

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 917**

51 Int. Cl.:

C07C 2/46 (2006.01)

C07C 13/277 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2007 E 07107211 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **14.05.2014 EP 1860086**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ciclododecatrieno**

30 Prioridad:

10.05.2006 DE 102006022014

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

10.09.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HERWIG, JÜRGEN;
BRÜGGING, WILHELM;
ROOS, MARTIN y
WILCZOK, NORBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 492 917 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ciclododecatrieno

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo y discontinuo para la preparación de trímeros de butadieno cíclicos, es decir, ciclododecatrieno-(1,5,9) (CDT) utilizando un sistema de catalizador que contiene níquel y/o titanio. Además de ello, la presente invención comprende el procedimiento precedentemente mencionado, en el que a partir de la mezcla de reacción se puede aislar, adicionalmente, ciclooctadieno (COD) y/o vinilciclohexeno (VCH), utilizándose en este caso preferiblemente un sistema de catalizador con contenido en níquel. La presente invención comprende, además, mezclas de sustancias con una relación determinada de CDT a hidrocarburos C_{16} , C_{20} , C_{24} , así como polímeros con pesos moleculares de hasta 5000. Además, están incluidas mezclas de sustancias con un componente principal CDT y una porción muy baja de clorociclododecatrieno (Cl-CDT). Las citadas mezclas de sustancias se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención.
- 10
- 15 Un gran número de patentes y publicaciones se ocupan de procedimientos o bien de ensayos para la preparación de dímeros y trímeros cíclicos de dienos conjugados, en particular butadieno.

La formación de ciclododecatrieno en presencia de un catalizador de titanio se describió, por ejemplo, en el documento JP-A-2003064011. En este caso, la reacción se llevó a cabo utilizando un sistema de catalizador a base de tetracloruro de titanio, 4,4'-diclorobenzofenona, dimetilsulfóxido y sesquicloruro de dietilaluminio a una temperatura de 40°C. Después de finalizada la reacción, la mezcla se combinó con MeONa/MeOH y se lavó con citrato trisódico acuoso con el fin de separar de la mezcla de reacción orgánica el titanio y aluminio. En el documento JP-A-02083339 se describe un procedimiento similar, asimismo con el empleo de DMSO. La presencia del DMSO de alto punto de ebullición como aditivo es desventajosa para un proceso industrial, ya que se tiene que eliminar de nuevo de la mezcla de reacción.

20

25

El documento FR-A-1393071 describe la formación de CDT con titanio y aluminio como sistema de catalizador. Como catalizador de titanio se utilizó $Ti(OR)_4$, siendo R un radical alquilo C_3 - C_4 alifático, en calidad de catalizador de aluminio se utilizó AlR'_2X_2 o AlR'_2X , en donde R' es un radical alquilo C_1 - C_{18} de cadena lineal o ramificado o un cicloalquilo C_1 - C_6 o un radical aralquilo C_1 - C_{10} , y X es igual a Cl o Br. La reacción descrita en el documento FR1393071 requiere de tiempos de reacción muy prolongados de 18 h y, por lo tanto, no es adecuado para aplicaciones industriales. Además, en el documento de patente francés no se indican rendimientos.

30

En el documento US 3.499.049 se describe un método para la aceleración de la trimerización catalítica de butadieno mediante la adición de agua a la mezcla de reacción. Este procedimiento presenta el inconveniente de que la cantidad de productos secundarios indeseados es demasiado elevada. En particular, en el caso de un funcionamiento continuo, los rendimientos en CDT de 83% o bien 62% alcanzados en el documento US 3.499.049 no son suficientes para una aplicación industrial.

35

En el documento GB 928.812 se describe asimismo un procedimiento para la preparación de ciclododecatrieno utilizando catalizadores especiales que contienen un doble enlace semipolar en la molécula. En este caso, los mejores resultados se consiguen con DMSO, lo cual, como ya se ha expuesto anteriormente, conduce a desventajas en el caso del tratamiento de la mezcla de reacción.

40

El documento DE 1140569 da a conocer la formación de dímeros y trímeros de 1,3-diolefinas mediante sistemas de catalizador de níquel o cobalto. Los sistemas de catalizador contienen, además, compuestos organometálicos, así como compuestos con propiedades donantes de electrones. El procedimiento conforme al documento DE 11 40 569 requiere el empleo de disolventes absolutos, lo cual está ligado a una considerable complejidad técnica y, por consiguiente, a desventajas económicas.

