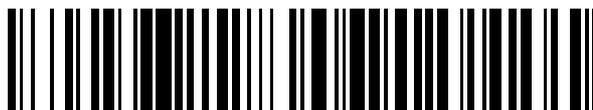


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 851**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2007 PCT/US2007/067983**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2007 WO07131010**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2007 E 07761717 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2013246**

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

30 Prioridad:

04.05.2006 US 798074 P

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

15.06.2020

73 Titular/es:

**W. R. GRACE & CO. - CONN. (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US**

72 Inventor/es:

**LUO, LUBIN;
SANGOKOYA, SAMUEL A.;
STRICKLER, JAMIE R. y
DIEFENBACH, STEVEN P.**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 766 851 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 aluminóxano, su preparación, y su uso en catálisis

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para la preparación de composiciones de aluminóxano que son de utilidad en la formación de sistemas de catalizador.

10 Antecedentes

Las composiciones de aluminóxano se usan ampliamente en combinación con diversos tipos de metalocenos y compuestos de metal de transición para preparar sistemas de catalizador para polimerizar monómeros de olefina. Sin embargo, ciertas limitaciones se asocian a disoluciones convencionales de aluminóxano, tales como mala solubilidad, inestabilidad y formación de gel. Por ejemplo, las disoluciones de aluminóxanos convencionales, tales como metilaluminóxano (MAO), se deben mantener a temperaturas más bajas para inhibir la degradación mediante la formación irreversible de gel.

Se ha mostrado la adición de pequeñas cantidades de halógeno a aluminóxanos convencionales para conferir una mayor estabilidad a la precipitación, es decir, formación de gel, a temperaturas ambiente y elevadas. Véase, por ejemplo, el documento de patente US 2005 0143254 (publicación de 10/751144 presentada el 31 de diciembre de 2004). En particular, el documento de patente US 2005/0143254 A1 describe una composición de haloaluminóxano en donde el halógeno es flúor, cloro y/o bromo, y en donde la cantidad de átomos de halógeno presente en dicha composición está en el intervalo de 0,5 a 15 % en moles, con respecto a los átomos de aluminio. El Ejemplo 24 describe una composición de tres componentes, siendo los tres componentes aluminóxano, una fuente de halógeno (trifluorotolueno - TFT) y 2,6,-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El documento de patente US 6 710 005 B1 describe un aluminóxano modificado que comprende un compuesto de aluminóxano y un poliéter que tiene más de tres unidades de glicol. El documento de patente US 2002/0082369 A1 desvela un sistema de catalizador usando una composición de activador que tiene un resto siloxano. La composición de activador puede comprender un material de soporte, tal como sílice, que se ha tratado con un alquilaluminio o un alumóxano. Los boratos de anilinio que contienen grupos C6F5 se usan para tratar los alumóxanos soportados sobre sílice. El documento de patente WO 2004/022571 A1 desvela para la preparación de un catalizador de polimerización de olefina la reacción de un aluminóxano con una base de Lewis en un disolvente de hidrocarburo opcionalmente halogenado. El documento de patente DE 44 26 122 A1 desvela que MAO se trata con un fluoroéter o fluorobenceno. La formación de gel no es deseable debido a que provoca que el aluminóxano sea difícil de manipular. Por ejemplo, mientras que los aluminóxanos líquidos pueden ser fácilmente transferidos del recipiente al reactor mediante tubería, la transferencia de un gel desde el recipiente al reactor puede ser exigente y requerir mucho tiempo.

Mientras que los aluminóxanos con halógeno añadido son, en general, más estables a la precipitación que los aluminóxanos convencionales, sin embargo, todavía son susceptibles a cierta precipitación a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) y temperaturas más altas.

Por tanto, es deseable proporcionar composiciones de aluminóxano que tengan mayor solubilidad a temperaturas más bajas y sean resistentes a la precipitación irreversible a temperaturas más altas.

45 Sumario de la invención

La presente solicitud describe composiciones de aluminóxano útiles como activadores con componentes de metal de transición en la catalización de la polimerización de olefinas. La presente invención proporciona un método de preparación de una composición de activador que comprende:

- a) aluminóxano;
- b) agente de halogenación; y
- c) base de Lewis seleccionada de donantes de O y S mono- y multidentados;

en donde dicho aluminóxano se combina con dicha base de Lewis antes de la combinación con dicho agente de halogenación;

y

en donde dicho agente de halogenación es:

- (i) un halohidrocarburo de la fórmula R_nCX_{4-n} , en donde $n = 1-3$, X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y en donde R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene desde uno hasta veinte átomos de carbono;
- (ii) un halohidrocarburo de fórmula: ArG_n , en donde Ar es un sistema de anillos de hidrocarburo aromático que contiene hasta 25 átomos de carbono, G es $-CX_3$, $-CX_2R$ o $-CX(R)_2$, X es, independientemente, un átomo de flúor, átomo de cloro o átomo de bromo, R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C_{1-4} ;

y n es 1 a 5;

(iii) un siloxano que tiene grupos hidrocarbilo que contienen desde 1 hasta 30 átomos de carbono, en donde al menos uno de los grupos hidrocarbilo contiene al menos un átomo de halógeno lábil;

5 (iv) 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 desde uno hasta veinte átomos de carbono;

(v) un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{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 desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono; o

10 (vi) un haluro de hidrocarbiloaluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde m = 1 o 2, donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y en donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene desde uno hasta veinte átomos de carbono.

Más detalles de la presente invención se proporcionan en la descripción detallada.

15 Descripción detallada de la invención

La fuente de aluminóxano puede comprender metilaluminóxano. La fuente de halógeno puede comprender fuente de flúor. La base de Lewis comprende uno o más de donantes de O o S multi-dentados y donantes de O o S mono-dentados, que incluyen mezclas o combinaciones de los mismos. Además, la presente solicitud describe una composición derivada de al menos: a) fuente de aluminóxano que comprende aproximadamente 0,5 % en moles a aproximadamente 30 % en moles de átomos de halógeno con respecto a átomos de Al; y b) base de Lewis. La fuente de aluminóxano puede comprender aproximadamente 0,5 % en moles a aproximadamente 15 % en moles de átomos de halógeno con respecto a átomos de Al. La fuente de aluminóxano puede comprender aproximadamente 0,5 % en moles a aproximadamente 15 % en moles, o aproximadamente 4,7 % en moles, de átomos de halógeno con respecto a átomos de Al. Cuando la fuente de halógeno es fluoruro de dimetilaluminio, puede comprender hasta aproximadamente 30 % en moles de átomos de halógeno con respecto a átomos de Al; cuando la fuente de halógeno es alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno (TFT), puede comprender hasta aproximadamente 8 % en moles de átomos de halógeno con respecto a átomos de Al. Las composiciones según la presente invención pueden comprender aproximadamente 0,5 % en moles a aproximadamente 15 % en moles de átomos donantes de base de Lewis con respecto a átomos de aluminio. También se proporciona una composición derivada de al menos: a) fuente de aluminóxano; y b) base de Lewis que también es fuente de halógeno. En las composiciones de la presente invención, la base de Lewis puede comprender) OMTS.

35 También se proporciona un método de preparación de la composición que comprende combinar al menos: a) fuente de aluminóxano que comprende hasta aproximadamente 30 % en moles de átomos de flúor con respecto a átomos de aluminio; y b) base de Lewis.

También se describe el método de polimerización de monómero que comprende combinar la composición descrita, componente de metal de transición y monómero.

40 (A) Fuente de aluminóxano

La fuente de aluminóxano (A) puede comprender cualquier aluminóxano, que incluye sin limitación metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (IBAO), otros aluminóxanos, y combinaciones de los mismos. El MAO se puede obtener de $AlMe_3$ y agua; EAO se puede obtener de $AlEt_3$ y agua; IBAO se puede obtener de Al^iBu_3 y agua.

(B) Fuente de halógeno

50 La fuente de halógeno (B) puede comprender cualquier fuente de halógeno, por ejemplo, fuente de flúor, fuente de cloro, o fuente de bromo. La fuente de halógeno (B) puede comprender la base de Lewis. Como se usa en el presente documento, fuente de halógeno se puede referir a átomo de halógeno en el estado negativo denominado, en general, ión haluro, por ejemplo, F^- , Cl^- , Br^- . El término "fuente de halógeno" se usa comúnmente en la materia para describir dichos iones haluro.

55 La fuente de halógeno (B) puede comprender fuente de flúor, por ejemplo, alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno.

60 Un tipo de agente de halogenación que se puede usar para formar la composición de aluminóxano es un halohidrocarburo de la fórmula R_aCX_{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 desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono. R puede ser un grupo cicloalquilo, arilo, o aralquilo de cadena lineal, ramificado. Cuando solo un R es un grupo hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo puede ser un grupo arilo. En los halohidrocarburos en los que todos los R son átomos de hidrógeno, dichos halohidrocarburos tienden a reaccionar lentamente con el aluminóxano, y frecuentemente la reacción no se completa, es decir, los rendimientos pueden ser bajos.

