 18

Síntesis de F-MAO a partir de octafluorotolueno

20 En la caja seca, se cargó un vial de 4 mL con MAO (30% en tolueno; 0.2 g). A esta solución de MAO se agregó gota a gota octafluorotolueno (0.012 g). La mezcla se agitó bien, dando como resultado una solución color rosa con una pequeña cantidad de sólidos con aspecto de cristales. El color rosa se hizo más intenso con el tiempo. Una pequeña cantidad de esta pasta rosa se agregó a THF-d₈ en un vial de 4 mL. El color rosa se desvaneció inmediatamente, dando como resultado una solución incolora. El resto de la pasta de color rosa cambió a una solución incolora también después de una hora. Picos principales ¹H RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ-0.5 (ancho, MAO); δ-0.8 (s, Al(CH₃)₃); δ2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ7.2-7.5 (m, protones aromáticos). ¹⁹F RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ-140 (ancho, F-Al of F-MAO). Los productos colaterales no fueron completamente identificados.

25

EJEMPLO 19

30 Síntesis de Cl-MAO a partir de α,α,α-triclorotolueno

En la caja seca, se cargó un vial de 20 mL con 14 g MAO (30% en tolueno) y C₆H₅CCl₃ (0.185 g) y se agitó bien, dando como resultado una pasta de color azul profundo. El color azul se desvaneció completamente durante la noche. Rendimiento: 14.2 g. ¹H RMN (THF-d₈, 25°, 400 MHz): δ-0.5 (ancho, MAO); δ-0.8 (s, TMA); δ1.4 (s, C₆H₅C(CH₃)₃); δ1.8 (s, 4-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅); δ2.2 (s, 4-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅); δ2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ7.0-7.7 (m, protones aromáticos). Los principales productos colaterales de la reacción fueron C₆H₅C(CH₃)₃ y p-, m-, y o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅.

35

EJEMPLO 20

Síntesis de Cl-MAO a partir de bencilcloruro

En la caja seca, se colocó 1/4 de pipeta de MAO (30% en tolueno) en un vial de 4 mL. Se agregó una gota de C₆H₅CH₂Cl a la solución de MAO. La reacción exotérmica tuvo lugar de una vez, dando como resultado una pasta rojo-naranja. El color se desvaneció muy rápidamente. Después de aproximadamente 5 min, la turbidez coloreada se convirtió en una solución casi incolora. ¹H RMN (THF-d₈, 25°, 400 MHz): δ-0.5 (ancho, MAO); δ-0.8 (s, TMA); δ2.2-2.3 (multi-singlete, p-, m-, y o-CH₃C₆H₄CH₂C₆H₅); δ2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ3.8 (m, p-, m-, y o-CH₃C₆H₄CH₂C₆H₅, C₆H₅CH₂C₆H₅); δ7.0-7.7 (m, protones aromáticos). Los productos colaterales de la reacción p-, m-, y o-CH₃C₆H₄CH₂C₆H₅ y C₆H₅CH₂C₆H₅ se confirmaron mediante GC-MS.

45

50

EJEMPLO 21

Síntesis de Br-MAO a partir de bencilbromuro

En la caja seca, se colocó MAO (30% en tolueno, 0.4 g) en un vial de 4 mL. Se agregó una gota de C₆H₅CH₂Br a la solución de MAO. La reacción exotérmica tuvo lugar de una sola vez, dando como resultado una pasta rojo-naranja.

55

El color se desvaneció muy rápidamente. Después de aproximadamente 5 min, la pasta coloreada se convirtió en una solución de color marrón claro. ¹H RMN (THF-d₈, 25°, 400 MHz): δ -0.5 (ancho, MAO); δ -0.8 (s, TMA); δ 2.2-2.3 (multi-singlete, p-, m-, y o-CH₃C₆H₄CH₂C₆H₅); δ 2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ 3.8 (m, p-, m-, y o-CH₃C₆H₄CH₂C₆H₅, C₆H₅CH₂C₆H₅); δ 7.0-7.7 (m, protones aromáticos). Los productos colaterales de la reacción p-, m-, y o-CH₃C₆H₄CH₂C₆H₅ y C₆H₅CH₂C₆H₅ se confirmaron mediante GC-MS.

