

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 604**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2006** **E 06741472 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016** **EP 1888653**

54 Título: **Procedimiento para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

07.06.2005 EP 05012188

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2016

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)**

**P.O. BOX 5101
RIYADH 11422, SA**

72 Inventor/es:

**XU, WEI;
ALIYEV, VUGAR;
MOHAMED, SIRAJUDEEN y
ABURAQABAH, ATIEH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 567 604 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

Procedimiento para la polimerización de olefinas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de etileno y al uso de un coadyuvante de co-catalizador en ese procedimiento.

5 Procedimientos de polimerización para producir polímeros para una amplia diversidad de aplicaciones y productos son bien conocidos en la técnica. En estos procedimientos se puede utilizar cualquier sistema de catalizador de polimerización conocido. Se prefieren los sistemas con contenido en catalizador de sitio único tales como metallocenos o no metalloceno, y un sistema más favorable es un sistema de catalizador bimetálico que consiste en un metalloceno y un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

10 Es también bien sabido que estos sistemas catalizadores, especialmente los catalizadores de sitio único, tienen una tendencia al ensuciamiento y/o a la laminación, especialmente cuando están soportados sobre un soporte, y especialmente cuando se utilizan en un proceso de polimerización gaseosa o en suspensión. Estos catalizadores de sitio único son muy activos, y a menudo dan como resultado la generación de calor local extremo a la partícula de polímero en crecimiento. A continuación, se puede formar en el reactor una lámina fundida y es difícil separarla del mismo. Un ensuciamiento y/o una laminación de este tipo en un procedimiento en fase gaseosa continua pueden dar lugar al funcionamiento ineficaz de diversos sistemas de reactores tales como el sistema de refrigeración, las sondas de temperatura y la placa del distribuidor. Estos trastornos pueden provocar el cierre del reactor antes de tiempo.

Se han discutido en la técnica diversos métodos para tendencias reducidas para el ensuciamiento de un sistema de catalizador de sitio único. El documento US 5.283.218 está dirigido a la pre-polimerización de un catalizador de metalloceno. Los documentos US 5.332.706 y 5.473.028 describen formar un catalizador mediante "impregnación incipiente". El documento EP 0 453 116 A1 describe la introducción de agentes antiestáticos al reactor para reducir la cantidad de láminas y aglomerados. El documento WO 96/11961 describe un sistema de catalizador soportado que tiene un componente antiestático para reducir el ensuciamiento y la laminación en un proceso de polimerización gaseosa, en suspensión o en baño líquido. Además, el documento US 5.026.795 describe la adición de un agente anti-estático con un soporte líquido a la zona de polimerización en el reactor. El documento US. 5.410.002 comenta el uso de un sistema convencional de catalizador Ziegler-Natta soportado con titanio/magnesio, en que se añade una selección de agentes antiestáticos directamente al reactor para reducir el ensuciamiento. El documento WO 97/46599 se refiere al uso de catalizadores de metalloceno solubles que son alimentados a una zona delgada en un reactor de polimerización con anti-incrustantes o agentes antiestáticos tales como ATMER 163 (disponible de ICI Specialty Chemicals, Baltimore, Md.). El documento EP 811 638 A2 describe el uso de un catalizador de metalloceno y un co-catalizador de activación en un proceso de polimerización en presencia de un agente antiestático que contiene nitrógeno, al igual que también en los documentos US 6 140 432 A, US B1 6 245 868, WO 97/27228 A, US 2004/0254316 y MOHAMMED M. ET AL., J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 7930-7941.

35 Mientras que todas estas posibles soluciones podrían reducir el ensuciamiento o laminación de alguna manera, algunas son caras de emplear y/o no pueden reducir tanto el ensuciamiento como la laminación a un nivel suficiente para garantizar el funcionamiento con éxito de un procedimiento continuo, particularmente en un procedimiento comercial o a gran escala con catalizadores de sitio único soportados.