Un tipo adecuado de halohidrocarburo es un halohidrocarburo terciario; otro tipo de halohidrocarburo adecuado es uno en el que al menos un R es un grupo arilo. Los halohidrocarburos secundarios y primarios parecen proporcionar menos estabilidad a la especies catiónicas creídas de los complejos iónicos de aluminóxano, o al producto intermedio en la formación del aluminóxano parcialmente halogenado.

Otro tipo adecuado de halohidrocarburo es uno en el que al menos un R es un grupo arilo, por ejemplo, un grupo fenilo. Cuando al menos un R es un grupo arilo, el halohidrocarburo puede ser un halohidrocarburo primario en el que un R es un grupo arilo y el otro (los otros) R(s) son átomos de hidrógeno, o todos los otros sustituyentes son átomos de halógeno. Este grupo de halohidrocarburos se puede representar por la fórmula:



donde Ar es un sistema de anillos de hidrocarburo aromático, que normalmente contiene hasta aproximadamente 25 átomos de carbono, o hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, o 6 átomos de carbono en el sistema de anillos (es decir, excluyendo X y excluyendo cualquier sustituyente que pueda estar presente en el (los) anillo(s)); G es $-\text{CX}_3$, $-\text{CX}_2\text{R}$ o $-\text{CXR}_2$, en el que X es, independientemente, un átomo de flúor, átomo de cloro o átomo de bromo, y en el que R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C_{1-4} ; y n es 1 a 5, o 1 a 3, o 1 o 2, G puede ser un grupo trihalometilo.

Cuando existen sustituyentes sobre el (los) anillo(s) aromático(s) distinto(s) de hidrógeno y el (los) grupo(s) que contiene(n) átomo(s) de halógeno lábil(es), estos otros dichos sustituyentes pueden ser sustituyentes donantes de electrones. Se observó que los agentes de halogenación que contienen grupos aromáticos que tienen sustituyentes aceptores de electrones en el anillo, tales como flúor, tenían velocidades de reacción más lentas que los agentes de halogenación con grupos aromáticos que tienen solo átomos de hidrógeno como sustituyentes. A su vez, se observó que los agentes de halogenación que contienen grupos aromáticos que tienen sustituyentes donantes de electrones tenían velocidades de reacción más rápidas que los agentes de halogenación en los que solo hubo átomos de hidrógeno en el anillo aromático. Los sustituyentes donantes de electrones típicos incluyen grupos hidrocarbiloxy y grupos hidrocarbilo.

Los halohidrocarburos adecuados que tienen un grupo arilo incluyen alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno, alfa,alfa-difluorotolueno, alfa-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-etil-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-trifluorometilnaftaleno, 1-metil-4-trifluorometilnaftaleno, 1-n-butil-5-trifluorometilnaftaleno, 1-(trifluorometil)antraceno, 2-(difluorometil)antraceno, 9-(fluorometil)antraceno, 9,10-bis(trifluorometil)antraceno, 9-(trifluorometil)fenantreno, 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, 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-n-butil-5-triclorometilnaftaleno, 1-(triclorometil)antraceno, 2-(diclorometil)antraceno, 9-(clorometil)antraceno, 9,10-bis(triclorometil)antraceno, 9-(triclorometil)fenantreno, trifenilclorometano, diclorodifenilmetano, α,α,α -tribromotolueno, α,α -dibromotolueno, α -bromotolueno, 1,2-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(tribromometil)benceno, 1-isopropil-4-(tribromometil)benceno, 1-(bromometil)-2-(tribromometil)benceno, 1-(bromometil)-2,4-bis(tribromometil)benceno, 1-(1-bromoetil)benceno, 1,2-dibromoetilbenceno, 3,3'-bis(tribromometil)bifenilo, 4,4'-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-tribromometilnaftaleno, 1-metil-4-tribromometilnaftaleno, 1-n-butil-5-tribromometilnaftaleno, 1-(tribromometil)antraceno, 2-(dibromometil)antraceno, 9-(bromometil)antraceno, 9,10-bis(tribromometil)antraceno, 9-(tribromometil)fenantreno, trifenilbromometano, dibromodifenilmetano. También se pueden usar mezclas de dos o más de los halohidrocarburos anteriores.

Los halohidrocarburos adecuados que no tienen un grupo arilo incluyen fluoruro de terc-butilo (2-metil-2-

fluoropropano), 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, cloruro de terc-butilo, 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, bromuro de terc-butilo, 3-metil-3-bromopentano, 2-bromohexano, 3-bromohexano, 3-metil-3-bromohexano, 1-metil-1-bromociclohexano, 1,3-dibromo-1,3,5-metilciclooctano, 2-metil-2-bromoheptano, 1,2-dibromo-1-metilciclooctano. También se pueden usar mezclas de dos o más de los halohidrocarburos anteriores.

Los halohidrocarburos adecuados que tienen al menos dos elementos de halógeno diferentes que se puede usar 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)benzeno, 1-(diclorometil)-3-(dibromometil)benzeno, 1-(bromometil)-2-(fluorometil)benzeno, 1-(clorometil)-4-(trifluorometil)benzeno, 1-(diclorometil)-3-(fluorometil)benzeno, 1-(bromometil)-3,5-bis(trifluorometil)benzeno, 1-(clorometil)-3,5-bis(trifluorometil)benzeno, 1-(tribromometil)-3-(triclorometil)-5-(trifluorometil)benzeno, 1-etil-3-(triclorometil)-5-(trifluorometil)benzeno, 1-(clorometil)-4-cloro-2-(tribromometil)benzeno, 1-(fluorometil)-2,4-bis(triclorometil)benzeno, 1-(1-bromoetil)-3-(1-fluoroetil)benzeno, 1-(1,2-dicloroetil)-4-(1-fluoroetil)benzeno, 1-triclorometil-4-trifluorometil-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 3-(triclorometil)-3'-(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. También se pueden usar mezclas de dos o más de los halohidrocarburos anteriores.

Los halohidrocarburos adecuados son fluoruro de terc-butilo, cloruro de terc-butilo, bromuro de terc-butilo, alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno, 4-metil-1-(trifluorometil)benzeno, 3-metil-1-(trifluorometil)benzeno, trifenilfluorometano, alfa,alfa,alfa-triclorotolueno, 4-metil-1-(triclorometil)benzeno, 3-metil-1-(triclorometil)benzeno, trifenilclorometano, alfa,alfa,alfa-tribromotolueno, 4-metil-1-(tribromometil)benzeno, 3-metil-1-(tribromometil)benzeno, y trifenilbromometano. Los halohidrocarburos adecuados adicionales son alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno, 4-metil-1-(trifluorometil)benzeno, alfa,alfa,alfa-triclorotolueno, trifenilclorometano, alfa,alfa,alfa-tribromotolueno, y trifenilbromometano. Los halohidrocarburos adecuados adicionales son alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno, 4-metil-1-(trifluorometil)benzeno, trifenilclorometano, y alfa,alfa,alfa-tribromotolueno.

Otro tipo de agente de halogenación que se puede usar para formar la composición de aluminosiloxano 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. El agente de halogenación puede comprender base de Lewis, por ejemplo, al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil es base de Lewis. Estos siloxanos tienen grupos hidrocarbilo que pueden contener desde aproximadamente 1 hasta 30 átomos de carbono e incluyen grupos alquilo lineales y/o ramificados que contienen desde aproximadamente 1 hasta 24 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que contienen desde aproximadamente 3 hasta 24 átomos de carbono, y grupos alquilarilo o arilo que contienen desde aproximadamente 6 hasta 30 átomos de carbono. Al menos un grupo hidrocarbilo del siloxano contiene al menos un átomo de halógeno lábil. Los siloxanos se eligen 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 contener grupos hidrocarbilo mixtos. Los polisiloxanos tienen un esqueleto lineal, o ramificado, o cíclico de átomos alternos de silicio y de oxígeno. Si el polisiloxano es acíclico, se puede representar por la fórmula empírica, $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}$, en donde n es al menos 3 (o en el intervalo de 3 a 6, o en el intervalo de 3 a 4), y en donde los átomos de oxígeno están siempre individualmente dispuestos entre y conectados a dos átomos de silicio como un resto -Si-O-Si-. Los polisiloxanos cíclicos se pueden representar por la fórmula empírica Si_nO_n donde n es como se ha definido anteriormente, y en donde, como en el caso de los polisiloxanos acíclicos, los átomos de oxígeno están siempre individualmente dispuestos entre y conectados a dos átomos de silicio como un resto -Si-O-Si-. Tanto cíclico como acíclico, el esqueleto de un polisiloxano que contiene 4 o más átomos de silicio puede estar ramificado en uno o más de los átomos de silicio del esqueleto. En dicho caso, el átomo de silicio que lleva la ramificación se une a tres o cuatro átomos de oxígeno separados, y cada uno de dicho átomo de oxígeno se une a su vez a un átomo de silicio separado adicional.

