



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 340 771**

51 Int. Cl.:
C07C 2/40 (2006.01)
C07C 5/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04790336 .4**
96 Fecha de presentación : **11.10.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1678104**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Procedimiento para la producción de 1-octeno a partir de butadieno en presencia de catalizadores de titanio.**

30 Prioridad: **27.10.2003 IT MI03A2084**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2010

73 Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese, MI, IT

72 Inventor/es: **Delledonne, Daniele y**
Rivetti, Franco

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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 producción de 1-octeno a partir de butadieno en presencia de catalizadores de titanio.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1-octeno a partir de butadieno en dos etapas, más específicamente una primera etapa para la bis-hidrodimersación catalítica de butadieno a 1,7-octadieno en presencia de un donante de hidrógeno, en un disolvente aprótico polar, y una segunda etapa para la reducción parcial y selectiva de 1,7-octadieno con hidrógeno a 1-octeno en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto de titanio activado con un metal alcalino del grupo 13.

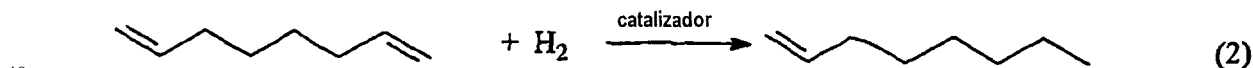
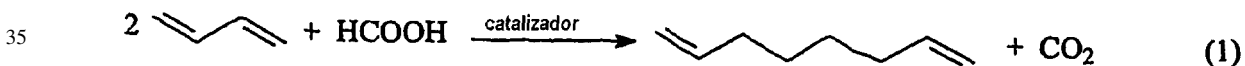
El 1-octeno se aplica extensamente en este campo en relación con la producción de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un copolímero obtenido a partir de etileno y 1-olefinas C₄-C₈ como comonómeros, ya que proporciona características mecánicas mejoradas y una mejor soldabilidad en el producto final. Se aplica también en el campo de los plastificantes tras la hidroformilación, reducción a alcoholes lineales y esterificación.

La síntesis de 1-octeno a partir de butadieno es conocida en la situación actual de la técnica.

Algunas patentes describen la síntesis de 1-octeno a partir de butadieno mediante un procedimiento en tres etapas. En el documento US-A-5.030.792, en una primera etapa se efectúa la telomerización catalítica de butadieno con ácido acético para proporcionar acetato de 2,7-octadienilo; este último, en una segunda etapa, se hidrogena a acetato de n-octilo, que, a su vez, en una tercera etapa, se piroliza a 1-octeno. Este tipo de proceso peligra por el alto número de etapas de reacción y se caracteriza también porque presenta problemas de corrosión de los materiales corrientes unido a la utilización de ácido acético.

El documento WO 92/10450 describe la telomerización catalítica del butadieno con un alcohol tal como metanol o etanol para dar el éter 2,7-octadienílico. Este último, en una segunda etapa se hidrogena a éter octílico que, a su vez, en una tercera etapa, se piroliza a 1-octeno. Aunque ello evita la utilización de ácidos carboxílicos corrosivos, este tipo de proceso peligra asimismo por el elevado número de etapas de reacción y una selectividad general menor.

Por último, el documento WO 03/31378 describe la síntesis de 1-octeno en sólo dos etapas partiendo de butadieno según el esquema de las ecuaciones (1) y (2)



En la primera etapa del proceso descrito, la bis-hidrodimersación catalítica de butadieno a 1,7-octadieno se efectúa con un agente reductor tal como el ácido fórmico. En la segunda etapa, se lleva a cabo la hidrogenación catalítica parcial, de 1,7-octadieno a 1-octeno.

Aunque el proceso descrito en el documento WO 03/31378 presenta ventajas, con respecto a los procesos anteriores, de reducir a dos, el número de etapas necesarias para producir 1-octeno a partir de butadieno, adolece de numerosos inconvenientes y en particular de la necesidad de utilizar, tanto en la primera como en la segunda etapa, altas cantidades de metales nobles costosos como catalizadores.

La primera etapa del proceso del documento WO 03/31378 se lleva a cabo según la reacción conocida en la bibliografía, es decir la bis-hidrodimersación de butadieno en presencia de ácido fórmico y catalizadores a base de paladio y fosfinas. La reacción descrita es, en todos los casos, poco selectiva, con la formación de mezclas de 1,6-octadieno y 1,7-octadieno o 1,3,7-octatrieno, y los rendimientos y la eficiencia catalítica, además, son bajos.

Además, es necesario utilizar altas cantidades de catalizador, con relaciones molares entre el butadieno y paladio comprendidas entre aproximadamente 1.000 y 2.000, que comportan problemas en relación con el coste y la recuperación del catalizador. Si la concentración de catalizador se reduce a valores más bajos, la selectividad para 1,7-octadieno disminuye.

