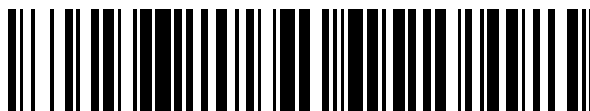


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 590**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/US2013/031190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13169359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13711562 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2847243**

54 Título: **Procedimiento de polimerización de poliolefina, polímero basado en etileno semicristalino fabricado a partir del mismo, y artículos fabricados a partir del polímero**

30 Prioridad:

**09.05.2012 US 201261644953 P**

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

**21.12.2018**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**SLUIJTS, LUDOVICUS, JC;  
VAN PUTTEN, ARMANDA y  
MUNRO, IAN M.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 694 590 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 de polimerización de poliolefina, polímero basado en etileno semicristalino fabricado a partir del mismo, y artículos fabricados a partir del polímero

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización de poliolefina, polímero basado en etileno semicristalino fabricado a partir del mismo, y artículos fabricados a partir del polímero.

**Antecedentes de la invención**

10 Los polímeros catalizados con metalloceno se han comercializado durante varios años y se utilizan en muchas aplicaciones de uso final, tal como embalaje, higiene personal, automoción, suelos, adhesivos, fibras, artículos no tejidos, películas, láminas y telas.

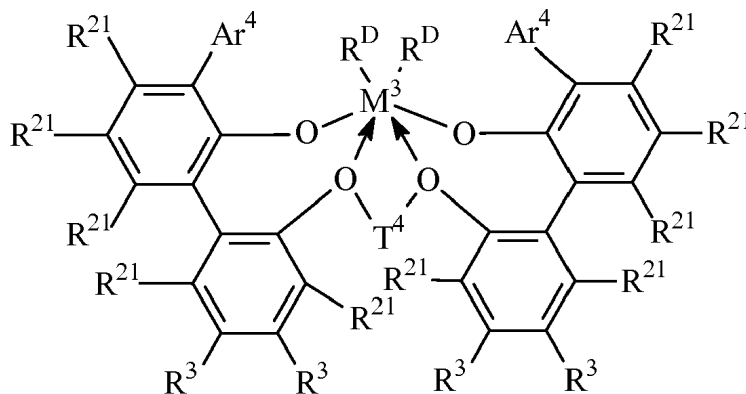
15 Los procedimientos de polimerización que utilizan catalizadores de metalloceno, que incluyen catalizadores de geometría restringida (CGC, en inglés constrained geometry catalysts), para fabricar elastómeros de poliolefinas (POE, en inglés polyolefin elastomers) y/o plastómeros de poliolefinas (POP, en inglés polyolefin plastomers) bajo condiciones de reacción que dan una alta eficiencia del catalizador se vuelven frecuentemente inestables. El metilalumoxano modificado (MMAO3A, en inglés modified methylalumoxane), un agente eliminador de impurezas, se agrega normalmente en una proporción fija al catalizador CGC, y por lo tanto, solo se agrega una cantidad muy pequeña de MMAO3A bajo condiciones de alta eficiencia, es decir, bajo nivel de catalizador. Por lo tanto, cualquier variación en los niveles de impurezas en la alimentación durante el procedimiento de polimerización puede provocar una pérdida de reacción.

20 Sería deseable que los procedimientos de polimerización de POE y POP presenten estabilidad y/o eficiencia por encima de un intervalo de impurezas de la alimentación.

**Compendio de la invención**

La presente invención es un procedimiento de polimerización de poliolefina, un polímero basado en etileno semicristalino fabricado a partir del mismo, y artículos fabricados a partir del polímero.

25 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de polimerización que comprende: (A) polimerizar etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un catalizador para formar un polímero basado en etileno semicristalino en al menos un reactor; comprendiendo el catalizador un catalizador organometálico formando así una composición polimérica basada en etileno en el al menos un reactor, en donde el catalizador es un complejo metálico de un ariloxieter polivalente correspondiente a la fórmula:



30 donde  $M^3$  es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;  $Ar^4$  es independientemente en cada caso un grupo arilo  $C_{9-20}$  sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y derivados halo-, trihidrocarbilsilil- y halohidrocarbilsilil-sustituidos de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;  $T^4$  es independientemente en cada caso un grupo cicloalquileno, cicloalquenileno o alquileno  $C_{2-20}$ , o un derivado inerte sustituido del mismo;  $R^{21}$  es independientemente en cada caso un grupo hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;  $R^3$  es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos  $R^3$  en el mismo anillo de arileno juntos o un grupo  $R^3$  y un grupo  $R^{21}$  en el mismo o en diferente anillo de arileno forman juntos un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos de arileno diferentes entre sí; y  $R^D$  es independientemente en cada caso halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos  $R^D$  juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbodiilo, dieno o

poli(hidrocarbilo)silileno; en donde la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de 5 a 20 mmol/m<sup>3</sup> de trietilaluminio; y en donde la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de una o ambas de las siguientes condiciones: (i) relación molar de trietilaluminio al catalizador desde mayor que 0:1 a 65:1; y (ii) relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado desde 0,1:1 a 5:1.

## 5 Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; se entiende, sin embargo, que esta invención no está limitada a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

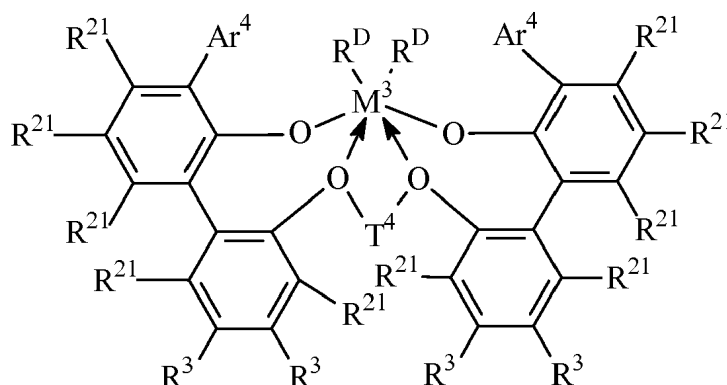
Fig.1 es un gráfico que ilustra la inestabilidad del reactor de polimerización en presencia solamente de MMAO; y

Fig.2 es un gráfico que ilustra la estabilidad del reactor de polimerización en presencia de MMAO en combinación con 10 mmol/m<sup>3</sup> de TEA.

## Descripción detallada de la invención

La presente invención es un procedimiento de polimerización de poliolefina, un polímero basado en etileno semicristalino fabricado a partir del mismo, y artículos fabricados a partir del polímero.

El procedimiento de polimerización según la presente invención comprende: (A) polimerizar etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un catalizador para formar un polímero basado en etileno semicristalino en al menos un reactor; comprendiendo el catalizador un catalizador organometálico formando así una composición polimérica basada en etileno en el al menos un reactor, en donde el catalizador es un complejo metálico de un ariloxieter polivalente correspondiente a la fórmula:



donde M<sup>3</sup> es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr; Ar<sup>4</sup> es independientemente en cada caso un grupo arilo C<sub>9-20</sub> sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y derivados halo-, trihidrocarbilsilil- y halohidrocarbilo-sustituidos de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido; T<sup>4</sup> es independientemente en cada caso un grupo cicloalquileo, cicloalquilenilo o alquileo C<sub>2-20</sub>, o un derivado sustituido de forma inerte del mismo; R<sup>21</sup> es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o grupo di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; R<sup>3</sup> es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos R<sup>3</sup> juntos en el mismo anillo arileno o un grupo R<sup>3</sup> y un grupo R<sup>21</sup> en el mismo o en diferente anillo arileno forman juntos un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos de arileno diferentes entre sí; y R<sup>D</sup> es independientemente en cada caso halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos R<sup>D</sup> juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbodiilo, dieno o poli(hidrocarbilo)silileno; en donde la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de 5 a 20 mmol/m<sup>3</sup> de trietilaluminio; y en donde la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de una o ambas de las siguientes condiciones: (i) relación molar trietilaluminio al catalizador de mayor que 0:1 a 65:1; y (ii) relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado desde 0,1:1 a 5:1.