Los ejemplos no limitantes de halosiloxanos 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-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-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,

5 tetra(clorometil)tetrametiltrisiloxano, 3,3,3-tricloropropilheptametiltrisiloxano, bis(3,3,3-tricloropropil)hexametiltrisiloxano, 3,3,3-tricloropropilheptametilciclotrisiloxano, (triclorometil)heptametilciclotetrasiloxano, 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[metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano], (tribromometil)pentametiltrisiloxano, (2,2-dibromoetil)pentametiltrisiloxano, tetrametilbis(2,2-dibromociclohexil)disiloxano, bis(p-tribromometilfenil)tetrametiltrisiloxano, bis(3,3,3-tribromopropil)hexametiltrisiloxano, 3,3,3-tribromopropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-tribromopropilheptametilciclotrisiloxano, 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]. También se pueden usar mezclas de dos o más de los siloxanos anteriores.

15 Los siloxanos adecuados que tienen dos o más elementos de halógeno 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)tetraetildisiloxano, tetraetil(clorometil)(fluorometil)disiloxano, (diclorometil)(difluorometil)tetrametilciclotrisiloxano, bis(clorometil)bis(fluorometil)tetrametiltrisiloxano, (3,3,3-tricloropropil)(3,3,3-trifluoropropil)hexametiltrisiloxano, (m-triclorometilfenil)(m-trifluorometilfenil)hexafenilciclotetrasiloxano. También se pueden usar mezclas de dos o más de los siloxanos anteriores.

25 Los siloxanos adecuados son trisiloxanos y triciclosiloxanos. También son adecuados siloxanos con al menos un grupo 3,3,3-trihalopropilo. Los siloxanos adecuados adicionales incluyen 3,3,3-trifluoropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-trifluoropropilheptametilciclotrisiloxano, 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]; 3,3,3-tricloropropilheptametiltrisiloxano, 3,3,3-tricloropropilheptametilciclotrisiloxano, 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-tribromopropilheptametilciclotrisiloxano, 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]. También adecuados are 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-tribromopropilheptametilciclotrisiloxano, poli[metil(3,3,3-tribromopropil)siloxano]. Los siloxanos adecuados adicionales son poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano], poli[metil(3,3,3-tricloropropil)siloxano], y poli[metil(3,3,3-tribromopropil)siloxano].

40 Todavía otro tipo de agente de halogenación que se puede usar en la formación de la composición de aluminosiloxano es 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 desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono. Cada R' puede ser un grupo cicloalquilo, arilo, o aralquilo de cadena lineal, ramificado. R' puede ser un grupo arilo; cuando R' es un grupo arilo, puede tener desde seis hasta aproximadamente veinte átomos de carbono; o puede ser un grupo fenilo. R' puede ser un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificado, y cuando R' es un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificado, puede tener desde uno hasta aproximadamente doce átomos de carbono; o, R' puede tener desde uno hasta aproximadamente seis átomos de carbono; el grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificado puede ser un grupo metilo.

50 Los silanos que se pueden usar como agentes de halogenación incluyen trimetilfluorosilano, dimetildifluorosilano, dietildifluorosilano, diisopropildifluorosilano, terc-butiltrifluorosilano, dicitobutildifluorosilano, tripentilfluorosilano, dicitoclohexildifluorosilano, triheptilfluorosilano, dicitocloctildifluorosilano, trifenilfluorosilano, difenildifluorosilano, feniltrifluorosilano, fenildimetilfluorosilano, difenilmetilfluorosilano, fenilmetildifluorosilano, fenildiisopropilfluorosilano, tritolilfluorosilano, ditolildifluorosilano, trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, trietilclorosilano, dietildiclorosilano, etiltriclorosilano, di-n-propildiclorosilano, triisopropilclorosilano, isobutiltriclorosilano, dipentildiclorosilano, ciclohexiltriclorosilano, dicitocloheptildiclorosilano, dodeciltriclorosilano, terc-butildimetilclorosilano, octilmetildiclorosilano, dimetiloctadecilclorosilano, clorodimetil-terc-hexilsilano, benciltriclorosilano, trifenilclorosilano, difenildiclorosilano, feniltriclorosilano, fenildimetilclorosilano, difenilmetilclorosilano, fenilmetildiclorosilano, fenildiisopropilclorosilano, terc-butildifenilclorosilano, tritolilclorosilano, ditolildiclorosilano, trimetilbromosilano, dimetildibromosilano, metiltribromosilano, trietilbromosilano, diisopropildibromosilano, n-propiltribromosilano, terc-butiltribromosilano, dicitoclopentildibromosilano, trihexilbromosilano, cicloheptiltribromosilano, dioctildibromosilano, trifenilbromosilano, difenildibromosilano, feniltribromosilano, fenildimetilbromosilano, tolitribromosilano, fenilisopropildibromosilano, naftiltribromosilano, fenilclorodifluorosilano, fenildiclorofluorosilano, fenildibromoclorosilano, difenilbromofluorosilano, fenilmetilclorofluorosilano, difenilclorofluorosilano, fenilisopropilclorofluorosilano, ditolilclorofluorosilano, tolitribromodifluorosilano, ditolilbromofluorosilano. Los silanos adecuados son trifenilfluorosilano, trifenilclorosilano y trifenilbromosilano. También son adecuados silanos de la fórmula $(CH_3)_nSiX_{4-n}$, donde $n = 1-3$, y X es, independientemente, flúor, cloro o bromo; que incluyen, por ejemplo,

trimetilfluorosilano.

Otro tipo más de agente de halogenación que se puede usar en la formación de la composición de aluminóxano es 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 desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono. R' puede ser un grupo cicloalquilo, arilo, o aralquilo de cadena lineal, ramificado. R' puede ser un grupo arilo, o, un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificado. Cuando R' es un grupo arilo, puede tener desde seis hasta aproximadamente veinte átomos de carbono; el grupo arilo puede ser un grupo fenilo. Cuando R' es un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificado, puede tener desde uno hasta aproximadamente doce átomos de carbono; R' puede tener desde uno hasta aproximadamente seis átomos de carbono; un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificado adecuado es un grupo metilo.

Los compuestos de estaño que se pueden usar como agentes de halogenación incluyen trimetilfluoroestannano, dietilfluoroestannano, di-n-propildifluoroestannano, tri-n-butilfluoroestannano, dipentildifluoroestannano, ciclohexiltrifluoroestannano, diheptildifluoroestannano, trioctilfluoroestannano, didodecildifluoroestannano, diclorodimetilestannano, triclorometilestannano, trietilcloroestannano, diisopropilcloroestannano, dicitoclobutildicloroestannano, ciclopentiltricloroestannano, trihexilcloroestannano, dicitocloheptildicloroestannano, octiltricloroestannano, dinonildicloroestannano, deciltricloroestannano, dimetildibromoestannano, bromotrietilestannano, tribromoestannano, ciclopropiltribromoestannano, di-n-butildibromodestannano, pentiltribromoestannano, dihexildibromoestannano, trihepilbromoestannano, dicitocloctyldibromoestannano, dimetilclorobromoestannano, dietilfluorobromoestannano, isopropilfluorodichloroestannano, fluorotrifenilestannano, difluorodifenilestannano, trifluorofenilestannano, fluorotritolilestannano, clorotrifenilestannano, diclorodifenilestannano, triclorofenilestannano, dicloroditolilestannano, bromotrifenilestannano, dibromodifenilestannano, tribromofenilestannano, tollitribromoestannano, fenildiclorobromoestannano, difenilfluorocloroestannano, difenilfluorobromoestannano. Los compuestos de estaño adecuados son trifenilfluoroestannano, trifenilcloroestannano, diclorodimetilestannano y trifenilbromoestannano. También son adecuados los compuestos de estaño de la fórmula $(CH_3)_nSnX_{4-n}$, donde $n = 1-3$, y X es, independientemente, flúor, cloro o bromo.

Todavía otro tipo de agente de halogenación que se puede usar en la formación de la composición de aluminóxano de la presente invención incluye un haluro de hidrocarbilaruminio 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 desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono. R'' puede ser un grupo cicloalquilo, arilo o aralquilo de cadena lineal, ramificado. R'' puede ser una cadena lineal; la cadena lineal puede tener desde uno hasta aproximadamente diez átomos de carbono.