Muchas publicaciones describen diversos métodos para introducir un agente antiestático. El método más preferible es pulverizar agente antiestático en el lecho fluido del reactor. Otro método generalmente comentado es la adición de un agente antiestático con la corriente de catalizador soportado o líquido. Los catalizadores soportados tienen que ser suspendidos en aceite mineral antes de ser introducidos en el reactor. Sin embargo, el agente antiestático contiene protones activos que tienen varios efectos sobre los catalizadores de sitio único. Por lo tanto, sería ventajoso tener un procedimiento de polimerización de funcionamiento continuo que tuviera productividades de catalizador más estables y un método fácil de introducir un agente que tiene la función de reducir las tendencias de ensuciamiento/laminación sin envenenar los catalizadores de sitio único activados.

Alquil-aluminios se utilizan a menudo como depuradores para la polimerización de olefinas. Es bien sabido que una cantidad en exceso de agente depurador tal como trimetilaluminio, desactivará los catalizadores de sitio único. Es deseable tener un reactivo que tenga las funciones de un agente depurador con pocos efectos sobre los centros de catalizador activado.

50 Amina o aminas hidroxiladas son agentes antiestáticos bien conocidos. La co-inyección de este tipo de agentes con el o los catalizadores reducirá o incluso eliminará el ensuciamiento/la laminación del reactor. Sin embargo, no existen métodos eficaces para suministrar suficientes agentes antiestáticos para eliminar la laminación del reactor

sin efectos adversos sobre la actividad del catalizador, ya que la amina de coordinación también podría desactivar los catalizadores de sitio único activos mediante el bloqueo de los centros catalíticos activos.

5 Es por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la polimerización de etileno que supere los inconvenientes de la técnica anterior. Especialmente, se proporcionará un procedimiento que evita el ensuciamiento y/o la laminación del reactor y, al mismo tiempo, proporcione una productividad suficiente del sistema catalítico utilizado.

El objeto se consigue mediante un procedimiento para la polimerización de etileno, que comprende las etapas de:

- (i) introducir al menos etileno, al menos un catalizador de polimerización y al menos un coadyuvante de co-catalizador y, opcionalmente, un agente depurador, en un reactor de polimerización, y
 - 10 (ii) polimerizar el etileno,
- 15 en el que el coadyuvante de co-catalizador es un producto de reacción preparado por separado antes de la introducción en el reactor mediante la reacción de al menos un compuesto de alquil-aluminio del grupo IIA o IIIA del Sistema Periódico de los Elementos y al menos un compuesto (A) de la fórmula $R_mXR'_n$, en donde R es un grupo hidrocarbonado ramificado, lineal o cíclico, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, R' es hidrógeno o cualquier grupo funcional con al menos un hidrógeno activo, X es N, y en donde n y m son cada uno al menos 1 y son tales que la fórmula no tiene carga neta,

en donde la relación del aluminio del compuesto de alquil-aluminio y X del compuesto (A) es de 1:2 a 10:1.

20 Preferiblemente, el compuesto (A) se selecciona de derivados de amina, derivados de imina, derivados de fenol, alcoholes o alquil-aminas contienen un grupo hidroxilo.

En una realización R es un grupo hidrocarbonado que tiene 10 a 40 átomos de carbono.

En una realización R' es un grupo funcional de la fórmula $-CH_2CH_2OH$.

Además de ello, el catalizador de polimerización puede ser un sistema catalizador que contiene un catalizador de sitio único.

25 Preferiblemente, el sistema catalizador es un sistema catalizador con contenido en metalloceno mezclado con un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

En una realización, el catalizador de polimerización está soportado sobre un soporte seleccionado de óxido inorgánico, cloruro de magnesio, arcilla, zeolita, soporte polimérico, grafito, o mezclas de los mismos.

30 Preferiblemente, el soporte se selecciona del grupo que consiste en sílice, alúmina, magnesia, titania, zirconia, poliestireno, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), policarbonato, policetona, poli(alcohol vinílico), poli(metacrilato de metilo), celulosa, o mezclas de los mismos.

Además el catalizador de polimerización es activado por al menos un co-catalizador que puede seleccionarse del grupo que consiste en alquil-aluminos, aluminos, boranos y/o boratos.

35 Se prefiere que el co-catalizador sea metilaluminos (MAO), metilaluminos modificado (MMAO), perfluorofenilborano, perfluorofenilborato, derivados y/o mezclas de los mismos.

El procedimiento se puede llevar a cabo en fase gaseosa, fase en suspensión o fase de disolvente.

Adicionalmente se puede añadir al reactor un modificador, un promotor y/o un reactivo donante de electrones.