A partir de lo expuesto anteriormente, parecería necesario disponer de un proceso más eficiente para la hidrodimersación de butadieno que permita alcanzar grandes conversiones y selectividades a 1,7-octadieno, también cuando se opera con concentraciones reducidas de metal noble.

La segunda etapa del proceso descrito en el documento WO 03/31378 consiste en la hidrogenación parcial de 1,7-octadieno a 1-octeno. La reacción, tal como se describe en el documento WO 03/31378, es decir llevada a cabo con un

ES 2 340 771 T3

catalizador sobre soporte a base de rutenio en fase heterogénea, adolece de una actividad catalítica sumamente baja. Se requieren de hecho tiempos de reacción muy prolongados, del orden de más de 24 horas, para obtener una conversión de 1,7-octadieno del 70% y una selectividad para 1-octeno del 60%, y además, no se evita la formación de olefinas isómeras. Además en este caso, la cantidad de catalizador utilizado (o rutenio sobre soporte) es mucho mayor, debido a la baja actividad catalítica del catalizador adoptado.

Se siente necesidad por consiguiente, también en esta etapa, de una reducción parcial más eficaz y más selectiva del 1,7-octadieno aún cuando se opere con bajas cantidades de catalizador.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la preparación de 1-octeno partiendo de butadieno, que supera los inconvenientes anteriores.

Según esto, la presente invención se refiere a un procedimiento en dos etapas para la preparación de 1-octeno partiendo de butadieno que comprende:

** una primera etapa (a) en la que la bis-hidrodimerización de butadieno a 1,7-octadieno se efectúa en presencia de un catalizador a base de paladio que contiene una o más fosfinas trisustituidas monodentadas, estando la relación molar fosfinas/paladio comprendida entre 3 y 50, más preferentemente entre 5 y 30, en un disolvente aprótico polar que contiene opcionalmente una base orgánica; llevándose a cabo la primera etapa anterior en presencia de un donante de hidrógeno, preferentemente ácido fórmico, preferentemente en una relación estequiométrica de 1:2 molar con respecto al butadieno;

** una segunda etapa (b) en la que se efectúa la hidrogenación catalítica parcial del 1,7-octadieno, recuperado al final de la primera etapa, a 1-octeno; la hidrogenación anterior que se lleva a cabo bajo presión de hidrógeno o mezclas de hidrógeno y nitrógeno, en presencia de un catalizador;

estando caracterizado el proceso anterior porque en la etapa (b) el catalizador se selecciona de entre compuestos de titanio en presencia de activadores seleccionados de entre uno o más metales alcalinos del grupo 13 (es decir, seleccionados de entre boro, aluminio, galio e indio).

Con respecto a la primera etapa (a), es decir la bis-hidrodimerización de butadieno a 1,7-octadieno, el catalizador a base de paladio se selecciona preferentemente de entre carboxilatos de paladio, aún más preferentemente de entre pivalato de paladio y $\text{Pd}(\text{acetato})_2$. En cuanto se refiere a la fosfina, los ejemplos típicos son la trifenil fosfina, tri(o-tolil)fosfina, (3-sulfonatofenil) difenil fosfina, triciclohexil fosfina, trimetil fosfina, trietil fosfina, triisopropil fosfina, tributil fosfina, y fosfinas mezcladas, metil difenil fosfina, dimetil fenil fosfina, solas o combinadas entre sí. Se prefiere la trifenil fosfina.

De nuevo con respecto a la primera etapa, los ejemplos típicos de disolventes apróticos polares son amidas disustituidas, por ejemplo, dimetilformamida, o ureas cíclicas disustituidas, por ejemplo dimetiletilenurea o dimetilpropilenurea y las mezclas correspondientes.

En cuanto se refiere a la base orgánica, los ejemplos típicos son las piridinas, N-alquil morfolin, trietilaminas. En la forma de realización preferida, la base orgánica es la trietilamina.

La primera etapa se lleva a cabo en presencia de un donante de hidrógeno, preferentemente en una relación estequiométrica de 1:2 molar con respecto al butadieno, véase la ecuación (1) o ligeramente inferior. El donante de hidrógeno es preferentemente ácido fórmico.

El butadieno se utiliza en una relación en peso inicial comprendida entre 1:10 y 10:1 con respecto al disolvente, más preferentemente de 1:5 a 5:1.