Los haluros de hidrocarbilaruminio que se pueden usar como agentes de halogenación incluyen difluoruro de metilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, difluoruro de etilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, difluoruro de isopropilaluminio, fluoruro de diisopropilaluminio, difluoruro de n-butilaluminio, difluoruro de isobutilaluminio, fluoruro de diisobutilaluminio, fluoruro de dipentilaluminio, difluoruro de ciclohexilaluminio, fluoruro de diheptilaluminio, fluoruro de dicitocloctilaluminio, difluoruro de nonilaluminio, difluoruro de decilaluminio, fluoruro de diundecilaluminio, difluoruro de fenilaluminio, fluoruro de difenilaluminio, difluoruro de tolilaluminio, fluoruro de ditolilaluminio, dicloruro de metilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, dicloruro de pentilaluminio, cloruro de dicitoclohexilaluminio, dicloruro de heptilaluminio, cloruro de ciclooctilaluminio, cloruro de dinonilaluminio, cloruro de didecilaluminio, cloruro de undecilaluminio, dicloruro de fenilaluminio, cloruro de difenilaluminio, dicloruro de tolilaluminio, cloruro de ditolilaluminio, dibromuro de metilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, dibromuro de etilaluminio, bromuro de dietilaluminio, dibromuro de isopropilaluminio, dibromuro de isobutilaluminio, bromuro de diisobutilaluminio, bromuro de pentilaluminio, bromuro de ciclohexilaluminio, dibromuro de heptilaluminio, bromuro de ciclooctilaluminio, bromuro de dinonilaluminio, dibromuro de decilaluminio, bromuro de undecilaluminio, dibromuro de fenilaluminio, bromuro de difenilaluminio, dibromuro de tolilaluminio, y bromuro de ditolilaluminio.

Los haluros de hidrocarbilaruminio adecuados son difluoruro de metilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, dicloruro de metilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dibromuro de metilaluminio y bromuro de dimetilaluminio. También son adecuados difluoruro de metilaluminio y fluoruro de dimetilaluminio.

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

65 (C) Base de Lewis

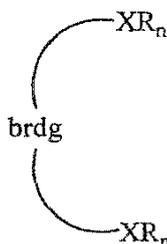
Las base de Lewis (C) puede comprender donante mono-dentado o donante multi-dentado tal como octametiltrisiloxano (OMTS, $\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{Me})_2\text{OSiMe}_3$). Se puede usar un amplio intervalo de bases de Lewis en la presente invención, que incluyen (i) aquellas con donante O, tales como éteres mono-dentados (por ejemplo, R^2O , tetrahidrofurano (THF), $\text{R}^2_3\text{SiOSiR}^2_3$) y éteres multi-dentados (por ejemplo, OMTS, $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$), y (ii) aquellas con donantes S mono-dentados y multi-dentados (por ejemplo, SR^2_2).

La base de Lewis (C) puede comprender donantes de oxígeno tales como siloxanos, éteres.

La base de Lewis (C) puede comprender al menos un siloxano que tiene al menos un átomo de halógeno lábil, por ejemplo, poli[metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano].

La base de Lewis (C) puede comprender base de Lewis monodentada R^5_nX (donde R^5 = grupo hidrocarbilo o grupo sililo; $\text{X} = \text{O}$; y $n = 1, 2$ o 3). Los ejemplos no limitantes incluyen: Et_2O (dietil éter), $^t\text{SuOMe}$ (t-butil metil éter), $^i\text{Pr}_2\text{O}$ (diisopropil éter), $(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$ (hexametildisiloxano), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (tetrahidrofurano).

La base de Lewis (C) puede comprender base de Lewis bidentada



(donde $\text{X} = \text{O}$ o S , $n = 1$; y brdg = fragmento biradical de puente orgánico, por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{SiMe}_2-$). Los ejemplos no limitantes incluyen:

$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$ (dietil éter de etilenglicol), $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMe}_2$ (OMTS, octametiltrisiloxano).

(D) Componente de metal de transición

El componente de metal de transición (D) puede comprender cualquier componente de metal de transición que tenga potencial de polimerización de olefinas. Por ejemplo, sin limitación, el componente de metal de transición (D) puede comprender uno o más componentes de metal de transición de metaloceno. Por ejemplo, componentes de metal de transición de halógeno, alcoxi, ariloxi, amida, o hidrocarbilo, son todos adecuados.

El componente de metal de transición (D) puede comprender el precursor de catalizador $\text{ML}_a\text{X}_{n-a}$:

M representa cualquier compuesto de catalizador de metal de transición en el que el metal de transición del mismo sea el grupo 3 a 10 de la tabla periódica que incluye compuestos de metal de las series de los lantánidos o actínidos. La tabla periódica citada en el presente documento es la que aparece en la página 27 de la edición de 4 de febrero de 1985 de Chemical & Engineering News. Los compuestos de catalizador adecuados también se pueden describir como compuestos metálicos de los bloques d y f. Véase, por ejemplo, la tabla periódica que aparece en la página 225 de Moeller, et al., Chemistry, Segunda Edición, Academic Press, derechos de autor 1984. El constituyente metálico M puede comprender Fe, Co, Ni, Pd y V, y puede comprender metales de los grupos 4-6 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, y W).

Así, los compuestos de catalizador de metal de transición usados pueden ser uno o más de cualquier compuesto de catalizador de Ziegler-Natta, cualquier metaloceno, cualquier no metaloceno de un único sitio, cualquier compuesto de geometría limitada, cualquier complejo de metal de transición tardío, y cualquier otro compuesto de metal de transición o complejo informado en la bibliografía o de otro modo conocido, en general, en la técnica por ser un compuesto de catalizador eficaz cuando se activa adecuadamente, que incluye mezclas de al menos dos tipos diferentes de dichos compuestos o complejos de metal de transición, tales como, por ejemplo, una mezcla de un metaloceno y un compuesto de catalizador de polimerización de olefinas de Ziegler-Natta.

L representa el grupo que tiene ligandos adecuados para o el precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta, o el precursor de catalizador de tipo metaloceno, o el precursor de catalizador de un solo sitio no de metaloceno. Al menos un L puede ser el grupo que tiene esqueleto de ciclopentadienilo, o puede ser no ciclopentadienilo; y una pluralidad de L pueden ser iguales o diferentes y pueden estar reticulados entre sí; X representa grupo halógeno, alcoxi, ariloxi, amida o hidrocarbilo que tiene 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; "a" representa un número que cumple la expresión $0 < a \leq n$; y n representa la valencia del átomo de metal de transición (M).

En L en el componente de metal de transición (D), el grupo que tiene esqueleto de ciclopentadienilo puede

comprender, por ejemplo, grupo ciclopentadienilo, grupo ciclopentadienilo sustituido o grupo policíclico que tiene esqueleto de ciclopentadienilo. Los grupos ciclopentadienilo sustituidos de ejemplo incluyen grupo hidrocarburo que tiene 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupo hidrocarburo halogenado que tiene 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupo sililo que tiene 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. El grupo sililo según la presente invención puede incluir SiMe₃. Los ejemplos de grupo policíclico que tienen esqueleto de ciclopentadienilo incluyen grupo indenilo, grupo fluorenilo. Los ejemplos de heteroátomo del grupo que tiene al menos un heteroátomo incluyen átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de fósforo, átomo de azufre.

Los compuestos de metal de bloque d o bloque f no de metalloceno de ejemplo que se pueden usar incluyen compuestos de metal de transición adecuados para la polimerización de polímeros, tales como catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Normalmente, el metal de transición de los catalizadores de Ziegler-Natta comprende al menos dos ligandos de hidrocarbilo. Los ejemplos de sistemas de catalizador de Ziegler-Natta se desvelan en la solicitud de patente de EE. UU. Número 2004/0102312, y se describen en el presente documento del siguiente modo. Los compuestos de metal de transición de Ziegler-Natta tradicionales representativos incluyen, pero no se limitan a, tetrabencilirconio, tetraquis(trimetilsililmetil)circonio, oxotris(trimetilsililmetil)vanadio, tetrabencilhafnio, tetrabenciltitanio, bis(hexametildisilazido)dimetil-titanio, dicloruro de tris(trimetilsililmetil)niobio, dicloruro de tris(trimetilsililmetil)tantalato, y combinaciones de los mismos. Otros sistemas de tipo Ziegler-Natta que se pueden usar incluyen haluros de metal de transición, oxihaluros o alcoxihaluros en presencia de un agente alquilante tal como un alcóxido de dialquilaluminio o compuesto de trialkilaluminio. Los ejemplos de este sistema de tipo Ziegler-Natta incluyen, pero no se limitan a, haluros de titanio y vanadio, oxihaluros o alcoxihaluros, tales como tetracloruro de titanio (TiCl₄), tetracloruro de vanadio (VCl₄) y oxitricloruro de vanadio (VOCl₃), y alcóxidos de titanio y vanadio, en donde el resto de alcóxido tiene un grupo alquilo ramificado o sin ramificar desde 1 hasta 20 átomos de carbono, o desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