45

En el caso de la trimerización a gran escala de butadieno para formar ciclododecatrieno (CDT) se utilizan catalizadores homogéneos, llevándose a cabo la reacción en un proceso continuo en una o varias calderas agitadas. En este caso, se retiran continuamente de la mezcla de reacción partes de la mezcla de reacción. Durante el tratamiento, se recupera material de partida que no ha reaccionado y se aporta de nuevo al circuito junto con butadieno de reciente aportación. Partes del catalizador se retiran asimismo de la mezcla de reacción durante la extracción. Con ello disminuye la concentración del catalizador en la mezcla de reacción y debe ser reemplazado por catalizador de nueva aportación con el fin de mantener constante la concentración de catalizador.

50

55

Antes del tratamiento del material retirado del reactor, el catalizador retirado debe ser destruido. Para ello se emplea una pluralidad de disolventes polares. Junto a agua, Ube Industries utiliza, p. ej., disoluciones de hidróxido de amonio (documentos JP-A-05-070377, JP 06-25438). Asimismo, pueden emplearse diferentes alcoholes (documentos JP-A-07-625439, JP 07-625396). Particularmente, pasan a emplearse metanol (documento JP-A-07-442496) y metanol/HCl (documento DE-A-19 42 729).

La descomposición del catalizador también puede llevarse a cabo por medio de acetona (documento JP-A-04-301345) o por medio de una suspensión de óxido de calcio en agua (documento NL-A-6 603 264). Ube Industries informó, además, que el rendimiento en CDT disminuye cuando se utiliza agua para la descomposición del catalizador.

Partiendo del estado conocido de la técnica precedentemente mencionado, era por lo tanto misión de la presente invención habilitar un procedimiento para la preparación de ciclododecatrieno (CDT) con elevados rendimientos y una pequeña cantidad de productos secundarios polímeros. Otra misión consistía en habilitar un procedimiento en el que fuese baja la cantidad de dímeros C₈. Otra misión consistía finalmente en habilitar un procedimiento que permitiera, en particular en el caso de sistemas catalizados con níquel, aislar junto a elevadas cantidades de CDT también ciclooctadieno.

Estos y otros problemas no explícitamente mencionados, así como su solución, resultan de la siguiente descripción así como de los ejemplos y reivindicaciones.

Sorprendentemente se encontró ahora que complejos de metales de transición del níquel y/o titanio pueden trimerizar butadieno con una elevada selectividad para dar CDT. Con el fin de poder alcanzar esta elevada selectividad, es necesario utilizar un compuesto que contenga un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico y un sistema disolvente adecuado. Además, se encontró que la temperatura de reacción, en el caso de sistemas catalizados con níquel, debería encontrarse por debajo de 140°C y, en el caso de sistemas catalizados con titanio, por debajo de 80°C.

Por lo tanto, objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de CDT a partir de butadieno en presencia de un sistema de catalizador, el cual se define por las reivindicaciones 1 a 15 y se especifica con mayor detalle mediante la siguiente descripción. Objeto de la presente invención es, en particular, un procedimiento continuo y/o discontinuo para la preparación de ciclododecatrieno mediante reacción de butadieno en presencia de un disolvente, de al menos un sistema de catalizador que contiene níquel y/o titanio, así como de al menos un compuesto organometálico para formar un ciclododecatrieno bruto, caracterizado por que

- al sistema de catalizador se añade un compuesto que contiene al menos un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos,
- el disolvente contiene, antes de la adición del componente catalizador, 10 - 1000 ppm de un componente polar de la fórmula general HO-R, en donde R se elige del grupo que se compone de alquilo C₁-C₁₈ ramificado y no ramificado, cicloalquilo C₁-C₁₈, arilo C₁-C₁₈, aralquilo C₁-C₁₈ y H, y
- por que la temperatura de reacción, en el caso de un sistema de catalizador con contenido en níquel, es menor que o igual a 140°C, y en el caso de un sistema de catalizador con contenido en titanio, es menor que o igual a 80°C.

Asimismo objeto de la presente invención es un procedimiento en el que, junto a CDT, también puede aislarse COD y/o VCH a partir de la mezcla de reacción.