EJEMPLO 22

Síntesis de Cl-MAO a partir de tritil cloruro

10 En la caja seca, se colocó una pipeta de MAO (30% en tolueno) en un vial de 4 mL. Se agregó una gota de (C₆H₅)₃CCl a la solución de MAO. La reacción exotérmica tuvo lugar de una sola vez, dando como resultado una pasta de color rojo. El color se desvaneció muy rápidamente. Después de aproximadamente 20 min, la pasta coloreada se convirtió en una solución casi incolora. ¹H RMN (THF-d₈, 25°, 400 MHz): δ -0.5 (ancho, MAO); δ -0.8 (s, TMA); δ 2.2 (s, (C₆H₅)₃CCH₃); δ 2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ 7.0-7.7 (m, protones aromáticos). El producto colateral de la
15 reacción, (C₆H₅)₃CCH₃, fue confirmado mediante GC-MS.

EJEMPLO 23

20 Síntesis de Cl-MAO a partir de (CH₃)₂SnCl₂

En la caja seca, se colocó una pipeta MAO (30% en tolueno) en un vial de 4 mL. Se agregó una gota de (CH₃)₂SnCl₂ a la solución de MAO. La reacción exotérmica tuvo lugar de una sola vez, dando como resultado una solución incolora. ¹H RMN (THF-d₈, 25°, 400 MHz): δ -0.5 (ancho, MAO); δ -0.8 (s, TMA); δ 0.0 (s, Sn(CH₃)₄, muy
25 intenso 119Sn satellites were observed); δ 2.3 (s, CH₃C₆H₅); δ 7.0-7.7 (m, protones aromáticos). El producto colateral de la reacción fue Sn(CH₃)₄.

EJEMPLO 24

30 Síntesis de metilaluminoxano modificado parcialmente fluorado a partir de α,α,α-trifluorotolueno

En la caja seca, se agregó 2,6-di(tbutil)-4-metilphenol (BHT, 0.33g; 10 mol%) en tolueno (0.65 g) gota a gota a una solución de MAO (30% en tolueno; 3.0 g) en a 20 mL vial. La solución se agitó durante 1 min. A continuación, se agregó de una sola vez CF₃C₆H₅ (0.044 g; 6 mol% F con respecto a aluminio) a la solución de
35 MAO modificado. Se obtuvo inmediatamente una pasta de color marrón verdoso. La pasta resultante se colocó en un baño de aceite a 86°C durante 10 min. La pasta de color marrón verdoso se convirtió en una solución marrón clara. Picos principales ¹H RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ -0.5 ppm (ancho, CH₃ of MAO); δ -0.8 (s, Al(CH₃)₃); δ 1.4 (s, C₆H₅C(CH₃)₃); δ 1.7-1.8 (multi-singlete, tBu of BIIT, p-, m-, y o-CH₃C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₅); δ 2.2-2.3 (multisinglete, CH₃C₆H₅, y Me of BHT); δ 7.0-7.5 (m, protones aromáticos). ¹⁹F RMN (THF-d₈, 25°C, 400 MHz): δ -
40 140 (ancho, F-Al of F-MAO).

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Intento de síntesis de Cl-MAO a partir de 1,2-diclorobenceno

45 En la caja seca, se cargó un vial de 4 mL con MAO sólido (0.2 g), tolueno (0.5 g), y 1,2-diclorobenceno (0.04 g). La mezcla se agitó bien, dando como resultado una solución clara, incolora. La solución se dejó asentar a temperatura ambiente durante 12 días. Tanto en el día en que se mezcló la reacción como al final de los 12 días, no se detectó reacción significativa entre el 1,2-diclorobenceno y MAO con base en espectros de ¹H RMN. La solución estaba
50 casi completamente gelificada al cabo de 12 días.

El intento de síntesis de aluminoxano fluorado, F-MAO, en condiciones ambientales tal como se describe en el Ejemplo 2, usando C₆H₅F, 1,4-C₆F₂H₄, C₆F₆, o CF₃(CF₂)₄CF₃ en lugar de CF₃C₆H₅ no dio como resultado ninguna reacción observable.

55

EJEMPLO 25

Polimerización con F-MAO no soportado como cocatalizador

5 Para polimerizaciones etileno homogéneas, se llevaron a cabo pruebas en un autoclave de 2L usando ciclohexano como solvente. La temperatura de reacción se mantuvo a 135°C, y la presión se mantuvo a 140 psig. El F-MAO se preparó de MAO y CF₃C₆H₅ de acuerdo al procedimiento similar al ejemplo 2. El metaloceno rac-1,2-bis[indenil]-etileno-zirconio en solución de dicloruro de tolueno y solución de F-MAO, inyectados separadamente, simultáneamente se adicionaron al autoclave siguiendo la introducción por alta presión de gas de etileno. La polimerización se condujo por 30 minutos. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