En otro aspecto adicional, los compuestos metálicos de bloque d o bloque f que se pueden usar incluyen los compuestos que contienen el grupo 15, tales como los desvelados en la solicitud de patente de EE. UU. Número 2004/0102312, y definidos anteriormente. Los ejemplos de los compuestos que contienen el grupo 15 incluyen complejos de imino-fenol del grupo 4, complejos del grupo 4 bis(amido) y complejos de piridil-amida del grupo 4 que son activos hacia la polimerización de olefinas a cualquier grado. En un aspecto, el componente de catalizador que contiene el grupo 15 se puede describir por la siguiente fórmula:



en donde:

β y γ son grupos que comprenden cada uno al menos un átomo del grupo 14 al grupo 16; y β (cuando está presente) y γ son grupos unidos a M mediante desde 1 hasta 4 átomos del grupo 14 al grupo 16, en donde al menos dos átomos son átomos que contienen grupo 15; más particularmente: β y γ son grupos seleccionados de los que contienen grupo 14 y grupo 15 (y sus equivalentes no valentes cuando no se unen por un grupo α): alquilos, arilos, alquilarilos e hidrocarburos heterocíclicos, y combinaciones químicamente unidas de los mismos en un aspecto; y seleccionados de los que contienen el grupo 14 y grupo 15: alquilos C₁ a C₁₀, arilos C₆ a C₁₂, alquil C₆ a C₁₈-arilos, e hidrocarburos heterocíclicos C₄ a C₁₂, y combinaciones químicamente unidas de los mismos en un aspecto adicional; y seleccionados de alquil C₁ a C₁₀-aminas, alcoxis C₁ a C₁₀, alquil C₆ a C₂₀-arilaminas, alquil C₆ a C₁₈-ariloxis, e hidrocarburos heterocíclicos C₄ a C₁₂ que contienen nitrógeno, e hidrocarburos heterocíclicos C₄ a C₁₂ que contienen alquilo sustituido con nitrógeno y combinaciones químicamente unidas de los mismos en otro aspecto adicional; y seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, grupos sustituidos con alquilo C₁ a C₆ seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos; grupos sustituidos con alquil C₁ a C₆-amina seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, anilinos sustituidos con amina, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos e indolilos; grupos sustituidos con hidroxilo seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos e indolilos; fenilaminas sustituidas con metilo, y combinaciones químicamente unidas de los mismos en aún un aspecto adicional:

α puede ser un resto de enlace (o "puente") que, cuando está presente, forma un enlace químico con cada uno de β y γ , o con dos restos γ , formando así un ligando " $\gamma\alpha\gamma$ " o " $\gamma\alpha\beta$ " unido a M; α también puede incluir un átomo del grupo 14 a grupo 16 que se puede unir a M mediante el átomo del grupo 14 a grupo 16 en un aspecto; y más particularmente, α puede ser un grupo de puente divalente seleccionado de alquilenos, arilenos, alquenilenos, arilenos heterocíclicos, alquilarilenos, alquilenos que contienen heteroátomo, alquenilenos que contienen heteroátomo e hidrocarbonilenos heterocíclicos en otro aspecto; y seleccionados de alquilenos C₁ a C₁₀, alquenilenos C₂ a C₁₀, arilenos C₆ a C₁₂, éteres divalentes C₁ a C₁₀, arilenos C₆ a C₁₂ que contienen O o N, alquilen C₂ a C₁₀-aminas, arilen C₆ a C₁₂-aminas, y derivados sustituidos de los mismos en aún un aspecto adicional;

a es normalmente 0 o 1;

b es normalmente un número entero desde 0 hasta 2;

g es un número entero desde 1 hasta 2; en donde en un aspecto a es 1, b es 0, y g es 2;

M se selecciona de átomos del grupo 3 a grupo 12 en un aspecto; y se selecciona de átomos del grupo 3 a grupo 10 en un aspecto adicional; y se selecciona de átomos del grupo 3 a grupo 6 en otro aspecto más; y se

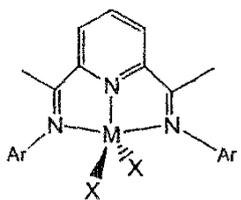
selecciona de Ni, Cr, Ti, Zr y Hf en aún un aspecto adicional; y se selecciona de Zr y Hf en aún otro aspecto; cada X es como se ha definido anteriormente para A y B en la estructura (V); y n es un número entero desde 0 hasta 4 en un aspecto; y un número entero desde 1 hasta 3 en otro aspecto; y un número entero desde 2 hasta 3 en otro aspecto adicional.

5 Como se usa en esta descripción, "combinaciones químicamente unidas de los mismos" significa que los grupos adyacentes (grupos β y γ) pueden formar un enlace químico entre ellos; en un aspecto, los grupos β y γ se unen químicamente mediante uno o más grupos α entre ellos.

10 Como se usa en el presente documento, los términos "alquilenaminas", "arilenaminas", describen alquilaminas y arilaminas (respectivamente) que son deficientes en dos hidrógenos, así capaces de formar enlaces químicos con dos grupos γ adyacentes, o grupos β y γ adyacentes. Así, los ejemplos de una alquilenamina incluyen -CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂- y -CH₂CH₂N(H)CH₂CH₂-. Los ejemplos de un hidrocarbilo heterocíclico o arilenamina incluyen -C₅H₃N- (piridina divalente). Una "alquilen-arilamina" incluye un grupo tal como, por ejemplo, -CH₂CH₂(C₅H₃N)CH₂CH₂-.

Los ejemplos de compuestos que tienen la fórmula general β_b(α)_aγ_gMX_n incluyen los siguientes compuestos:

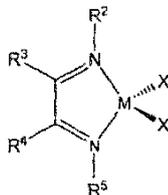
1.



20 que incluyen compuestos tales como los desvelados en el documento de patente WO 99/02472, en donde los ejemplos de Ar incluyen 2-MeC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 2-i-PrC₆H₄; y los ejemplos de M incluyen Fe o Ni; y los ejemplos de X incluyen Cl, Br, o un hidrocarbilo C₁ a C₁₂;

25

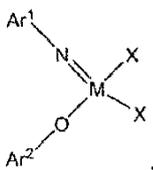
2.



30 que incluyen compuestos tales como los desvelados en la patente de EE.UU. N° 5.880.241, en donde los ejemplos de R² y R⁵ (como se usan en el presente documento) incluyen 2,6-i-Pr₂C₆H₃, 2,6-Me₂C₆H₃ y 2,4,6-Me₃C₆H₂; los ejemplos de R³ y R⁴ (como se usan en el presente documento) incluyen metilo, etilo, propilo, butilo y bencilo; los ejemplos de M incluyen Pd y Ni; y los ejemplos de X incluyen Cl, Br, y un hidrocarbilo C₁ a C₁₂ tal como Me;

35

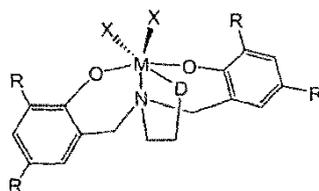
3.



40 que incluyen compuestos tales como los desvelados en Nomura et al., Macromolecules, 2005, en prensa (Resumen publicado por la Sociedad Estadounidense de Química, Macromolecules, ASAP Artículo 10.1021/ma050629s; S0024-9297(05)00629-7; fecha de publicación en web 15 de junio de 2005), en donde los ejemplos de Ar₁ incluyen 2,6-Me₂C₆H₃ y 2,6-i-Pr₂C₆H₃; los ejemplos de Ar₂ incluyen 2,6-Me₂C₆H₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 2,6-i-Pr₂C₆H₃ y 2,6-Ph₂C₆H₃; los ejemplos de M incluyen V; y los ejemplos de X incluyen Cl, Br, y un hidrocarbilo C₁ a C₁₂;

45

4.



que incluyen compuestos tales como los desvelados en Waymouth et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 2552-2558, en donde los ejemplos de M incluyen Zr o Hf; los ejemplos de X incluyen un hidrocarbilo C₁ a C₁₂ tal como CH₂C₆H₅; los ejemplos de R (como se usa en el presente documento) incluyen Me, Ph o t-Bu; y los ejemplos de D incluyen NMe₂, OMe; y

5 cualquier combinación de los compuestos anteriores.

10 En cada uno de estos compuestos, si X es un haluro o alcóxido, estos compuestos metálicos se usan normalmente conjuntamente con un agente alquilante tal como un reactivo de dialquilo de trialquilaluminio o alcoxialuminio para convertir estos compuestos en las especies de dialquilo correspondientes.

15 Los grupos ciclopentadienilo sustituidos de ejemplo incluyen grupo metilciclopentadienilo, grupo etilciclopentadienilo, grupo n-propilciclopentadienilo, grupo n-butilciclopentadienilo, grupo isopropilciclopentadienilo, grupo isobutilciclopentadienilo, grupo sec-butilciclopentadienilo, grupo terc-butilciclopentadienilo, grupo 1,2-dimetilciclopentadienilo, grupo 1,3-dimetilciclopentadienilo, grupo 1,2,3-trimetilciclopentadienilo, grupo 1,2,4-trimetilciclopentadienilo, grupo tetrametilciclopentadienilo, grupo pentametilciclopentadienilo.