40 Preferiblemente, el modificador, el promotor y/o el reactivo donante de electrones se seleccionan del grupo que consiste en alcohol, titanato, éter tal como tetrahidrofurano, compuesto que contiene silicio, tensioactivo, reactivo antiestático, antioxidante y/o compuesto que contiene flúor.

Más preferiblemente, la relación del metal del compuesto de alquilo de metal y X del compuesto (A) es de 2:1 a 4:1.

Preferiblemente, el agente depurador se selecciona del grupo de triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisopropilaluminio, trietilaluminio y/o trimetilaluminio.

Por último, un coadyuvante de co-catalizador, que es un producto de reacción obtenido por reacción de al menos un compuesto de alquilo de metal del grupo IIA o IIIA del Sistema Periódico de los Elementos y al menos un compuesto (A) de la fórmula $R_mXR'_n$, en donde R es un grupo hidrocarbonado ramificado, lineal o cíclico, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, R' es hidrógeno o cualquier grupo funcional con al menos un hidrógeno activo, X es N, y n y m son cada uno al menos 1 y son tales que la fórmula no tiene carga neta, se puede utilizar en un procedimiento para la polimerización de etileno.

Se encontró, sorprendentemente, que en el procedimiento de la invención para la polimerización de etileno, se puede utilizar ventajosamente un coadyuvante de co-catalizador como se definió anteriormente que podría ser utilizado como co-catalizador/agente depurador, así como agente anti-incrustaciones en ese procedimiento.

La introducción de un agente antiestático convencional en un reactor reduce la acumulación estática, reduce la laminación y elimina los puntos calientes. Sin embargo, métodos que utilizan estos agentes anti-estáticos convencionales tienen un impacto negativo sobre la productividad del catalizador, particularmente cuando se utilizan sistemas catalizadores de sitio único de gran actividad. Los beneficios atribuibles al coadyuvante de co-catalizador utilizado en el procedimiento de la invención no sólo están reduciendo el ensuciamiento/laminación del reactor, sino también están disminuyendo la tendencia tanto de alquil-aluminio como de agente antiestático para envenenar el sistema con contenido en catalizador de sitio único de gran actividad. Por lo tanto, la productividad de sistemas de catalizador de este tipo se puede aumentar de forma drástica.

En la presente solicitud, la expresión "coadyuvante de co-catalizador" se refiere a un compuesto o un reactivo que podría ayudar al co-catalizador para activar el catalizador de polimerización o para prevenir la desactivación de ese catalizador, en donde el coadyuvante de co-catalizador también evita el ensuciamiento y/o la laminación.

En la presente invención, es esencial que el coadyuvante de co-catalizador se prepare por separado antes de ser introducido en la reacción de polimerización. Por lo tanto, debería evitarse la mera adición de un agente antiestático y un agente depurador por separado en el reactor de polimerización. Al utilizar el producto de reacción de un agente depurador y un agente antiestático, a saber, el coadyuvante de co-catalizador en el procedimiento de la invención, se superan los problemas con respecto a la capacidad de depuración así como la capacidad antiestática.

En un aspecto más preferido de la presente invención, el coadyuvante de co-catalizador utilizado es un producto de reacción de un alquilo de aluminio y una amina. En esa reacción, aductos de $(R^1NH_2-AlR^2_3)$, productos de eliminación $(R^1NH-AlR^2_2)$ y dímeros $(R^1NH-AlR^2_2)_2$; $R^2_3Al-NH(R^1)-AlR^2_2$ pueden ser posibles productos, en donde R^1 y R^2 son cualesquiera grupos hidrocarbonados.

El procedimiento para la polimerización de etileno se puede utilizar para preparar homopolímeros o copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

Ejemplos de catalizadores típicos, especialmente catalizadores de sitio único, que pueden utilizarse en el procedimiento de la invención incluyen, pero no se limitan a:

1. Metalocenos puenteados o no puenteados
2. Complejos que contienen mono-ciclopentadienilo
3. Complejos que contienen metales de transición tardíos
4. Complejos metálicos con uno o más de los siguientes ligandos estabilizadores: fosfinimina, ciclooctatetraendiilo, imidas, fenoxi-iminas, aminas.