10

TABLA 2

Ejecución	Activador	Contenido F (respecto al Al)	Contenido Al	Contenido Zr	Actividad (1000 kg PE/g Zr/hr)
Comparativo	MAO	0 mol%	0.981 mmol	2.15 µmol	1.1
1a	F-MAO	0.5 mol%	0.966 mmol	2.15 µmol	1.0
1b	F-MAO	0.5 mol%	0.980 mmol	2.15 µmol	1.1
2a	F-MAO	1.0 mol%	0.962 mmol	2.15 µmol	1.0
2b	F-MAO	1.0 mol %	0.964 mmol	2.15 µmol	1.1
3a	F-MAO	2 mol%	0.998 mmol	2.15 µmol	1.3
3b	F-MAO	2 mol%	0.962 mmol	2.15 µmol	1.4
4a	F-MAO	4 mol%	0.958 mmol	2.15 µmol	1.3
4b	F-MAO	4 mol%	0.976 mmol	2.15 µmol	1.4
5a	F-MAO	6 mol%	0.944 mmol	2.15 µmol	1.5
5b	F-MAO	6 mol%	0.994 mmol	2.15 µmol	1.5
6a	F-MAO	12 (8.1) mol%*	0.964 mmol	2.15 µmol	1.4
6b	F-MAO	12 (8.1) mol%*	0.959 mmol	2.15 µmol	1.4

* Un precipitado formado; la solución no contenía productos Al o F esperados. El número en parentesis es la cantidad de fluor en la fase de solución, como se determinó por RMN

EJEMPLO 26

15 Polimerización con F-MAO no soportado como cocatalizador

20 Para polimerizaciones etileno homogéneas, se llevaron a cabo pruebas en un autoclave de 2L usando ciclohexano como solvente. La temperatura de reacción se mantuvo a 70°C, y la presión se mantuvo a 50 psig. El F-MAO se preparó de MAO y CF₃C₆H₅ de acuerdo al procedimiento similar al ejemplo 2. El metaloceno rac-1,2-bis[indenil]-etileno-zirconio en solución de dicloruro de tolueno y solución de F-MAO, inyectados separadamente, se adicionaron al autoclave siguiendo la introducción por alta presión de gas de etileno. La polimerización se condujo por 30 minutos, excepto para la tanda 3a, la cual fue detenida después de 16 minutos debido a una reacción demasiado rápida que congeló el agitador. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

25

TABLA 3

Ejecución	Activador	Contenido F (respecto al Al)	Contenido Al	Contenido Zr	Actividad (kg PE/g Zr/hr)
Comparativo	MAO	0 mol%	0.931 mmol	2.15 µmol	603
Comparativo	MAO	0 mol%	0.895 mmol	2.15 µmol	709
1a	F-MAO	2 mol%	0.901 mmol	2.15 µmol	759
1b	F-MAO	2 mol%	0.895 mmol	2.15 µmol	681
2a	F-MAO	4 mol %	0.862 mmol	1.08 µmol	1336
3a	F-MAO	6 mol%	0.935 mmol	2.16 µmol	2088*
3b	F-MAO	6 mol%	1.02 mmol	1.08 µmol	1456

*Demasiado activo para control de temperatura de reacción; el agitador fue congelado después de 16 minutos.

EJEMPLO 27

Polimerización con CI-MAO no soportado como cocatalizador

- 5 Se llevaron a cabo ensayos de polimerización homogénea de etileno en un autoclave de 2L, usando ciclohexano como solvente. La temperatura de reacción se mantuvo a 70°C, y la presión se mantuvo a 140 psig.. El F-MAO se preparó de MAO y $CF_3C_6H_5$ en el Ejemplo 19. El metaloceno rac-1,2-bis[indenil]-etileno-zirconio en solución de dicloruro de tolueno y solución de CI-MAO, inyectados separadamente, se adicionaron al autoclave siguiendo la introducción por alta presión de gas de etileno. También se ejecutó una tanda usando F-MAO en lugar del CI-MAO a
- 10 manera de comparación entre los dos (F-MAO y CI-MAO). Los resultados se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejecución	Activador	Contenido F (respecto al Al)	Contenido Al	Contenido Zr	Actividad (kg PE/g Zr/hr)
Comparativo	MAO	0 mol%	0.841 mmol	2.15 μ mol	479.4
1	F-MAO	4 mol%	0.890 mmol	2.15 μ mol	883.3
2	CI-MAO	4 mol%	0.867 mmol	2.15 μ mol	518.2
3	CI-MAO	4 mol%	0.847 mmol	2.15 μ mol	486.5

15

EJEMPLO 28

Síntesis de FSi-MAO con 2 mol% F con respecto a aluminio

- 20 Se colocó solución de Metilaluminoxano (MAO) en tolueno (30%, 40.4g, 214.1 mmol Al) en una botella de reacción. Se agregó lentamente poli[metiltrifluoropropilsiloxano] (PMTFPS, 0.24g, 4.28 mmol F) a la botella a temperatura ambiente. Inicialmente, la silicona era insoluble o más bien inmiscible. La disolución ocurrió lentamente con una reacción exotérmica. La solución se tornó amarillenta. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche, dando como resultado que la solución se hizo incolora y permaneció libre de gel en la caja seca por más de seis
- 25 meses.