20 Los grupos policíclicos de ejemplo que tienen grupo ciclopentadienilo incluyen grupo indenilo, grupo 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, grupo fluorenilo.

Los grupos de ejemplo que tienen al menos un heteroátomo incluyen grupo metilamino, grupo terc-butilamino, grupo bencilamino, grupo metoxi, grupo terc-butoxi, grupo fenoxi, grupo pirrolilo, grupo tiometoxi.

25 Uno o más grupos que tienen esqueleto de ciclopentadienilo, o uno o más grupo que tienen esqueleto de ciclopentadienilo y uno o más grupo que tiene al menos un heteroátomo, pueden ser reticulados con (i) grupo alquileo tal como etileno, propileno; (ii) grupo alquileo sustituido tal como isopropilideno, difenilmetileno; o (iii) grupo silileno o grupo silileno sustituido tal como grupo dimetilosilileno, grupo difenilosilileno, grupo metilosililosilileno.

30 Los ejemplos de componente de metal de transición (D) M_LaX_{n-a}, en donde M comprende circonio, incluyen dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio, dicloruro de bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(fluorenil)circonio, dicloruro de etilenbis(indenil)circonio, dicloruro de dimetilsilileno(ciclopentadienilfluorenil)circonio, dicloruro de difenilsilileno bis(indenil)circonio, dicloruro de ciclopentadienildimetilaminocirconio, dicloruro de ciclopentadienilfenoxicirconio, dicloruro de dimetil(terc-butilamino)(tetrametilciclopentadienil)silanocirconio, dicloruro de isopropilideno(ciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi)circonio, dicloruro de dimetilosilileno(tetrametilciclopentadienil)(3-terc-butil-5-metil-2-fenoxi)circonio.

40 El componente de metal de transición (D) a modo de ejemplo adicional M_LaX_{n-a} incluye componentes en donde el circonio se sustituye por titanio o hafnio en los componentes de circonio anteriores.

45 Los precursores de catalizador alquilados son: *rac*-dimetilosililbis(2-metil-4-fenil-indenil)circonio-dimetilo; *rac*-dimetilosililbis(2-metil-1-indenil)circonio-dimetilo; *rac*-dimetilosililbis(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio-dimetilo; etilenbis(tetrahidroindenil)circonio-dimetilo y etilenbis(indenil)circonio-dimetilo. El precursor de catalizador alquilado se puede generar *in situ* mediante la reacción del agente de alquilación con la versión halogenada del precursor de catalizador. Por ejemplo, se puede tratar bis(ciclopentadienil)circonio-dimetilo con triisobutilaluminio (TIBA) y luego combinar con composición de activador (E).

50 Los compuestos de metalloceno no limitantes y representativos adicionales que se pueden usar incluyen compuestos de mono-ciclopentadienilo tales como pentametilciclopentadienil-titanio-trimetilo, pentametilciclopentadienil-titanio-tribencilo, dimetilosililtetrametil-ciclopentadienil-terc-butilamido-titanio-dimetilo, dimetilosililtetrametilciclopentadienil-terc-butilamido-circonio-dimetilo, dihidruro de dimetilosililtetrametilciclopentadienil-dodecilamido-hafnio, dimetilosililtetrametilciclopentadienil-dodecilamido-hafnio-dimetilo, compuestos de bisciclopentadienilo no unidos tales como bis(1,3-butilmetilciclopentadienil)circonio-dimetilo, bis(1,3-butilmetilciclopentadienil)circonio-dibencilo, pentametilciclopentadienil-ciclopentadienil-circonio-dimetilo, (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio-dimetilo; compuestos de bis-ciclopentadienilo unidos tales como dimetilosililbis(tetrahidroindenil)circonio-dimetilo y silaciclobutil(tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio-dimetilo; compuestos de bisindenilo unidos tales como dimetilosililbis(indenil)circonio-

5 dimetilo, dimetilosililbis(indenil)circonio-dibencilo, dimetilosililbis(indenil)hafnio-dimetilo, dimetilosililbis(2-metilbencindenil)circonio-dimetilo, dimetilosililbis(2-metilbencindenil)circonio-dibencilo; y compuestos que contienen ligando fluorenilo, por ejemplo, difenilmetil(fluorenil)(ciclopentadienil)circonio-dimetilo; y los compuestos de mono- y bis-ciclopentadienilo adicionales tales como los enumerados y descritos en las patentes de EE.UU. N° 5.017.714 y 5.324.800, y en el documento EPA-0 591 756.

(E) Composición de activador

10 La composición de activador (E) comprende fuente de aluminóxano (A), fuente de halógeno (B) y base de Lewis (C). La composición de activador (E) se obtiene combinando la fuente de aluminóxano (A) con la base de Lewis (C), seguido por combinación con fuente de halógeno (B).

15 La composición de activador (E) se puede derivar de un método por el cual la fuente de aluminóxano (A) se combina con la base de Lewis (C) para formar el primer producto y al menos una porción del primer producto se combina con la fuente de halógeno (B) que comprende alfa, alfa-trifluorotolueno.

(F) Catalizador para la polimerización de olefinas

20 La composición de activador (E) y el componente de metal de transición (D) pueden ser cada uno añadido independientemente, aún sustancialmente simultáneamente, al monómero para catalizar la polimerización. La composición de activador (E) y el componente de metal de transición (D) se pueden combinar para formar producto y al menos una porción de producto se pueden añadir al monómero para catalizar la polimerización. La relación entre composición de activador (E) y átomo de metal de transición (M) del componente de metal de transición (D) basado en átomo M con respecto a Al puede ser 1 a 10.000, o 10 a 1000, o 30 a 500.

25 (G) Polimerización

30 En la presente invención, se puede usar cualquier olefina o diolefina que tenga 2 a 20 átomos de carbono como monómero para la polimerización. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen etileno, propileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno, non-1-eno, dec-1-eno, hexadec-1-eno, eicoc-1-eno, 4-metilpent-1-eno, 5-metil-2-pent-1-eno, vinilciclohexano, estireno, dicitopentadieno, norborneno, 5-etiliden-2-norborneno. La copolimerización se puede realizar usando dos o más monómeros, simultáneamente. Los ejemplos específicos de los monómeros que constituyen el copolímero incluyen etileno/una α -olefina tal como etileno/propileno, etileno/but-1-eno, etileno/hex-1-eno, etileno/propileno/but-1-eno, etileno/propileno/5-etiliden-2-norborneno, propileno/but-1-eno.

35 El método de polimerización no está limitado, y se pueden usar tanto el método de polimerización en fase líquida como el método de polimerización en fase gaseosa. Los ejemplos de disolvente usados para la polimerización en fase líquida incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, heptano, octano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno; y haluros de hidrocarburo tales como cloruro de metileno. También es posible usar al menos una porción de la olefina a polimerizar como disolvente. La polimerización se puede realizar en un modo discontinuo, semicontinuo o continuo, y la polimerización se puede realizar en dos o más etapas que se diferencian en las condiciones de reacción. La temperatura de polimerización puede ser desde aproximadamente -50 °C hasta aproximadamente 200 °C, o desde 0 °C hasta aproximadamente 100 °C. La presión de polimerización puede ser desde presión atmosférica hasta aproximadamente 100 kg/cm², o desde presión atmosférica hasta aproximadamente 50 kg/cm². El tiempo de polimerización apropiado se puede determinar por medios conocidos para los expertos en la técnica según el polímero de olefina deseado y el aparato de reacción, y normalmente está dentro del intervalo desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 20 horas. Se puede añadir un agente de transferencia de cadenas, tal como hidrógeno para ajustar el peso molecular de polímero del olefina a obtener en la polimerización.

40 Se puede añadir compuesto de organoaluminio durante la polimerización para retirar impurezas, tales como agua. El compuesto de organoaluminio útil en el presente documento puede comprender una variedad de compuestos de organoaluminio, que incluyen al menos un compuesto de organoaluminio actualmente conocido, por ejemplo, compuesto de organoaluminio R³_cAlY_{3-c} (en donde R³ representa grupo hidrocarburo que tiene 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; Y representa átomo de hidrógeno y/o átomos de halógeno; y "c" representa un número entero de 0 a 3). Los ejemplos específicos de R³ incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo n-hexilo. Los ejemplos específicos del átomo de halógeno para Y incluyen átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo. Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio R³_cAlY_{3-c} incluyen trialkilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, trisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio; cloruro de dialquilaluminio tal como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-hexilaluminio; dicloruros de alquilaluminio tales como dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, dicloruro de n-hexilaluminio; e hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-hexilaluminio.

65 Ejemplos

La Tabla 1 se menciona en los siguientes ejemplos.