Catalizadores de tipo Ziegler-Natta utilizados en el procedimiento de la invención pueden ser cualquier catalizador tradicional de Ziegler-Natta o un catalizador de Ziegler-Natta modificado. Catalizador de Ziegler-Natta será una expresión general para los catalizadores del tipo de coordinación antes del descubrimiento de metaloceno o catalizadores de sitio único, que tiene metales activos tales como Ti(IV), Ti(III), Cr, Zr, V.

Los polímeros producidos en el procedimiento de la presente invención se pueden utilizar en una amplia diversidad de productos y aplicaciones de uso final. Preferiblemente, los polímeros incluyen homopolímeros y copolímeros de

etileno y otras alfa-olefinas. Más preferiblemente, se producen(co)polímeros bimodales, producidos en un solo reactor. Sin embargo, también se pueden obtener (co)polímeros unimodales o multimodales.

Las poliolefinas de la invención se pueden transformar en películas, artículos moldeados (incluyendo tuberías), láminas, alambre y revestimientos de cables. Las películas producidas pueden contener, además, aditivos tales como agentes de deslizamiento, antibloqueo, antioxidantes, pigmentos, cargas, agentes anti-vaho, estabilizantes UV, agentes antiestáticos, coadyuvantes de procesamiento de polímeros, neutralizadores, lubricantes, tensioactivos, pigmentos, colorantes y agentes nucleantes. Aditivos preferidos incluyen dióxido de silicio, sílice sintética, dióxido de titanio, polidimetilsiloxano, carbonato de calcio, estearatos metálicos, talco, sulfato de bario, tierra de diatomeas, cera, negro de carbono, aditivos retardadores de la llama, resinas de bajo peso molecular, resinas hidrocarbonadas, perlas de vidrio.

En los ejemplos, todos los materiales se manipularon en una atmósfera de nitrógeno utilizando técnicas de Schlenk o caja de guantes llena de nitrógeno. El nitrógeno y el isopentano fueron suministrados de una fuente vegetal y fueron secados a través de un lecho adicional de tamices moleculares, si es necesario. Todos los otros disolventes se secaron primero sobre tamices moleculares y, en caso necesario, amalgama de sodio/potasio. Los catalizadores se prepararon bajo control de temperatura en un baño de aceite de silicio con agitación. Se utilizaron la mayoría de los reactivos tal como se recibieron por parte del fabricante o proveedor. Se utilizaron materiales tales como se recibieron por el fabricante, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Preparación de Coadyuvante de Co-catalizador

Alquil-aluminio tal como TIBAL (1M, disolución en heptano), trietil-aluminio (TEAL) y trihexil-aluminio (TnHAl), y un agente antiestático en la relación tal como se describe en la Tabla 1 que figura a continuación se mezclaron para formar una disolución de color en los experimentos A-F.

TABLA 1: Preparaciones de Coadyuvante de Co-catalizador

Ej. n°	Alquil-Aluminio	Agente antiestático	Al/N
A	TIBAL (1M)	C18H37NH2	2
B	TIBAL (1M)	C18H37NH2	4
C	TIBAL (1M)	C18H37NH2	1
D	TMA (2 M)	C18H37NH2	2
E	TEAL (1M)	C18H37NH2	2
F	TnHal (1M)	C18H37NH2	2

C₁₈H₃₇NH₂

Preparación del Catalizador:

Catalizador de metalloceno soportado sobre sílice:

Para ilustrar la preparación de un catalizador de metalloceno soportado, 5 gramos de sílice ES70 fueron calcinados a 600°C, 20 mL de una mezcla de MAO (al 10% en tolueno) y una cantidad específica de metalloceno (Ia: (n-BuCp)₂ZrCl₂ o Ib: dicloruro de 2,2'-bis(2-indenil)bifenilzirconio) se mezclaron bajo una atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 100 mL equipado con una varilla de agitación. Después de agitar durante una hora a 50°C, los disolventes se separaron entonces en vacío.