EJEMPLO 29

Síntesis de FSi-MAO con 4 mol% F con respecto a aluminio

- 30 Se trató MAO en tolueno (30%, 40.5g, 214.6 mmol Al) con fluorosilicona (PMTFPS, 0.49g, 8.58 mmol F) como se describe en el Ejemplo 28. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla permaneció sólo ligeramente amarillenta. El color amarillo desapareció después de aproximadamente 2 días. La solución permaneció incolora y libre de gel por más de seis meses a temperatura ambiente en la caja seca bajo una atmósfera de
- 35 nitrógeno.

EJEMPLO 30

Síntesis de FSi-MAO con 6 mol% F con respecto a aluminio

- 40 Se trató MAO en tolueno (30%, 41.7g, 221.01 mmol Al) con fluorosilicona (PMTFPS, 0.75g, 6 mole% F) como se describe en el Ejemplo 28. El color amarillo permaneció por un par de días, después de lo cual el producto se mantuvo incoloro y libre de gel por más de seis meses.

EJEMPLO 31

Síntesis de FSi-MAO con 10 mol% F con respecto a aluminio

- 50 Se dejó reaccionar MAO en tolueno (30%, 39.8g, 210.9 mmol Al) con fluorosilicona (PMTFPS, 1.2g, 10 mole% F) como se describe en el Ejemplo 28.

EJEMPLO 32

Síntesis de FSi-MAO con 12 mol% F con respecto a aluminio

- 5 Se dejaron reaccionar MAO en tolueno (30%, 38.9g, 206.2 mmol Al) y fluorosilicona (PMTFPS, 1.4g, 12 mole% F) para producir un producto en solución amarillo brillante.

EJEMPLO 33

- 10 Síntesis de FSi-MAO con 6 mol% F con respecto a aluminio

Se trató MAO en tolueno (30%, 76.9g, 384.5 mmol Al) fluorosilicona monomérica, trifluoropropilheptametiltrisiloxano (TFPHMTS, 2.45g, 6 mol% F). La reacción exotérmica produjo un producto en solución amarillenta. La solución amarilla fue calentada a 80°C y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente durante la noche. La solución incolora resultante se filtró a través de un medio de fritas.

15

EJEMPLO 34

Síntesis de FSi-MAO con 4.5 mol% F con respecto a aluminio

- 20 Se dejó reaccionar MAO en tolueno (30%, 85.5g, 442.9 mmol Al) con una fluorosilicona cíclica, metiltrifluoropropilciclotrisiloxano (MTFPCTS, 1.04g, 4.5 mol% F). La solución amarilla resultante fue calentada a 80°C durante 4 horas y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente durante la noche. La solución incolora resultante se filtró a través de un medio de fritas.
- 25

EJEMPLO 35

Soporte de FSi-MAO sobre sílica

- 30 Se calcinó sílica a 600°C. Se usó una solución de FSi-MAO de cada uno de los Ejemplos 27 a 31 para preparar sistemas cocatalíticos soportados en sílica. Se suspendió sílica (2g) en tolueno (20g). Se agregó solución de FSi-MAO (17 mmol Al) a la pasta en una botella de reacción. La botella se colocó en un agitador por aproximadamente 2 horas. Se filtró la mezcla. El residuo sólido se lavó con tolueno y ciclohexano. El FSi-MAO soportado se secó al vacío bajo N₂ en la caja seca durante la noche a temperatura ambiente.
- 35

EJEMPLO 36

Síntesis de FSi-MAO con 1.5 mol% F con respecto a aluminio

- 40 Se colocó MAO en tolueno (60 g, 30 % en peso; 300 mmol Al) en una botella de 250 mL. Se agregó poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (0.9 g, 4.5 mmol, 1.5 mol% F per Al) en una única porción. Lentamente, la reacción se hizo exotérmica. Inicialmente la siloxano era insoluble en tolueno y producía una apariencia nubosa de la solución. La mezcla se dejó en agitación durante la noche. Luego se hizo ligeramente amarilla pero clara. La mezcla se calentó entonces a 80°C durante 2 horas con agitación vigorosa. El color amarillo claro se hizo más y más claro. Luego se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se filtró a través de un medio de fritas, dando como resultado un filtrado espumoso.
- 45