5 **Tabla 1. Datos de gel para composiciones de aluminoxano modificadas con base de Lewis, parcialmente halogenadas, de la presente invención (los Ejemplos 1 a 5 no son de la invención.)**

	MAO	F-MAO ⁴	F-MAO tratado con OMTS	F-MAO tratado con OMTS	F-MAO tratado con OMTS	F-MAO tratado con amina	MAO tratado con amina y TFT
			c 2	EJ. 1	EJ. 3	EJ. 4	EJ. 5
col. 1	col. 2	col. 3	col. 4	col. 5	col. 6	col. 7	col. 8
OMTS (% en moles con respecto a átomos de Al)	0	0	0,9	2,0	8	0	0
NR ₃ ¹ (% en moles con respecto a átomos de Al)	0	0	0	0	0	6	10
F (% en moles con respecto a átomos de Al)	0	4,3	3,6	4,3	4,3	4,5	5,0
Gel (%) después de 6 meses	Solidificó	6	0	0	0	0 ³	0
Gel (%) después de 18 meses	-	-	(16,2) ²	0	0 (32,0) ²	-	0

NR₃ es una amina de cadena larga NMeR₂ con R = alquilo que contiene 16 a 18 carbonos.
²No se formó gel de MAO sólido. Sin embargo, se formó una fase líquida pegajosa en el fondo del recipiente. El número entre paréntesis indica la cantidad del líquido de la segunda capa en % en peso.
³Se calentó a 45 °C durante 2 meses.
⁴MAO parcialmente fluorado.

La Tabla 2 se menciona en los siguientes ejemplos.

10 **Tabla 2. Productividad de polietileno (PE) para etilenbis(indenil)circonio-dimetilo activado con metilaluminoxano, con metilaluminoxano parcialmente halogenado, y con Composiciones de la presente invención (los Ejemplos 1 a 5 no son de la invención.)**

(Autoclave de 2 l, 70 °C, 50 PSI, 2,15 µmoles de etilenbis(indenil)circonio-dimetilo (1,08 µmoles para la composición de la presente invención), 1 ml de 10 % de TIBA en hexano, 15 min)							
	MAO	F-MAO ³	F-MAO tratado con OMTS	F-MAO tratado con OMTS	F-MAO tratado con OMTS	F-MAO tratado con amina	MAO tratado con amina y TFT
			EJ. 2	EJ. 1	EJ. 3	EJ. 4	EJ. 5
col. 1	col. 2	col. 3	Col. 4	col. 5	col. 6	col. 7	col. 8
OMTS (% en moles con respecto a átomos de Al)	0	0	1	2	8	0	0
NR ₃ (% en moles con respecto a átomos de Al)	0	0	0	0	0	6	10
F (% en moles con respecto a átomos de Al)	0	4,3	3,6	4,3	4,3	4,5	5,0
Actividad (kg/mmol de Zr/h) para Al:Zr=50:1 (nuevo)	28/41	60/86	-	272/293	-	130	44
Actividad (kg/mmol de Zr/h) para Al:Zr=400:1 (nuevo)	112/130	145/182	-	demasiado caliente ¹	-	134	59
Actividad (kg/mmol de Zr/h) para Al:Zr=50:1 (18 meses) ²	-	-	274	246/268	354 demasiado caliente ¹	-	38

¹Temperatura de reacción no controlable con el sistema de refrigeración, debido a que la velocidad de polimerización es demasiado rápida para obtener un resultado de actividad preciso.
²Envejecido a temperatura ambiente durante 18 meses.
³MAO parcialmente fluorado.

La Tabla 2 muestra que el F-MAO tratado con OMTS (véanse las columnas 5 y 6) tiene la actividad más alta; en un reactor de 2 l, si se cargó una carga convencional de 2,15 μ moles de Zr incluso de tan solo 50 equivalentes de F-MAO tratado con OMTS en las columnas 5 y 6, aún se encontró que la temperatura de reacción era difícil de controlar con el sistema de refrigeración para obtener un resultado de actividad preciso. La carga de Zr se tuvo que cortar desde 2,15 hasta 1,08 μ moles para obtener un resultado relativamente bueno (columnas 4 y 5). Incluso así, F-MAO tratado con OMTS con un contenido de OMTS más alto (columna 6) estuvo todavía fuera de control. La Tabla 2 también muestra que F-MAO tratado con amina (véase la columna 7) podría ser mucho más activo que MAO a Al:Zr = 50:1, pero fue comparable a (o ligeramente más activo que) MAO a Al:Zr = 400:10.

Sin embargo, el MAO modificado después del tratamiento con 10 % en moles de amina primero, luego con TFT basado en 5 % en moles F (columna 8), presentó actividad significativamente menor a Al:Zr = 400, aunque aún fue comparable a MAO a Al:Zr = 50.

Las disoluciones en tolueno de MAO y F-MAO (MAO parcialmente fluorado, o F-MAO derivado del tratamiento de MAO con TFT (alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno)) usadas en los siguientes ejemplos fueron todos productos comerciales de Albemarle Corporation. Se usaron 30 % de MAO (Al = 13 % en peso por ICP) y 30 % de F-MAO (Al = 12 % en peso por ICP y F = 4 % en moles con respecto a átomos de Al por RMN).

EJEMPLO 1: Preparación-1 de F-MAO modificado con OMTS que contiene 4 % en moles de F y 2 % en moles de OMTS con respecto a átomos de Al. (No de la invención)

En la caja seca bajo atmósfera de N₂ purificada, se dispusieron 14,1 g de F-MAO (65,8 mmoles de Al y 2,83 mmoles de F) en un vial de 20 ml con una barra de agitación magnética. Entonces se añadió lentamente OMTS 0,31 g (1,3 mmoles) a la disolución de F-MAO con agitación. Se formó un líquido bifásico. Entonces se calentó la muestra a 78 °C durante un total de 3,5 horas. El líquido bifásico se volvió homogéneo. La muestra se probó para la polimerización de etileno usando procedimientos convencionales (descritos en el Ejemplo 6), ya que era nueva. Entonces se envejeció durante 6 meses en ambiente interior (intervalo de aproximadamente 20 - 25 °C) y se analizó para contenido de gel. Después de 18 meses de envejecimiento en el ambiente, la muestra se probó otra vez para la polimerización de etileno y se volvió a analizar para contenido de gel. Los datos de gel y los resultados de las pruebas de polimerización se enumeran en la Tabla 1, columna 5, y Tabla 2, columna 5, respectivamente.

EJEMPLO 2: Preparación-2 de F-MAO modificado con OMTS que contiene 4 % en moles de F y 1 % en moles de OMTS con respecto a átomos de Al. (No de la invención)

En la caja seca bajo atmósfera de N₂ purificada, se dispusieron aproximadamente 180 g de F-MAO en una botella de 8 onzas líquidas (237 ml) (Al = 11,0 %, F = 3,55 % en moles con respecto a átomos de Al) con una barra de agitación magnética en una placa de agitación magnética. Entonces se añadió lentamente OMTS 1,0 g (4,2 mmoles) a la disolución de F-MAO con agitación durante la noche. No se formó un líquido bifásico. La muestra se analizó con RMN que estima un contenido de OMTS de 0,9 % en moles con respecto a átomos de Al. Entonces se envejeció la muestra durante 6 meses en ambiente interior (intervalo ~20-25 °C) y se analizó para el contenido de gel. Después de 18 meses de envejecimiento en el ambiente, la muestra se probó para la polimerización de etileno usando procedimientos de polimerización convencionales (descritos en el Ejemplo 6) y se volvió a analizar para el contenido de gel. Los datos de la formación de gel y los resultados de la prueba de polimerización se enumeran en la Tabla 1, columna 4, y Tabla 2, columna 4, respectivamente.

EJEMPLO 3: Preparación-3 de F-MAO modificado con OMTS que contiene 4 % en moles de F y 8 % en moles de OMTS con respecto a átomos de Al (No de la invención)

En la caja seca bajo atmósfera de N₂ purificada, se dispusieron 28,1 g de F-MAO (131 mmoles de Al y 5,6 mmoles de F) en una botella de reacción de 4 onzas líquidas (118 ml) con una barra de agitación magnética. Entonces se añadieron lentamente 2,44 g de OMTS (10,3 mmoles) a la disolución de F-MAO con agitación. Se formó un líquido bifásico. Entonces se envejeció la muestra durante 6 meses en ambiente interior (intervalo de aproximadamente 20 - 25 °C) y se analizó para el contenido de gel. Después de 18 meses de envejecimiento en el ambiente, la muestra se probó para polimerización de etileno usando procedimientos convencionales de polimerización (descritos en el Ejemplo 6) y se volvió a analizar para el contenido de gel. Los datos de formación de gel y los resultados de la prueba de polimerización se enumeran en la Tabla 1, columna 6, y la Tabla 2, columna 6, respectivamente.