Dichos complejos metálicos de ariloxieter polivalentes y sus síntesis se describen en los documentos WO 2007/136496 o WO 2007/136497, que utilizan los procedimientos de síntesis descritos en la Patente de EE.UU. A-2004/0010103. Entre los complejos metálicos de ariloxieter polivalente preferidos están aquellos descritos como ejemplo 1 en el documento WO 2007/136496 y como ejemplo A10 en el documento WO 2007/136497. También se describen en los documentos WO 2007/136496 o WO 2007/136497 cocatalizadores y condiciones de polimerización adecuadas para el uso de los complejos metálicos de ariloxieter polivalente preferidos.

Como se emplea en la presente invención, el metilalumoxano modificado y el trietilaluminio se utilizan únicamente como agentes eliminadores de impurezas.

En ciertas realizaciones del procedimiento de la invención se puede utilizar un procedimiento de polimerización en fase de solución. Normalmente, dicho procedimiento se produce en un reactor bien mezclado tal como un reactor de bucle o un reactor de esfera a temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 300°C, preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 200°C, y a presiones de aproximadamente 206,84 (30psi) a aproximadamente 6.89x10<sup>3</sup> Kpa (1000psi), preferiblemente de aproximadamente 206,84 (30psi) a aproximadamente 5,17x10<sup>3</sup> Kpa (750psi). El tiempo de residencia en dicho procedimiento es normalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 minutos. Se alimentan continuamente al reactor etileno, disolvente, catalizador y uno o más comonómeros. Disolventes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. Luego se elimina la mezcla resultante de polímero basado en etileno y de disolvente del reactor y se aísla el polímero. El disolvente se recupera normalmente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador líquido-vapor, y se recircula de nuevo en el sistema de polimerización. En otras realizaciones más del procedimiento de la invención, el procedimiento puede continuar en cualquier sistema de reactor adecuado, tal como un sistema de polimerización en suspensión.

Todos los valores individuales y los subintervalos desde 5 a 20 mmol/m<sup>3</sup> de trietilaluminio están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de trietilaluminio presente en el paso (A) puede ser de un límite inferior de 5, 8, 11, 14, 17 o 19 mmol/m<sup>3</sup> hasta un límite superior de 6, 9, 12, 15, 18 o 20 mmol/m<sup>3</sup>. Por ejemplo, la cantidad de trietilaluminio presente en la etapa (A) puede estar en el intervalo desde 5 a 20 mmol/m<sup>3</sup>, o alternativamente, la cantidad de trietilaluminio presente en la etapa (A) puede estar en el intervalo desde 10 a 20 mmol/m<sup>3</sup>, o alternativamente, la cantidad de trietilaluminio presente en el paso (A) puede estar en el intervalo desde 5 a 10 mmol/m<sup>3</sup>, o alternativamente, la cantidad de trietilaluminio presente en el paso (A) puede estar en el intervalo desde 8 a 18 mmol/m<sup>3</sup>, o alternativamente, la cantidad de trietilaluminio presente en la etapa (A) puede estar en el intervalo desde 9 a 14 mmol/m<sup>3</sup>.

En aquellas realizaciones en las que la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de una relación molar de trietilaluminio al catalizador desde mayor que 0:1 a 65:1, todos los valores individuales y los subintervalos desde 0:1 a 65:1 de relación molar de trietilaluminio al catalizador están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la relación molar de trietilaluminio al catalizador puede ser de un límite inferior de 0,1:1, 10:1, 20:1, 30:1, 40:1, 50:1 o 60:1 hasta un límite superior de 5:1, 15:1, 25:1, 35:1, 45:1, 55:1 o 65:1. Por ejemplo, la relación molar de trietilaluminio al catalizador puede estar en el intervalo desde 0,1:1 a 65:1, o alternativamente, la relación molar de trietilaluminio al catalizador puede estar en el intervalo desde 10:1 a 50:1, o alternativamente, la relación molar de trietilaluminio al catalizador puede estar en el intervalo desde 0,05:1 a 25:1, o alternativamente, la relación molar de trietilaluminio al catalizador puede estar en el intervalo desde 40:1 a 65:1, o alternativamente, la relación molar de trietilaluminio al catalizador puede estar en el intervalo desde 1:1 a 30:1.