EJEMPLO 37

- 50 Soporte de FSi-MAO con 12 mol% F con respecto a Al sobre sílica

En la caja seca, se pesó MAO (30%; 59.9 g) en una botella de 8 oz con una barra de agitación magnética. Se agregó poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] (1.20 g) a la solución de MAO at once. La solución nubosa resultante se dejó en agitación durante la noche a temperatura ambiente. Después de la agitación durante la noche, la solución nubosa se hizo de color amarillo claro y clara. La botella de reacción se colocó entonces en un baño de aceite fijado a 80°C por 120 min con agitación vigorosa. La solución amarillenta se hizo casi incolora. La botella de reacción se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución se filtró a través de un medio de

55

filtración de fritas de vidrio. Se ensamblaron el matraz de 300 mL, el condensador, el agitador de cabeza y el septum secados al horno y se colocaron en el baño de aceite. El FSi-MAO (17.7 g), la sílica (10.1 g), y el tolueno (45 g) se cargaron en el matraz; la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 60 min.

5 EJEMPLO 38

Polimerización con FSi-MAO no soportado, como cocatalizador

10 Para polimerizaciones homogéneas de polietileno, se llevaron a cabo pruebas en un autoclave de 2 L usando ciclohexano como solvente. La temperatura de reacción se mantuvo a 135°C, y la presión se mantuvo a 140 psig. El FSi-MAO fue sintetizado a partir de MAO y poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano] de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 34. La solución de metaloceno; rac-1,2-bis[indenil]-etileno-zirconio dicloruro en tolueno y la solución de FSi-MAO, a través de entradas separadas, fueron añadidas simultáneamente al autoclave, seguidas por la introducción del gas etileno a alta presión. La polimerización se adelantó durante 30 minutos. Los resultados se
15 resumen en la Tabla 5.

TABLA 5

Ejecución	Activador	Contenido F (respecto al Al)	Contenido Al	Contenido Zr	Actividad (kg PE/g Zr/hr)
Comparativo	MAO	0 mol%	0.981 mmol	2.15 μ mol	1.1
1a	FSi-MAO	2 mol%	0.961 mmol	2.15 μ mol	1.4
1b	FSi-MAO	2 mol%	0.959 mmol	2.15 μ mol	1.4

20 EJEMPLO 39

Síntesis de F-MAO con 10 mol% F a partir de (CH₃)₂AlF

25 Se suspendió fluoruro de potasio (KF, 15.7g, 270 mmol) en tolueno (50g). Se agregó lentamente dimetilaluminio cloruro (50g of 50 % en peso solución en tolueno, 270 mmol Al) en alícuotas durante 50 minutos. La adición se controló de tal forma que la temperatura de reacción (isotérmica) se mantuvo alrededor de 50°C. Después de la adición, la mezcla se agitó durante otra hora. La reacción fue monitoreada por H-1 RMN por la desaparición del pico de Me-AlCl y la aparición del pico de Me-AlF. El producto, dimetilaluminio fluoruro en tolueno, se usó como solución madre.
30

Se trató MAO en tolueno (45g, 225 mmol Al) a temperatura ambiente con suficiente solución madre del fluoruro en tolueno (2.08g, 11.25 mmol Al) para agregar 5 mol% (CH₃)₂AlF del MAO. La cantidad de solución en tolueno de (CH₃)₂AlF agregada depende de la concentración de (CH₃)₂AlF. La mezcla se agita a temperatura ambiente por aproximadamente dos horas. Un pico ancho de Al-F en F-19 RMN es indicativo del producto deseado. Se observó clarificación del MAO gelificado durante este proceso. Sin embargo, es recomendable usar MAO fresco para asegurar una mejor estabilidad de la solución. Se repitió este procedimiento, usando suficiente solución madre de (CH₃)₂AlF en tolueno para agregar 10 mol% (CH₃)₂AlF al MAO.
35

EJEMPLO 40

40 Síntesis de Cl-MAO a partir de CH₂Cl₂

Una solución de 30 % en peso de MAO en tolueno (5.0g; 25 mmol Al) se colocó en un vial de 20 mL con una barra de agitación. Se agregó CH₂Cl₂ (0.0845g; 1.0 mmol Cl) limpio de una sola vez y se agitó a temperatura ambiente por 30 minutos; la temperatura de la mezcla se incrementó. 1H RMN (400 MHz, 25°C, THF-d₈) mostró reacción incompleta hasta Cl-MAO, con CH₂Cl₂ (5.3 ppm) sin reaccionar. La solución era amarilla clara. Se observó una mezcla complicada de subproductos orgánicos. El TMA (-0.8 ppm) presente en el MAO reaccionó más rápidamente con el CH₂Cl₂ que el MAO. La aplicación de calor no llevó la reacción hasta el producto deseado.
45

50 Debe entenderse que los reactivos y componentes referidos a los nombres químicos de la fórmula y en algún lugar de este documento, bien sea referidos al singular o plural, se identifican como ellos existen antes de entrar en contacto con otra sustancia referida al nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro reactivo, un solvente, o etc.)