Son además objeto de la invención mezclas de sustancias que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención, caracterizadas por que la relación de ciclododecatrieno a oligómeros superiores, p. ej. hidrocarburos C₁₆, C₂₀, C₂₄ – determinada mediante cromatografía de gases (columna DB1) – y/o polímeros con pesos moleculares de hasta 5000, es mayor que o igual a 10 : 1, preferiblemente mayor que 15 : 1, de manera particularmente preferida mayor que 20 a 1. Se prefiere, además, la relación de ciclododecatrieno a oligómeros superiores menor que 60 : 1 y de manera particularmente preferida menor que 50 : 1.

Asimismo objeto de la presente invención son mezclas de sustancias, caracterizadas por que la cantidad de clorociclododecatrieno en el ciclododecatrieno bruto y/o en el ciclododecatrieno purificado asciende a como máximo 100 ppm, preferiblemente a 0,01 – 80 ppm, de manera particularmente preferida a 0,1 hasta 70 ppm, de manera muy particularmente preferida a 1 hasta 50 y a 1 hasta 30 ppm.

Estas mezclas de sustancias de acuerdo con la invención pueden contener, en el caso del níquel como catalizador, preferiblemente trans,trans,trans-CDT, y en el caso de titanio como catalizador, preferiblemente cis,trans,trans-CDT.

Tal como se confirmará en lo que sigue, el procedimiento de acuerdo con la invención hace posible la preparación de trímeros del butadieno, en particular ciclododecatrieno-(1,5,9) (CDT) con una elevada selectividad y elevados rendimientos, requiriéndose tiempos de reacción muy cortos. Además, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pudo reducirse la cantidad de productos secundarios polímeros. Así, el procedimiento de acuerdo con la invención conduce a mezclas de productos, en las que está optimizada la relación de CDT a oligómeros superiores y/o a polímeros. Finalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para preparar mezclas de CDT bruto o bien CDT purificado, con una proporción de CI-CDT menor que 100 ppm.

Sin estar ligados a una determinada teoría, estos efectos sorprendentes y ventajosos se pueden explicar por una cooperación sinérgica del compuesto que contiene un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico, de los catalizadores y del componente bruto. En particular, mediante la adición de un compuesto que contiene un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico se forman claramente menos productos secundarios polímeros así como CI-CDT, siendo al mismo tiempo muy elevado el rendimiento espacio-tiempo y la selectividad de la reacción.

Materiales de partida para los sistemas de catalizador del procedimiento de acuerdo con la invención son preferiblemente compuestos de níquel(II) y/o titanio(IV) adquiribles en el comercio. De manera particularmente preferida TiX_4 , con $X = F, Cl, Br, I$, o mezclas de los mismos. Muy particularmente preferidos son acetilacetato de níquel y tetracloruro de titanio.

La reacción se lleva a cabo a concentraciones del catalizador de 0,01 a 40 mmol/l, preferiblemente de 0,05 a 10 mmol/l basado en el níquel o bien titanio.

Los compuestos organometálicos contienen al menos un elemento del 1º a 3º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos, preferiblemente aluminio. Particularmente preferidos son etoxidietilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio.

La relación de compuesto organometálico a catalizador con contenido en níquel se elige de modo que la relación molar de níquel a compuesto organometálico sea de 1 : 3 a 1 : 10, preferiblemente de 1 : 3 a 1 : 6. La temperatura de la reacción es menor que o igual a 140°C, preferiblemente de 60 a 140°C, de manera particularmente preferida 60 – 120°C.

En el caso de reacciones catalizadas con titanio, la relación molar de titanio compuesto organometálico es de 1 : 10 a 1 : 60, preferiblemente de 1 : 10 a 1 : 40. La temperatura de la reacción es menor que o igual a 80°C, preferiblemente de 20 a 80°C, de manera particularmente preferida 30 – 75°C, y de manera muy particularmente preferida de 30 a 70°C.

Los compuestos que contienen al menos un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos, que son parte del sistema catalítico, contienen preferiblemente uno o varios átomos de nitrógeno o fósforo. Particularmente preferidos son amoníaco, aminas, piridinas y piridonas. Muy particularmente preferidos son amoníaco, así como aminas primarias y secundarias tales como, p. ej., alquil- y dialquil C_1 a C_8 -aminas. Los compuestos que contienen al menos un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos pueden añadirse como sustancia pura o en forma de disoluciones orgánicas o acuosas. La concentración del elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos asciende preferiblemente a 10 – 200 ppm, de manera particularmente preferida a 10 – 100 ppm, de manera muy particularmente preferida a 10 – 90 ppm y, en particular, a 30 – 90 ppm.