En aquellas realizaciones en las que la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de una relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado desde 0,1:1 a 5:1, todos los valores individuales y los subintervalos desde 0,1:1 a 5:1 de relación molar de trietilaluminio a modificado metilalumoxano están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado puede ser de un límite inferior de 0,1:1, 0,5:1, 1,1:1, 2:1, 3,2:1, 4,5:1 o 4,9:1 hasta un límite superior de 0,2:1, 0,8:1, 1,5:1, 2,2:1, 3,5:1, 4,7:1 o 5:1. Por ejemplo, la relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado puede estar en el intervalo desde 3,2:1 a 5:1, o alternativamente, la relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado puede estar en el intervalo desde 0,1:1 a 2,8:1.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el catalizador muestra una eficiencia del catalizador desde 300 a 15.000kg de polímero/g de catalizador de metal activo.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado es desde 1:1 a 2:1.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, en donde la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un ariloxiéter polivalente es de 0,1 a 10. Todos los valores individuales y los subintervalos desde 0,1 a 10 están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un ariloxiéter polivalente puede ser de un límite inferior de 0,1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 hasta un límite superior de 0,5, 1,2, 2,3, 3,4, 4,5, 5,6, 6,7, 7,8, 8,9 o 10. Por ejemplo, la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un ariloxiéter polivalente puede estar en el intervalo desde 0,1 a 10, o alternativamente, la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un ariloxiéter polivalente puede estar en el intervalo desde 1,5 a 5, o alternativamente, la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un

ariloxiéter polivalente puede estar en el intervalo desde 5 a 10, o alternativamente, la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un ariloxiéter polivalente puede estar en el intervalo de 3,5 a 7,5, o alternativamente, la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un ariloxiéter polivalente puede estar en el intervalo de 0,1 a 3,9.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el procedimiento de polimerización utiliza un primer reactor de polimerización y un segundo reactor de polimerización, en donde la etapa (A) se lleva a cabo en el segundo reactor de polimerización en presencia de etileno recién suministrado; y comprende además (B) polimerizar etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un segundo catalizador para formar un polímero basado en etileno semicristalino en el primer reactor de polimerización. El segundo catalizador se puede seleccionar de cualquier catalizador de polimerización de etileno conocido, que incluye por ejemplo, catalizadores de sitio único, catalizadores de Ziegler-Natta y combinaciones de los mismos.

En otra realización alternativa, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en un solo reactor de polimerización.

Los polímeros catalizados con metalloceno conocidos incluyen tanto (a) los polímeros de etileno sustancialmente lineal, con ramificación homogénea ("SLEP") que se preparan utilizando catalizadores de geometría con restricciones ("Catalizador CGC"), tal como se describe en la Patente de EE.UU. 5,272,236 y la Patente de EE.UU. 5,278,272, y el documento WO93/08221, así como los polímeros de etileno lineales homogéneos ("LEP") que se preparan utilizando otros metallocenos (denominados "catalizadores bis-CP"). Diversas calidades de SLEP, que tienen una diversidad de densidades e índices de fusión, están disponibles en el mercado en The Dow Chemical Company como elastómeros de poliolefina ENGAGE™ o plastómeros AFFINITY™. Diversas calidades de LEP están disponibles en el mercado en ExxonMobil Chemical Company como polímeros EXACT™ o EXCEED™.

Una técnica para preparar tal aluminóxano modificado (también conocido como alumóxano) se describe en la Patente de EE.UU. No. 5,041,584 (Crapo et al.) Los aluminóxanos pueden prepararse también como se describe en las Patentes de EE.UU. Nos. 5,542,199 (Lai et al.); 4,544,762 (Kaminsky et al.); 5,015,749 (Schmidt et al.); y 5,041,585 (Deavenport et al.).

En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un polímero basado en etileno semicristalino producido por un procedimiento de polimerización según una cualquiera de las realizaciones precedentes. Los ejemplos comerciales de plastómeros o elastómeros basados en etileno semicristalinos catalizados por CGC incluyen plastómeros de poliolefinas AFFINITY™ y elastómeros de poliolefinas ENGAGE™, ambos disponibles de The Dow Chemical Company.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un artículo que comprende el polímero basado en etileno semicristalino de según una cualquiera de las realizaciones precedentes.

### 35 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

El Ejemplo Inventivo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 fueron un procedimiento de polimerización para fabricar un copolímero de etileno-octeno de acuerdo con las condiciones del reactor que se muestran a continuación. En el Ejemplo Comparativo 1, solo se agregó MMAO sin TEA. En el Ejemplo Inventivo 1, se agregaron ambos, TEA y MMAO, al procedimiento de polimerización con TEA presente a un nivel de 10 mmol/m<sup>3</sup> en el reactor.