Catalizador bimetálico soportado:

Catalizador de Ziegler-Natta

Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, un matraz de Schlenk se cargó con sílice (Davison 955, 30,00 g), previamente calcinada a 600°C durante 4 horas, y se añadió dibutil-magnesio (1M, hexano, 30 mmol) en isopentano (100 ml) a la sílice para formar una suspensión. La suspensión se mantuvo a 75°C durante 1 hora. Después, todos los disolventes se separaron en vacío. Se añadió al sólido anterior t-BuCl (66 mmol, relación molar Mg:Cl = 1:2,2) para formar una suspensión. El matraz se mantuvo a 75°C durante 1 hora. Finalmente, se añadió disolución de isopentano de TiCl₄ (5 mmol) y Ti(OEt)₄ (5 mmol) para formar una suspensión y la mezcla se mantuvo a 75°C durante 1 hora. Después, todos los disolventes se separaron en vacío.

Una mezcla de 4 mL de MAO (al 10% en tolueno) y una cantidad específica de metalloceno (dicloruro de 2,2'-bis(2-indenil) bifenilzirconio) a temperatura ambiente se añadió a 1 gramo de catalizador de Ziegler-Natta, preparado como antes, y soportado sobre sílice para proporcionar catalizador bimetálico IIa. Después, la mezcla se agitó durante 1 h a 50°C. Todos los disolventes se separaron a continuación por evacuación y el residuo se lavó tres veces con isopentano, seguido de secado en vacío.

Proceso de polimerización

Un catalizador soportado, tal como se preparó anteriormente, se utilizó para obtener homopolímero de etileno. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un autoclave agitado de dos litros, utilizando isopentano desoxigenado como disolvente. Se añadió hidrógeno para controlar el peso molecular, si se desea, y se añadió un coadyuvante de co-catalizador específico, tal como se preparó anteriormente y se describe en la tabla 1. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 88°C y 20 bares de presión total, en donde el gas etileno se suministró bajo demanda para mantener la presión total en 20 bares. Una vez completada la polimerización, el reactor se ventiló y se enfrió a temperatura ambiente para recuperar el polímero obtenido. Los detalles de cada polimerización y características de las resinas producidas se proporcionan en la Tabla 2 que figura a continuación.

TABLA 2: Polimerizaciones con el coadyuvante de co-catalizador

Polí. Nº	Cat. Nº	Cant. (mg)	Coadyuvante Co-cat./agente depurador (mmol)	H ₂ (bar)	tiempo (min.)	Rendimiento (g)	Índice de ensuciamiento *	Productividad (gPE /g-Cat.h)
C-1*	Ia	25	TIBAL (0.5)	0	60	48	1	1920
C-2*	Ia	20	TIBAL/Atmer 261	0	60	21	0	1050
M-1*	Ia	20	TIBAL (0.25)	0	60	30	1	1500
M-2*	Ia	20	TIBAL (1)	0	60	50	1	2500
M-3	Ia	20	C (1)	0	60	5	0	250
M-4	Ia	20	B (1)	0	60	90	0	4500
M-5	Ia	20	A (1)	0	60	112	0	5600
M-6	Ia	20	A (1)	0.1	60	50	0	2500
M-7	Ia	20	A (1)	0.3	60	25	0	1250
EP-1*	Ib	20	TIBAL (1)	0	60	70	1	3000
EP-2	Ib	20	A (1)	0	60	90	0	4500
BM-1*	IIa	20	TIBAL (1)	0	60	70	1	3000
BM-2	IIa	20	A (1)	0	60	104	0	6240

Índice de ensuciamiento: 0 = sin ensuciamiento; 1 = recubrimiento de capa delgado, pero se puede separar fácilmente; 2 = ensuciamiento denso y es difícil separar los recubrimientos.

* : ejemplos comparativos

Como se puede tomar de la Tabla 2, las ventajas del procedimiento de la invención son reducir o eliminar los efectos de envenenamiento tanto del agente antiestático como de los alquil-aluminio al tiempo que conservar las funciones del agente depurador de alquil-aluminio y las funciones antiestáticas de agente antiestático en el coadyuvante de co-catalizador.

Como se puede ver en la Tabla 2, los ejemplos C1, M1 y M2 son ejemplos comparativos, debido a que el catalizador se utilizó con triisobutil-aluminio en diferentes concentraciones como agente depurador solamente. Además, el ejemplo C2 es un ejemplo comparativo, debido a que el catalizador se utilizó con triisobutilaluminio y Atmer (amina etoxilada, disponible comercialmente de ICI Speciality Chemicals, Baltimore, Md.), los cuales se añadieron por separado en el reactor.