Los disolventes utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden disolventes saturados e insaturados, disolventes apolares apróticos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como mezclas de los mismos. Ejemplos no limitantes de ellos son tolueno, benceno, xileno, hexanos, octanos, vinilciclohexeno, ciclohexanos, ciclooctanos, ciclooctadienos, ciclododecanos, ciclododecatrieno y mezclas de los mismos. El disolvente tiene preferiblemente una concentración de 1 a 99, de manera particularmente preferida de 5 a 95 por ciento en peso en la mezcla al final de la reacción o durante la reacción, cuando la reacción se lleva a cabo de

forma continua. El disolvente debe contener una pequeña cantidad de un componente polar de la fórmula general HO-R, eligiéndose R del grupo que se compone de alquilo C₁-C₁₈ ramificado y no ramificado, cicloalquilo C₁-C₁₈, arilo C₁-C₁₈, aralquilo C₁-C₁₈ y H, pudiendo estar reemplazados los átomos de carbono de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo por un heteroátomo, en particular O, N o S, o bien pudiendo portar los átomos de carbono grupos hidroxilo, grupos amino y/o átomos de halógeno. De manera particularmente preferida, R se elige del grupo que se compone de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc.-butilo y H. Preferiblemente, en el disolvente están contenidas 10 a 500 ppm y 15 a 250 ppm del componente polar.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede hacerse funcionar en intervalos de presiones de 1 – 20 bar, preferiblemente de 1 a 10 bar. La presión de trabajo puede ajustarse mediante la temperatura de reacción y/o la compresión de gases inertes, preferiblemente nitrógeno.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede hacerse funcionar de forma continua o discontinua, teniendo lugar la adición de los componentes individuales preferiblemente en la siguiente secuencia:

- primeramente el disolvente, incluidos componentes polares, después al menos un compuesto organometálico, después al menos un compuesto con contenido en titanio y/o níquel, después al menos un compuesto que contiene un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos, y después butadieno.
- primero el disolvente, incluidos componentes polares, después al menos un compuesto con contenido en titanio y/o níquel, después al menos un compuesto organometálico, después al menos un compuesto que contiene un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico, y después butadieno.
- primero el disolvente, incluidos componentes polares, después al menos un compuesto que contiene un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico, después al menos un compuesto con contenido en titanio y/o níquel, después al menos un compuesto organometálico, y después butadieno.

La adición de los componentes individuales puede tener lugar con y sin demora en el tiempo. Es posible añadir en un breve tiempo todos los componentes y después continuar agitando hasta que haya finalizado la reacción. Sin embargo, también es posible añadir los componentes individuales a lo largo de un espacio de tiempo prolongado, con lo que se requiere un tiempo de agitación posterior más corto. Son asimismo posibles combinaciones de las dos formas de realización. La agitación posterior tiene lugar preferiblemente a la misma temperatura a la que se añadieron los componentes individuales. Preferiblemente, el butadieno se añade de manera que la temperatura se mantiene constante hasta un determinado valor. La reacción se continua preferiblemente hasta que haya reaccionado > 90%, de manera particularmente preferida > 95% del butadieno – según análisis por cromatografía de gases - .

En lugar de agitar, puede aplicarse cualquier tipo de mezclado a fondo conocida por el experto en la materia, p. ej. mediante bombas de circulación u otros tipos de mezclas a fondo de corrientes.

El CDT de acuerdo con la invención o bien las mezclas de sustancias de acuerdo con la invención con contenido en CDT se continúan elaborando preferiblemente para formar lactamas, p. ej. laurilactama, para formar poliamidas, p. ej. poliamida 12, o para formar ácidos dicarboxílicos, p. ej. ácido dodecanodioico, o se emplean en sustancias aromatizantes e ignífugos.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación detallada de la invención, sin limitar a ésta de modo alguno.

Ejemplos:

Ejemplo Comparativo 1:

En una cascada de calderas de agitación de tres etapas (volumen de 10 litros por reactor) se lleva a cabo la reacción de butadieno para dar ciclododecatrieno. En este caso, la temperatura se mantiene a una temperatura de 60°C a través del enfriamiento de las camisas dobles. Los reactores 1 y 2 están, además, en condiciones de evacuar, a través de circuitos de refrigeración externos, el calor de la reacción. La presión en el reactor 3 se regula a través de una válvula a 2 hasta 3 bar, las presiones en el reactor antepuesto son ligeramente mayores. En estado estacionario, las alimentaciones al reactor 1 se componen de 1,5 kg/h de 1,3-butadieno, 0,5 kg/h de benceno, 0,34 g/h de TiCl₄ (disuelto en benceno) y 7,9 g/h de sesquicloruro de etilaluminio (EASC) (disuelto en benceno). Butadieno y benceno se secaron previamente con un tamiz molecular, de modo que en el reactor 1 se

ajusta un contenido en agua de aproximadamente 15 ppm.