Condiciones del reactor

Temperatura media: 155°C

Concentración media de etileno: 14,5 kg/m<sup>3</sup>

Concentración media de octeno: 145 kg/m<sup>3</sup>

45 Concentración media de polímero: 21,6% en peso

Relación molar de cocatalizador a catalizador (B/Zr) 1,8:1

Relación molar de Al (MMAO) a catalizador (Al/Zr) entre 15:1 y 25:1

El polímero resultante tiene las siguientes propiedades:

Densidad=870kg/m<sup>3</sup>

50 Índice de fusión=0,5dg/min (controlado agregando hidrógeno como terminador de cadena)

Rendimiento típico del polímero

Expresado en cantidad de polímero por cantidad de catalizador de metal activo (en este caso Zr) para este producto y estas condiciones está entre 4,0 y 12 t/g (normalmente 9 t/g).

5 La Fig. 1 muestra la estabilidad del reactor, expresada como concentración de etileno medida, para el Ejemplo Comparativo 1. La Fig. 2 muestra la estabilidad del reactor, expresada como concentración de etileno medida, para el Ejemplo Inventivo 1.

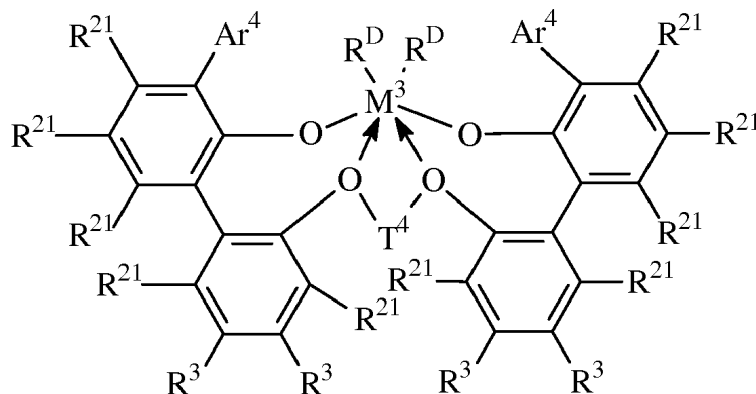
La presente invención se puede llevar a cabo de otras formas sin alejarse del espíritu y los atributos esenciales de la misma, y, por consiguiente, se debe hacer referencia a las reivindicaciones adjuntas, en lugar de a la memoria precedente, como la que indica el alcance de la invención.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización que comprende:

polimerizar etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un catalizador para formar un polímero basado en etileno semicristalino en al menos un reactor; comprendiendo el catalizador un catalizador organometálico formando así una composición polimérica basada en etileno en el al menos un reactor, en donde el catalizador es un complejo metálico de un ariloxieter polivalente correspondiente a la fórmula:



Donde  $M^3$  es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

$Ar^4$  es independientemente en cada caso un grupo arilo  $C_{9-20}$  sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y derivados halo-, trihidrocarbilsilil- y halohidrocarbilsilil-sustituidos de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

$T^4$  es independientemente en cada caso un grupo cicloalquilenilo, cicloalquenilenilo o alquilenilo  $C_{2-20}$ , o un derivado inertemente sustituido del mismo;

$R^{21}$  es independientemente en cada caso un grupo hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;

$R^3$  es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos  $R^3$  en el mismo anillo de arileno juntos o un grupo  $R^3$  y un grupo  $R^{21}$  en el mismo o en diferente anillo de arileno forman juntos un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos de arileno diferentes entre sí; y

$R^D$  es independientemente en cada caso halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos  $R^D$  juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbodiilo, dieno o poli(hidrocarbilsilil)eno;

en donde la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de trietilaluminio desde 5 a 20 mmol/m<sup>3</sup>; y

en donde la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de ambas de las siguientes condiciones:

(i) relación molar de trietilaluminio al catalizador desde mayor que 0:1 a 65:1; y

(ii) relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano modificado desde 0,1:1 a 5:1.

2. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 1, en donde la relación molar de trietilaluminio a metilalumoxano es desde 1:1 a 2:1.

3. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 1, en donde la etapa (A) se lleva a cabo en presencia de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina y en donde la relación molar de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina a complejo metálico de un ariloxieter polivalente es de 0,1 a 10.

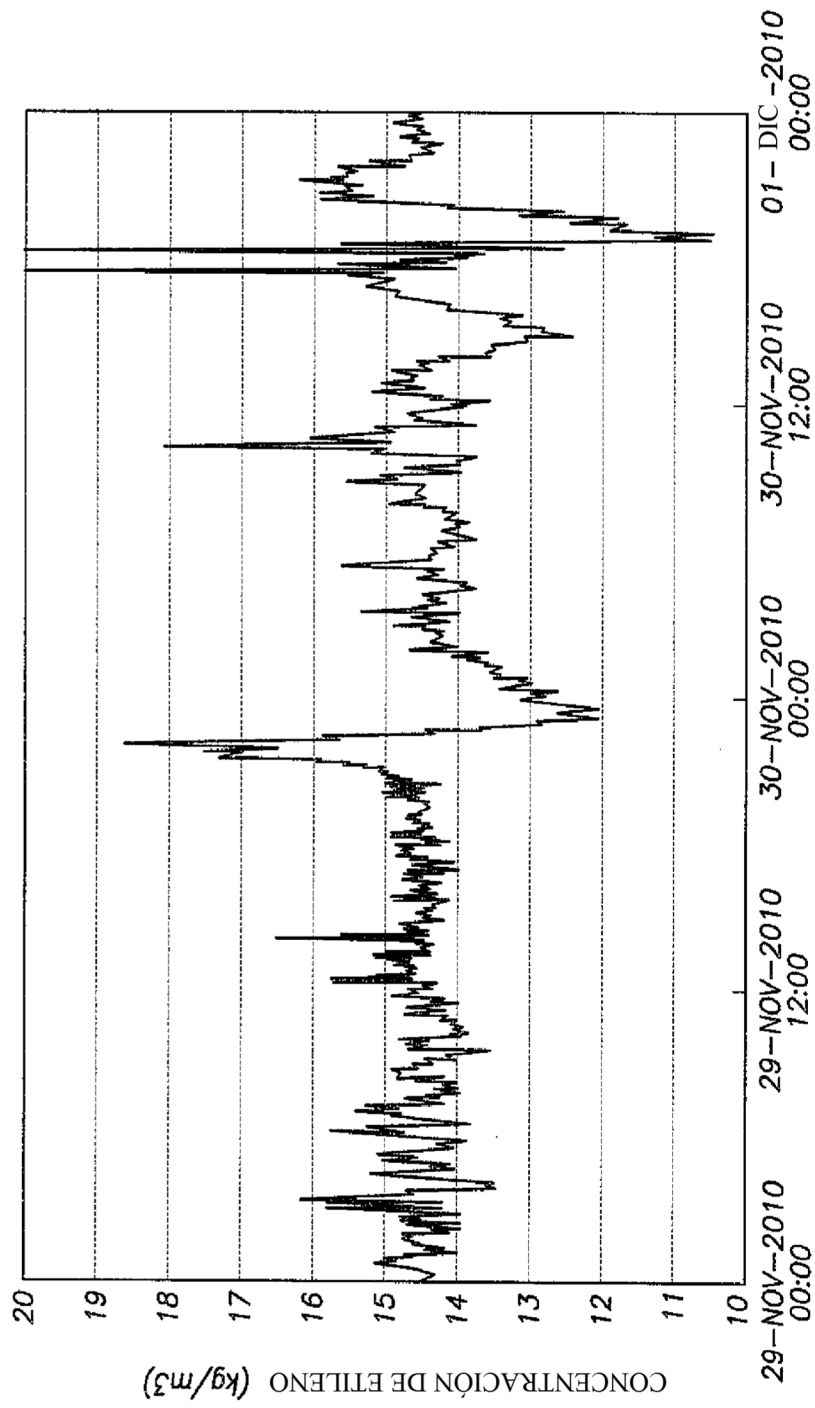
4. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa (A) se lleva a cabo en un reactor de polimerización.

5. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento de polimerización utiliza un primer reactor de polimerización y un segundo reactor de polimerización, en donde la etapa (A) se lleva a cabo en el segundo reactor de polimerización en presencia de etileno recién

suministrado; y comprende además (B) polimerizar etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un segundo catalizador para formar un polímero basado en etileno semicristalino en el primer reactor de polimerización.

- 5 6. Un polímero basado en etileno semicristalino producido por el procedimiento de polimerización según una cualquiera de las realizaciones precedentes.
7. Un artículo de fabricación que comprende el polímero basado en etileno semicristalino de la reivindicación 6.





FECHA

**FIG.1**

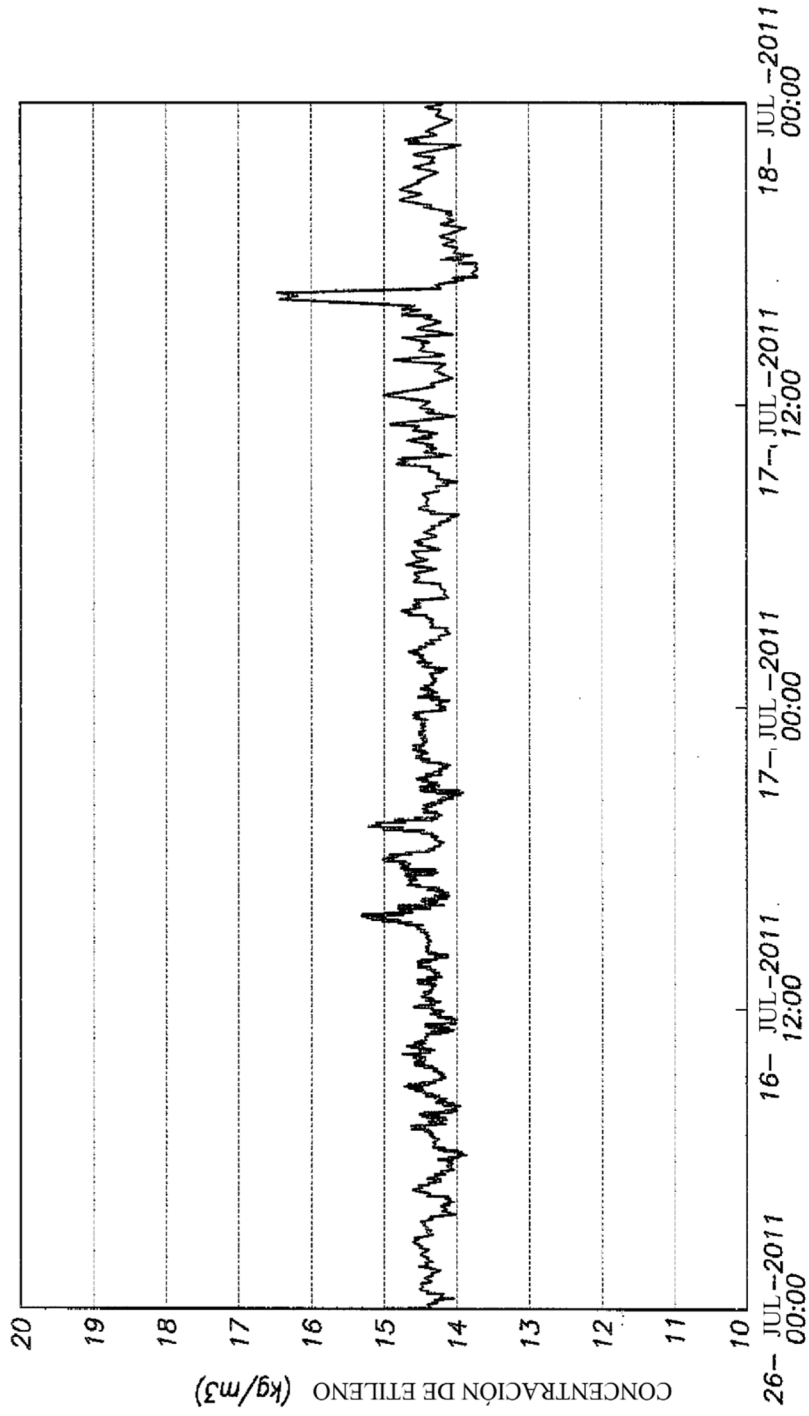


FIG.2