EJEMPLO 4: Preparación-1 de F-MAO modificado con amina que contiene 5 % en moles de F y 6 % en moles de amina con respecto a átomos de Al (No de la invención)

En la caja seca bajo atmósfera de N₂ purificada, se dispusieron 2,5 g de F-MAO ligeramente gelificado (Al=10,7 %, F=4,5 % en moles con respecto a átomos de Al) en un vial de 20 ml con una barra de agitación magnética. Entonces se añadió lentamente una amina de cadena larga (Armeen M2HT, una mezcla de aminas con una estructura principal NMeR⁴₂, donde R⁴ es un alquilo de cadena larga que contiene 16 a 18 carbonos, producto comercial de Akzo Nobel, usado tal cual está sin más purificación, N = 1,86 mmol/g por análisis de RMN cuantitativa) 0,3 g (0,56

mmoles) a la disolución de F-MAO con agitación. La disolución turbia se volvió clara. La muestra se probó para la polimerización de etileno usando procedimientos convencionales (descritos en el Ejemplo 6). Entonces se selló la muestra con cintas eléctricas, se sacó de la caja seca y se dispuso en un baño de aceite a 45 °C durante 2 meses. La muestra fue todavía clara, sin indicación de la típica formación de gel de MAO. Entonces se desechó la muestra después del calentamiento. Los datos de formación de gel y los resultados de la prueba de polimerización se enumeran en la Tabla 1, columna 7, y Tabla 2, columna 7, respectivamente.

EJEMPLO 5: Preparación-2 de MAO modificado con amina y TFT que contiene 5 % en moles de F y 10 % en moles de amina con respecto a átomos de Al (No de la invención)

Este experimento es diferente del Ejemplo 4. Primero se trató MAO con amina, y luego con TFT. En la caja seca bajo atmósfera de N₂ purificada se dispusieron 31 g de MAO (Al=13,5 %, 0,155 moles Al) en una botella de reacción de 4 onzas líquidas (118 ml) con una barra de agitación magnética. Entonces se añadió lentamente la amina de cadena larga (Armeen M2HT) 8,3 g (15,4 mmoles) a la disolución de MAO con agitación. La disolución se dejó con agitación durante 30 min, resultando una disolución amarilla clara. A continuación, se añadió lentamente una disolución en tolueno al 10 % de TFT 3,78 g (que contiene 7,76 mmoles de F) a la disolución de MAO tratado con amina. Se formó material de color azul profundo. Entonces se calentó la disolución azul profundo a 75 °C durante 15 min. Desapareció el color azul, dando como resultado una disolución amarilla clara. La muestra se probó para la polimerización de etileno usando procedimientos convencionales de polimerización (descritos en el Ejemplo 6). Entonces se envejeció la muestra durante 6 meses en el ambiente interior (intervalo de aproximadamente 20-25 °C) y se analizó para el contenido de gel. Después de 18 meses de envejecimiento en el ambiente, la muestra se probó otra vez para la polimerización de etileno y se volvió a analizar para el contenido de gel. Los datos de la formación de gel y los resultados de la prueba de polimerización se enumeran en la Tabla 1, columna 8, y Tabla 2, columna 8, respectivamente.

EJEMPLO 6: Polimerización de etileno - Procedimientos convencionales de polimerización (No de la invención)

Preparación de disolución de etilenbis(indenil)circonio-dimetilo en caja seca: Se preparó disolución de etilenbis(indenil)circonio-dimetilo en una caja seca pesando 7,0 - 13,0 mg de compuesto de circonoceno en un vial de 20 ml. Se añadió tolueno seco para preparar una disolución con una concentración de 2,15 micromol/g. Se tapó el vial y se agitó para formar una disolución.

Programación del reactor: Se estableció la temperatura del reactor a la temperatura deseada. Se lavó el N₂ del reactor tres veces con etileno, cada vez presurizando hasta 50 psi, luego ventilando hasta 0 psi. Se añadió al reactor: total 1200 ml de isohexano con 1 ml de disolución al 10 % de TIBA mediante la bomba de disolvente de 600 ml. La temperatura del reactor se equilibró con el agitador a baja velocidad.

Preparación de la disolución de catalizador activo: Se taró una jeringa seca de 5 ml sin la aguja sobre la balanza en la caja seca. Se pesó una cantidad deseada de disolución de activador en la jeringa basándose en Al:Zr = 400:1 o 50:1 3. Añadir 1,00 g (0,5 g para activadores de F-MAO modificados con OMTS) de disolución de circonoceno en la jeringa con la muestra de activador. Poner una aguja de 12 pulgadas (30,5 cm) 18 de calibre en la jeringa, tapar la aguja con un vial de parte superior plegada, y anotar el tiempo en el que se completó la disolución de pre-contacto.

Adición de disolución de catalizador activo al reactor: Se retiró la disolución de catalizador activo de la caja seca. Se detuvo el agitador; se ventiló la presión y se anotó la temperatura del disolvente. Se abrió la válvula del puerto del inyector, se retiró el vial de parte superior plegada de la punta de la aguja y se insertó todo el eje de la aguja en el puerto del inyector. Se inyectó la disolución de catalizador activo en el reactor, se retiró la aguja, se cerró el puerto de inyector, se puso en marcha el agitador a aproximadamente 850 rpm, y entonces se abrió rápidamente la válvula de etileno para empezar a presurizar el reactor con etileno.

Condiciones de reacción: El tiempo de ejecución fue 15 o 30 minutos; se controlaron la temperatura, presión y velocidad del agitador a 70 °C, 50 psi, y 800-825 rpm, respectivamente.

Extinción de la reacción: Se terminaron las reacciones de polimerización cerrando la válvula de etileno y parando el agitador.

Tratamiento del polímero: Se secó el polímero hasta peso constante filtrando la suspensión en metanol a través de un matraz de vacío con un embudo de filtración y secando en estufa de vacío.

La presente invención es ventajosa en comparación con MAO en que presenta actividades mucho más altas, por ejemplo, algunos ejemplos tienen 8 veces más actividad que MAO. El coste de MAO en un sistema catalítico es alto debido a que se requiere MAO en exceso, por ejemplo, relación 400 - 1000:1 de Al:Zr, para obtener un sistema completamente activo.

Mientras que la presente invención se ha descrito en términos de una o más realizaciones preferidas, se debe

entender que se pueden hacer otras modificaciones sin apartarse del alcance de la invención, que se expone en las reivindicaciones a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una composición de activador que comprende combinar:

- 5 a) aluminoxano;
 b) agente de halogenación; y
 c) base de Lewis seleccionada de donantes de O y S mono- y multidentados;

10 en donde dicho aluminoxano se combina con dicha base de Lewis antes de la combinación con dicho agente de halogenación;

y

en donde dicho agente de halogenación es:

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

20 (ii) un halohidrocarburo de fórmula: ArG_n , en donde Ar es un sistema de anillos de hidrocarburo aromático que contiene hasta 25 átomos de carbono, G es $-CX_3$, $-CX_2R$ o $-CX(R)_2$, X es, independientemente, un átomo de flúor, átomo de cloro o átomo de bromo, R es, independientemente, un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C_{1-4} ; y n es 1 a 5;

(iii) un siloxano que tiene grupos hidrocarbilo que contienen desde 1 hasta 30 átomos de carbono, en donde al menos uno de los grupos hidrocarbilo contiene al menos un átomo de halógeno lábil;

(iv) 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 desde uno hasta veinte átomos de carbono;

25 (v) un compuesto de estaño de la fórmula R'_nSnX_{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 desde uno hasta veinte átomos de carbono; o

30 (vi) un haluro de hidrocarbiloaluminio de la fórmula R''_mAlX_{3-m} , en donde $m = 1$ o 2 , donde X es, independientemente, flúor, cloro o bromo, y en donde R'' es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene desde uno hasta veinte átomos de carbono.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el agente de halogenación comprende una fuente de flúor.

3. El método de la reivindicación 1, en donde la base de Lewis comprende octametiltrisiloxano.

35 4. El método de la reivindicación 1, en donde el agente de halogenación es alfa,alfa,alfa-trifluorotolueno, alfa,alfa-difluorotolueno o alfa-fluorotolueno.

40 5. El método de la reivindicación 1 que comprende además combinar la composición de activador y un componente de metal de transición para formar un catalizador.

6. El método de la reivindicación 5 que comprende además combinar el catalizador y el monómero, y polimerizar el monómero.

45 7. El método de la reivindicación 5 o 6, donde el componente de metal de transición tiene la fórmula



50 en donde M representa cualquier átomo metálico de la serie de los lantánidos o actínidos o de los metales de transición en el grupo 3 a 10 de la tabla periódica;

en donde L representa un grupo que tiene un ligando adecuado para o precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta, o precursor de catalizador de tipo metaloceno, o precursor de catalizador de un único sitio no de metaloceno;

55 en donde X representa halógeno, alcoxi, ariloxi, amida o un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono; y

en donde a representa un número que cumple la expresión $0 < a \leq n$; y n representa la valencia del átomo metálico M.