No importa qué cambios químicos preliminares, transformaciones y/o reacciones completas tienen lugar en la mezcla resultante o solución o mezcla de reacción puesto que tales cambios como transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de juntar los reactivos específicos y/o componentes bajo las condiciones citadas conforme a esta divulgación. Así los reactivos y componentes se identifican como ingredientes para ser puestos en contacto lo cual conllevará la ocurrencia de una reacción u operación química deseada o la formación de una mezcla para ser usada para conducir a una reacción u operación deseada. También aunque una realización podría referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en el tiempo presente (“está compuesto de”, “comprende”, “es”, etc.) la referencia es un las sustancias, componentes o ingredientes como existen en el tiempo justo antes de ser puestos en contacto, mezclados o agitados con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes en concordancia con la divulgación presente.

Excepto que se indique de otra manera indica, que el artículo “un” o “uno” si es usado aquí no se entiende que limite, y no debe ser interpretado como limitante, la descripción de un elemento simple al se refiere cual el artículo. En vez de esto, el artículo “un” o “uno” si es usado aquí se entiende que cubre uno o más de tales elementos, al menos que el texto expresamente indique otro aspecto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de haloaluminoxano en donde el halógeno es flúor, cloro, y/o bromo en donde la cantidad de
5 átomos de halógeno presente en dicha composición están en el rango de aproximadamente 0.5 mol% a aproximadamente 15 mol% respecto a los átomos de aluminio.
2. Una composición de acuerdo a la reivindicación 1 en donde dichos componentes se forman a partir de componentes que comprenden
10 (a) al menos un aluminoxano y
(b) al menos un agente de halogenación el cual es
- (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a
15 aproximadamente veinte átomos de carbono;
o
(ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, en donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;
o
20 (iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
o
(iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente
25 veinte átomos de carbono;
o
(v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m es = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
30 o
(vi) mezclas de uno de cualquiera de los dos o más de (i) – (v).
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 donde la cantidad de átomos de halógeno presentes en dicha
35 composición es aproximadamente 2 % mol hasta aproximadamente 10 % mol con respecto a los átomos de aluminio.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 donde el halógeno es flúor.
- 40 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 donde (b) es al menos un halohidrocarburo.
6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 donde dicha composición de haloaluminoxano es un aluminoxano parcialmente halogenado.
- 45 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 donde (b) es al menos un siloxano, silano, compuesto de estaño o un haluro de hidrocarbilo aluminio.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 donde los grupos hidrocarbilo de dicho aluminoxano son saturados, y tienen desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono.
50
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 donde dicho aluminoxano es metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-butilaluminoxano, o isobutilaluminoxano.
10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 donde dicho halohidrocarburo es uno en el cual el al menos
55 un R es un grupo arilo.

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 donde dicho halohidrocarburo es α,α,α -trifluorotolueno.
12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano, y donde dicho halohidrocarburo es uno en el cual al menos un R es un grupo arilo.
- 5 13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butila-luminóxano, o isobutilaluminóxano, y donde dicho halohidrocarburo es α,α,α -trifluorotolueno.
- 10 14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 donde dicho haloaluminóxano es un complejo iónico de haloaluminóxano.
- 15 15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13 donde dicho haloaluminóxano es un aluminóxano parcialmente halogenado.
- 16 16. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 donde dicho agente de halogenación es un silano.
- 17 17. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 donde dicho agente de halogenación es un silano, y donde dicho silano es trifenilfluorosilano o trimetilfluorosilano.
- 20 18. Una composición que comprende una composición de haloaluminóxano como en la reivindicación 2 soportada sobre un soporte o vehículo de catalizador .
- 25 19. Una composición como en la reivindicación 18 donde dicho soporte o vehículo inorgánico es sílica, alúmina, o sílica-alúmina.
- 20 20. Una composición de acuerdo con la reivindicación 18 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano.
- 30 21. Una composición de acuerdo con la reivindicación 18 donde (b) es al menos un halohidrocarburo, y donde dicho halohidrocarburo es uno en el cual al menos un R es un grupo arilo.
- 35 22. Una composición de acuerdo con la reivindicación 18 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano, donde (b) es al menos un halohidrocarburo, y donde dicho halohidrocarburo es uno en el cual al menos un R es un grupo arilo.
23. Una composición de acuerdo con la reivindicación 22 donde dicho halohidrocarburo es α,α,α -trifluorotolueno, y donde dicho soporte o vehículo de catalizador es sílica.
- 40 24. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano; donde dicho agente de halogenación es siloxano; y donde dicho siloxano es un trisiloxano o un triciclosiloxano.
- 45 25. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 donde dicho agente de halogenación es un siloxano, y donde dicho siloxano es 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametilciclotrisiloxano, o poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano].
- 50 26. Una composición de acuerdo con la reivindicación 25 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano.
- 55 27. Una composición de acuerdo con la reivindicación 18 donde dicha composición de haloaluminóxano es un aluminóxano parcialmente halogenado.
28. Una composición de acuerdo con la reivindicación 27 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano, y donde dicho soporte o vehículo inorgánico es sílica, alúmina, o sílicaalúmina.