Si se añade el agente antiestático por separado, éste reducirá las propiedades electrostáticas. Sin embargo, actuará como un veneno para el catalizador de metalloceno, Tabla 2, comparación de los ejemplos C2 y M5.

5 Sin embargo, si el alquil-aluminio se utiliza solo en un procedimiento de polimerización, sin agente antiestático, funcionará como un cocatalizador/agente depurador. También atacará el catalizador activado. Sin embargo, utilizando el procedimiento de la invención, se evita que el alquil-aluminio ataque el catalizador, Tabla 2, ejemplos M2 y M5.

10 Como puede deducirse de la Tabla 2, la adición de solamente un alquil-aluminio como agente depurador en un reactor para la polimerización de olefinas, o la adición por separado de un alquil-aluminio y un agente antiestático, dará lugar a un índice de ensuciamiento inferior con actividades disminuidas. Sin embargo, la utilización de un producto de reacción de un alquil-aluminio y un agente antiestático que se produce antes de la introducción en el reactor de polimerización, este producto de reacción muestra un índice de ensuciamiento mejorado y una alta productividad.

Resultados similares se pueden obtener para los copolímeros de etileno y alfa-olefina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la polimerización de etileno, que comprende las etapas de:

(i) introducir al menos etileno, al menos un catalizador de polimerización y al menos un coadyuvante de co-catalizador y, opcionalmente, un agente depurador, en un reactor de polimerización, y

5 (ii) polimerizar el etileno,

10 en el que el coadyuvante de co-catalizador es un producto de reacción preparado por separado antes de la introducción en el reactor mediante la reacción de al menos un compuesto de alquil-aluminio y al menos un compuesto (A) de la fórmula $R_mXR'_n$, en donde R es un grupo hidrocarbonado ramificado, lineal o cíclico, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, R' es hidrógeno o cualquier grupo funcional con al menos un hidrógeno activo, X es N, y en donde n y m son cada uno al menos 1 y son tales que la fórmula no tiene carga neta,

en donde la relación del aluminio del compuesto de alquil-aluminio y X del compuesto (A) es de 1:2 a 10:1.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R es un grupo hidrocarbonado que tiene de 10 a 40 átomos de carbono.

15 3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que R' es un grupo funcional de la fórmula $-CH_2CH_2OH$.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el catalizador de polimerización es un sistema catalizador que contiene un catalizador de sitio único.

20 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el sistema catalizador es un sistema catalizador con contenido en metalloceno mezclado con un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el catalizador de polimerización está soportado sobre un soporte seleccionado de óxido inorgánico, cloruro de magnesio, arcilla, zeolita, soporte polimérico, grafito, o mezclas de los mismos.

25 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el soporte se selecciona del grupo que consiste en sílice, alúmina, magnesia, titania, zirconia, poliestireno, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), policarbonato, policetona, poli(alcohol vinílico), poli(metacrilato de metilo), celulosa, o mezclas de los mismos.

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador de polimerización es activado por al menos un co-catalizador que se selecciona del grupo que consiste en alquil-aluminios, aluminóxanos, boranos y/o boratos.

30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el co-catalizador es metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), perfluorofenilborano, perfluorofenilborato, derivados y/o mezclas de los mismos.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el procedimiento se lleva a cabo en fase gaseosa, fase en suspensión o fase de disolvente.

35 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la relación del metal del compuesto de alquil-aluminio y X del compuesto (A) es de 2:1 a 4:1.

12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el agente depurador se selecciona del grupo de triisobutilaluminio, trihexilaluminio, triisopropilaluminio, trietilaluminio y/o trimetilaluminio.

40 13. Uso de un coadyuvante de co-catalizador, que es un producto de reacción obtenido por reacción de al menos un compuesto de alquil-aluminio y al menos un compuesto (A) de la fórmula $R_mXR'_n$, en donde R es un grupo hidrocarbonado ramificado, lineal o cíclico, sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, R' es

hidrógeno o cualquier grupo funcional con al menos un hidrógeno activo, X es N, y n y m son cada uno al menos 1 y son tales que la fórmula no tiene carga neta, en un procedimiento para la polimerización de etileno.