La conversión respecto al butadieno al final de la cascada asciende a más del 95%.

La selectividad para el CDT asciende a 87,2%, para los isómeros C₈ a 5,4%, para oligómeros superiores (C₁₆, C₂₀ y C₂₄) a 3% y para polibutadieno a 4,4%.

- 5 Después del tratamiento por destilación para dar un CDT con una pureza mayor que o igual a 99%, el producto contiene 250 ppm de cloruro (ligado en forma de monocloro-CDT).

Ejemplo Comparativo 2:

- 10 El ensayo se llevó a cabo como en el Ejemplo Comparativo 1, pero la humedad en el reactor se ajustó a 110 ppm a través del acondicionamiento de butadieno y benceno con agua.

La conversión respecto al butadieno al final de la cascada asciende a más del 99%.

La selectividad para el CDT asciende a 90,2%, para los isómeros C₈ a 3,9%, para oligómeros superiores a 2,8% y para polibutadieno a 3,1%.

- 15 Después del tratamiento por destilación para dar un CDT con una pureza mayor que o igual a 99%, el producto contiene 230 ppm de cloruro (ligado en forma de monocloro-CDT).

Ejemplo Comparativo 3:

- 20 El ensayo se llevó a cabo como en el Ejemplo Comparativo 1, pero se trabajó en condiciones anhidras. A través de una dosificación separada se ajusta un contenido en amoníaco de 85 ppm.

La conversión respecto al butadieno al final de la cascada asciende a más del 99%.

La selectividad para el CDT asciende a 89,8%, para los isómeros C₈ a 4,6%, para oligómeros superiores a 2,1% y para polibutadieno a 3,5%.

- 25 Después del tratamiento por destilación para dar un CDT con una pureza mayor que o igual a 99%, el producto contiene 60 ppm de cloruro (ligado en forma de monocloro-CDT).

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

- 30 El ensayo se llevó a cabo como en el Ejemplo Comparativo 1, pero la humedad en el reactor 1 se ajustó a 115 ppm a través del acondicionamiento de butadieno y benceno con agua. Adicionalmente, a través de una dosificación separada, se ajusta un contenido en amoníaco de 80 ppm.

La conversión respecto al butadieno al final de la cascada asciende a más del 99%.

- 35 La selectividad para el CDT asciende a 93,7%, para los isómeros C₈ a 2,9%, para oligómeros superiores a 1,1% y para polibutadieno a 2,3%.

Después del tratamiento por destilación para dar un CDT con una pureza mayor que o igual a 99%, el producto contiene menos de 10 ppm de cloruro (ligado en forma de monocloro-CDT).

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

- 40 El ensayo se llevó a cabo básicamente como en el Ejemplo 1, en el reactor 1 se ajusta una humedad de 105 ppm y un contenido en amoníaco de 80 ppm. Sin embargo, se renuncia al funcionamiento de los agitadores, es decir, la mezcladura a fondo en el reactor 1 y 2 tiene lugar únicamente a través de los circuitos de bomba.

La conversión respecto al butadieno al final de la cascada asciende a más del 98,5%.

- 45 La selectividad para el CDT asciende a 92,2%, para los isómeros C₈ a 3,1%, para oligómeros superiores a 1,7% y para polibutadieno a 3%.

Después del tratamiento por destilación para dar un CDT con una pureza mayor que o igual a 99%, el producto contiene menos de 10 ppm de cloruro (ligado en forma de monocloro-CDT).

- 50 **Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):**

El ensayo se llevó a cabo básicamente como en el Ejemplo 1, en el reactor 1 se ajusta una humedad de 120 ppm y un contenido en amoníaco de 75 ppm. Sin embargo, en lugar del benceno como disolvente se emplea una mezcla a base de COD y VCH (50 : 50).

- 55 La conversión respecto al butadieno al final de la cascada asciende a más del 99%.