29. Una composición de acuerdo con la reivindicación 27 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano; donde dicho agente de halogenación es un siloxano; y donde dicho siloxano es un trisiloxano o un triciclosiloxano.
- 5 30. Una composición de acuerdo con la reivindicación 27 donde dicho agente de halogenación es un siloxano, y donde dicho siloxano es 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametilciclotrisiloxano, o poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano].
- 10 31. Una composición de acuerdo con la reivindicación 30 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano.
32. Una composición de acuerdo con la reivindicación 27 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano; donde dicho agente de halogenación es un siloxano, donde dicho siloxano es poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano], y donde dicho soporte es sílica.
- 15 33. Un proceso que comprende mezclar, en un ambiente inerte, anhidro,
 (a) al menos un aluminóxano y
 (b) al menos un agente de halogenación que es
 (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
 o
 (ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;
 o
 (iii) al menos un silano de la fórmula R'_nSiX_{4-n} , donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
 o
 (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{4-n} , donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono;
 o
 (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula R''_mAlX_3-m , donde $m = 1$ o 2 , donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono;
 o
 (vi) mezclas de cualquiera dos o más de (i)-(v);
 donde la cantidad de átomos de halógenos está en el rango de aproximadamente 0.5 % mol hasta aproximadamente 15 % mol con respecto a átomos de aluminio, de tal manera que se forma una composición de aluminóxano.
- 20 34. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 33 donde (b) es al menos un halohidrocarburo.
- 25 35. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 33 donde dicha composición de haloaluminóxano es una aluminóxano parcialmente halogenado.
- 30 36. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 35 donde (b) es al menos un siloxano, silano, compuesto de estaño, o haluro de hidrocarbilo aluminio.
- 35 37. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 33 donde dicho ambiente inerte, anhidro es un solvente hidrocarburo líquido anhidro.
- 40 38. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 37 donde dicho solvente hidrocarburo líquido anhidro es un hidrocarburo aromático.
- 45 39. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 38 donde dicho hidrocarburo aromático es tolueno.
- 50 55

40. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 33 donde los grupos hidrocarbilo de dicho aluminóxano son saturados, y tienen de uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono.
- 5 41. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 33 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano.
42. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 34 donde dicho halohidrocarburo es uno en el que al menos un R es un grupo arilo.
- 10 43. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 34 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano, y donde dicho halohidrocarburo es uno en el que al menos un R es un grupo arilo.
- 15 44. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 34 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano, y donde dicho halohidrocarburo es α,α,α -trifluorotolueno.
45. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 34 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano; donde dicho halohidrocarburo es α,α,α -trifluorotolueno; y donde dicho ambiente inerte, anhidro es tolueno.
- 20 46. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 45 donde dicho haloaluminóxano es un complejo iónico de haloaluminóxano.
47. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 45 donde dicho haloaluminóxano es un aluminóxano parcialmente halogenado.
- 25 48. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano; donde dicho agente de halogenación es un siloxano; y donde siloxano es un trisiloxano o un triciclosiloxano.
- 30 49. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 donde dicho agente de halogenación es un siloxano, y donde dicho siloxano es 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametilciclotrisiloxano, o poli[metil(3,3,3-trifluoropropil) siloxano].
- 35 50. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 49 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano, etilaluminóxano, n-butilaluminóxano, o isobutilaluminóxano.
51. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 donde dicho aluminóxano es metilaluminóxano; donde dicho agente de halogenación es un siloxano, donde dicho siloxano es poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano]; y donde dicho ambiente inerte, anhidro es tolueno.
- 40 52. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 donde dicho agente de halogenación es un silano.
53. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 donde dicho agente de halogenación es un silano, y donde dicho silano es trifenilfluorosilano o trimetilfluorosilano.
- 45 54. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 33 que comprende adicionalmente un haloaluminóxano soportado mediante
A) poner en contacto dicha composición de haloaluminóxano con un material de soporte, o
B) poner en contacto un material de soporte con (a) y (b)
50 de tal manera que se forma un haloaluminóxano soportado.
- 55 55. Una composición formada de la interacción entre componentes que comprende
(I) bien sea un haloaluminóxano donde la cantidad de átomos de halógenos está en el rango de aproximadamente 0.5 % mol hasta aproximadamente 15 % mol con respecto a átomos de aluminio, o
(a) al menos un aluminóxano y
(b) al menos un agente de halogenación que es
(i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_4-n , donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor,

- cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- 5 (ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;
- o
- 10 (iii) al menos un silano de la fórmula $R'nSiX_{4-n}$, donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula $R'nSnX_{4-n}$ donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono; o
- 15 (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula $R''mAlX_{3-m}$, donde $m = 1$ o 2 , donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- 20 (vi) mezclas de cualquiera dos o más de (i)-(v), donde la cantidad de átomos de halógenos está en el rango de aproximadamente 0.5 % mol hasta aproximadamente 15 % mol con respecto a átomos de aluminio;
- y
- (II) al menos un compuesto o complejo catalizador de un metal de transición de los Grupos 3 a 11 incluyendo la serie de los lantánidos y la serie de los actínidos.
- 25 56. Un proceso para formar una composición catalizadora que comprende hacer interactuar, en un solvente aromático inerte, componentes que comprenden
- (I) bien un haloaluminoxano donde la cantidad de átomos de halógenos está en el rango de aproximadamente 0.5 % mol hasta aproximadamente 15 % mol con respecto a átomos de aluminio, o
- (a) al menos un aluminoxano y
- 30 (b) al menos un agente de halogenación que es
- (i) al menos un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- 35 (ii) al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil en la molécula, donde cada átomo de halógeno es, independientemente, flúor, cloro, o bromo;
- o
- (iii) al menos un silano de la fórmula $R'nSiX_{4-n}$, donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de
- 40 carbono;
- o
- (iv) al menos un compuesto de estaño de la fórmula $R'nSnX_{4-n}$, donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- 45 o
- (v) al menos un haluro de hidrocarbilo aluminio de la fórmula $R''mAlX_{3-m}$, donde $m = 1$ o 2 , donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono;
- o
- 50 (vi) mezclas de cualquiera dos o más de (i)-(v), donde la cantidad de átomos de halógenos está en el rango de aproximadamente 0.5 % mol hasta aproximadamente 15 % mol con respecto a átomos de aluminio;
- y
- (II) al menos un compuesto o complejo catalizador de un metal de transición de los Grupos 3 a 11 incluyendo la serie
- 55 de los lantánidos y la serie de los actínidos.

57. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 56 que comprende adicionalmente la formación de una composición de catalizador soportado mediante

- 5
- A) poner en contacto un material de soporte con (I) y (II), o
 - B) poner en contacto (I) con un material de soporte, o
 - c) poner en contacto (II) con un material de soporte, o
 - D) poner en contacto composiciones de dicho catalizador con un material de soporte,

tal que se forma una composición de catalizador soportado.

10

58. Un proceso de producción de polímero de poliolefina, cuyo proceso comprende la polimerización de al menos un monómero etilénico polimerizable en la presencia de una composición de catalizador comprendido por una composición de la reivindicación 55.

5

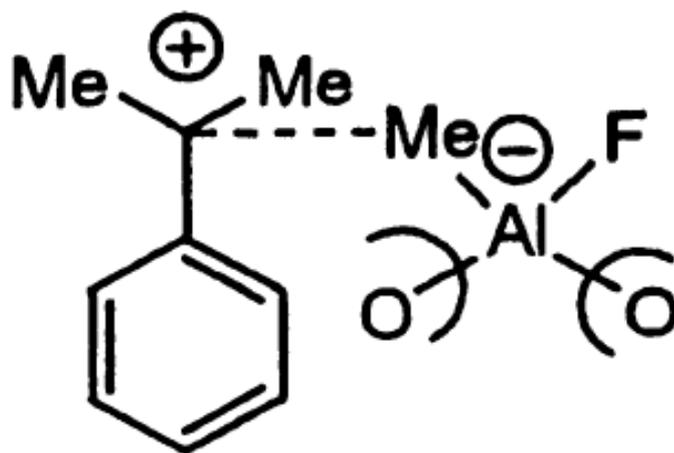


Figura 1