La selectividad para el CDT asciende a 93,3%, para los isómeros C₈ a 3,2%, para oligómeros superiores a 0,9% y para polibutadieno a 2,6%.

Después del tratamiento por destilación para dar un CDT con una pureza mayor que o igual a 99%, el producto

contiene aproximadamente 30 ppm de cloruro (ligado en forma de monocloro-CDT).

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

- 5 El ensayo se llevó a cabo básicamente como en el Ejemplo 1, en el reactor 1 se ajusta una humedad de 110 ppm y un contenido en amoníaco de 85 ppm. Mediante una refrigeración mejorada el reactor 1 se mantiene a 46 °C y el reactor 2 se mantiene a 53 °C.
La conversión respecto al butadieno al final de la cascada asciende a más del 98%.
La selectividad para el CDT asciende a 94,2%, para los isómeros C₈ a 2,8%, para oligómeros superiores a 1,2% y
- 10 para polibutadieno a 1,8%.
Después del tratamiento por destilación para dar un CDT con una pureza mayor que o igual a 99%, el producto contiene menos de 10 ppm de cloruro (ligado en forma de monocloro-CDT).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo y/o discontinuo para la preparación de ciclododecatrieno mediante reacción de butadieno en presencia de un disolvente, de al menos un sistema de catalizador que contiene níquel y/o titanio, así como de al menos un compuesto organometálico para formar un ciclododecatrieno bruto, caracterizado por que
 - al sistema de catalizador se añade un compuesto que contiene al menos un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico de los Elementos,
 - el disolvente contiene, antes de la adición del componente catalizador, 10 - 1000 ppm de un componente polar de la fórmula general HO-R, en donde R se elige del grupo que se compone de alquilo C₁-C₁₈ ramificado y no ramificado, cicloalquilo C₁-C₁₈, arilo C₁-C₁₈, aralquilo C₁-C₁₈ y H, y
 - por que la temperatura de reacción, en el caso de un sistema de catalizador con contenido en níquel, es menor que o igual a 140°C, y en el caso de un sistema de catalizador con contenido en titanio, es menor que o igual a 80°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el sistema de catalizador contiene acetilacetato de níquel.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el sistema de catalizador contiene TiX₄, con X = F, Cl, Br, I, o mezclas de los mismos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo, en el caso de un sistema de catalizador con contenido en níquel, a 60 hasta 120 °C, y en el caso de un sistema de catalizador con contenido en titanio, a 30 hasta 75 °C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el componente con contenido en un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico contiene al menos un átomo de nitrógeno.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que se utiliza una amina primaria y/o secundaria y/o terciaria y/o amoniaco y/o una piridina y/o una piridona.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se utiliza un disolvente aromático o alifático o una mezcla del mismo.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el sistema de catalizador presenta una concentración en la mezcla de reacción de 0,01 a 40 mmol/l de níquel o titanio.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se añade primero el disolvente, incluidos componentes polares, después al menos un compuesto organometálico, después al menos un compuesto con contenido en titanio y/o níquel, después al menos un compuesto que contiene un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico, y después butadieno.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se añade primero el disolvente, incluidos componentes polares, después al menos un compuesto con contenido en titanio y/o níquel, después al menos un compuesto organometálico, después al menos un compuesto que contiene un elemento del 5º grupo principal del Sistema Periódico, y después butadieno.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que en el caso del compuesto organometálico se trata de un compuesto de organoaluminio.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que en el caso del compuesto organometálico se trata de etoxidietilaluminio o sesquicloruro de etilaluminio.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 12, caracterizado por que el sistema de catalizador contiene níquel y por que la relación molar entre níquel y aluminio es de 1 : 3 a 1 : 6.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 12, caracterizado por que el sistema de catalizador contiene titanio y por que la relación molar entre titanio y aluminio es de 1 : 10 a 1 : 60.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que se aíslan cicloocta-1,5-dieno (COD) y/o vinilciclohexeno (VCH).
- 5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación de ciclodecatrino a oligómeros superiores es de al menos 10 : 1, preferiblemente mayor que 15 : 1, de manera particularmente preferida mayor que 20 : 1.
- 10 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad de clorociclodecatrino en el ciclodecatrino bruto y/o en el ciclodecatrino purificado es como máximo de 100 ppm, preferiblemente de 0,01 - 80 ppm, de manera particularmente preferida de 0,1 a 70 ppm, de manera muy particularmente preferida de 1 a 50 y de 1 a 30 ppm,