La relación molar entre la fase orgánica, por ejemplo trietilamina y el donante de hidrógeno, por ejemplo ácido fórmico, puede estar comprendida entre 0 y 1,5, más preferentemente entre 0,2 y 1,3 y aún más preferentemente entre 0,4 y 0,8.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 50 y 120°C, preferentemente entre 70 y 100°C, preferentemente bajo una presión de nitrógeno comprendida entre 0,5 y 2 MPa, más preferentemente entre 0,8 y 1,5 MPa.

La duración de la reacción de la etapa (a) oscila a modo de indicación entre 10 y 180 minutos, más preferentemente entre 15 y 120 minutos.

Según el procedimiento anterior, en la primera etapa, es posible mejorar la selectividad a 1,7-octadieno aún en presencia de una cantidad sumamente reducida de catalizador, por ejemplo, de modo que la relación molar inicial butadieno/paladio esté comprendida entre 5.000 y 1.000.000, preferentemente entre 20.000 y 200.000, sin reducir significativamente la conversión del butadieno, que se mantiene alta.

ES 2 340 771 T3

Al final de la primera etapa, el producto de reacción 1,7-octadieno puede recuperarse según técnicas convencionales. Más específicamente, en una forma de realización preferida de la invención, tras la recuperación del butadieno, el producto de reacción se separa por desmezclado, aprovechando el hecho de que 1,7-octadieno no es miscible en todas las proporciones en el disolvente preseleccionado, por ejemplo dimetilformamida, mientras que la fase inferior, que comprende el disolvente, la base orgánica polar y el catalizador, pueden reciclarse a la reacción. La fase hidrocarbonada superior, constituida predominantemente por 1,7-octadieno, puede purificarse a partir de los restos no hidrocarbonados lavando con agua; el 1,7-octadieno se purifica posteriormente por métodos convencionales, por ejemplo por destilación.

Según un aspecto de la invención, el dióxido de carbono, coproducido en una cantidad estequiométrica cuando se utiliza ácido fórmico como donante de hidrógeno, puede hidrogenarse de nuevo a ácido fórmico con hidrógeno, para reciclarse a continuación a la reacción. La hidrogenación de dióxido de carbono a ácido fórmico se lleva a cabo, por ejemplo, como se describe en *Nature*, vol. 368, 17 de marzo de 1994, página 231.

Actuando según el procedimiento objeto de la invención, la segunda etapa del procedimiento, es decir, la hidrogenación catalítica parcial de 1,7-octadieno a 1-octeno se lleva a cabo en presencia de un catalizador constituido por un compuesto de titanio activado con uno o más metales alcalinos del grupo 13 (es decir seleccionados de entre boro, aluminio, galio e indio).

El metal alcalino es preferentemente un alquilo de aluminio.

Los compuestos de titanio adecuados para este fin son los tetra-alcoholatos de fórmula general $Ti(OR)_4$, en la que $R = CH_3$, C_2H_5 , propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, Ph o los complejos de fórmula general $(Cp)_nTiX_m$ en la que Cp = ciclopentadienilo, $n+m = 4$, $n = 1$ ó 2 , $X = Cl$, Br, CH_2Ph , $N(R)_2$ u OR, en la que R tiene el significado definido anteriormente. Más preferentemente, los compuestos de titanio se seleccionan de entre $Ti(OtBu)_4$, $Ti(EtO)_4$ y Cp_2TiCl_2 .

Los alquil-aluminio adecuados con este fin son los trialquil-aluminio y los aluminoxanos de alquilo, por ejemplo $Al(CH_3)_3$, (TMA), $Al(CH_2CH_3)_3$ (TEA), $Al(CH_2CH_2(CH_3)_2)_3$ (TIBA), $AlH(CH_2CH_2(CH_3)_2)_2$ (DIBAH) y metil aluminoxano (MAO).

En una forma de realización preferida, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en una solución de disolventes hidrocarbonados. El disolvente hidrocarbonado se selecciona preferentemente de entre aquellos en los que el catalizador y el activador correspondiente son ambos solubles. Como ejemplo, los disolventes adecuados para la hidrogenación son: hidrocarburos alifáticos C_5 - C_{14} , hidrocarburos cicloalifáticos C_5 - C_{12} , hidrocarburos aromáticos o alquil-aromáticos C_6 - C_{12} o sus mezclas.

Cuando se utiliza un disolvente, el dieno está contenido en el disolvente en una proporción de 5 a 90% en peso, más preferentemente de 10 a 80% en peso.

El catalizador añadido a la reacción en una relación molar con respecto al dieno comprendida entre 1/100 y 1/100.000, preferentemente entre 1/1.000 y 1/10.000, mientras que el activador se utiliza en una relación molar con respecto al catalizador comprendida entre 1/1 y 10.000/1, más preferentemente entre 1/1 y 2.000/1.

La reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 50°C y 120°C. Este intervalo representa el campo de temperaturas en la que el sistema catalítico tiene la mínima actividad de isomerización del doble enlace compatible con una buena velocidad de reacción.

La reacción se lleva a cabo generalmente bajo presión de hidrógeno o de mezclas de hidrógeno y nitrógeno, preferentemente en presencia de hidrógeno solo, a una presión comprendida entre 0,05 y 10 MPa, preferentemente entre 0,1 y 3 MPa.

El tiempo de reacción está comprendido entre 1 y 400 minutos, más preferentemente entre 5 y 120 minutos.

Con el fin de limitar la reacción de hidrogenación consecutiva de 1-octeno a octano, la reacción se lleva a cabo preferentemente a una conversión parcial de 1,7-octadieno inferior al 80%, preferentemente comprendida entre 40 y 60%.

Cuando el índice de conversión está dentro de este intervalo, se obtienen selectividades para 1-octeno, comprendidas generalmente entre el 75 y 90%. Además, cuando se actúa según la invención, los demás isómeros de 1-octeno y 1,7-octadieno faltan normalmente, o en cualquier caso se forman con una selectividad global generalmente inferior al 2%.

La presente invención se describe a continuación con detalle mediante unos pocos ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 5

5 Síntesis de 1,7-octadieno

Los productos siguientes se disponen, en el orden indicado en las cantidades especificadas en la Tabla 1 o en adelante, en un autoclave Hastelloy C con un volumen de 300 ml y provisto de un sistema de agitación mecánica y un sistema de calefacción: 45 ml de dimetilformamida (DMF) como disolvente, 15 ml de trietilamina, ácido fórmico (concentración 99% en peso) en una cantidad estequiométrica (0,5 moles/mol) con respecto al butadieno, Pd(CH₃COO)₂, como catalizador y difenilfosfina como ligando. Por último, se cierra la autoclave y se añaden 20 g de butadieno. Se presuriza la autoclave con nitrógeno a 0,1 MPa y se inicia el calentamiento a una temperatura de 90°C durante 90 minutos. Al final, se enfría el autoclave, se tratan los contenidos con agua y bicarbonato sódico y se extraen con ciclohexano. Se cuantifican los productos por cromatografía de gases por el método interno habitual. La conversión de butadieno y las selectividades referentes al butadieno se convierten como se indica en la Tabla 1.

	Relación molar PPh ₃ /Pd	Relación molar BD/Pd	Conversión % BD	Selectividad de 1,6-octadieno, %	Selectividad de 1,7-octadieno, %
Ejemplo 1 Comparativo	2	2128	77	21	77
Ejemplo 2	19	1627	82	9	89
Ejemplo 3 comparativo	2	22457	46	17	83
Ejemplo 4	10	22258	77	10	90
Ejemplo 5	21	23526	61	10	89

30

La Tabla 1 demuestra muy claramente que la utilización de los valores de la relación molar fosfina/Pd según la invención tiene el efecto de aumentar la selectividad a 1,7-octadieno y también hace posible utilizar una cantidad de catalizador sumamente reducida sin poner en riesgo de manera significativa la conversión de butadieno, que se mantiene alta.

35

Con la misma relación BD/Pd, de hecho, (el ejemplo comparativo 1 frente al ejemplo 2, y el ejemplo comparativo 3 frente a los ejemplos 4 y 5) el aumento en la relación molar PPh₃/Pd permite obtener un mejor rendimiento y una alta sensibilidad.

40

Ejemplos 6 a 10

45 Hidrogenación de 1,7-octadieno a 1-octeno

45

Los productos siguientes se disponen, en el orden indicado y en el tipo y cantidades especificadas en la Tabla 2 o a continuación, en un matraz de vidrio con un volumen de 250 ml, colocado bajo argón: 100 ml de tolueno como disolvente, la cantidad de 1,7-octadieno (1,7-OD) necesaria para alcanzar la relación 1,7-OD/catalizador, 0,03 moles de catalizador, el activador y por último el catalizador de titanio, en este orden.

50

Los productos se dejan en contacto durante aproximadamente 30 minutos en una atmósfera inerte y la mezcla total se transfiere a continuación a un autoclave de Hastelloy C que tiene un volumen de 300 ml equipado con equipos de intercambio de calor y un sistema de agitación mecánica, que deja una ligera sobrepresión de argón. El autoclave se calienta a la temperatura deseada (véase Tabla 2), se introduce hidrógeno a una presión de 2 MPa y el autoclave se conecta a un sistema de aporte de hidrógeno utilizado anteriormente. Se toma una muestra representativa de los contenidos del autoclave a los tiempos prefijados y se somete a análisis de cromatografía de gases, utilizando el método interno habitual, para determinar el 1,7-octadieno residual, el producto 1-octeno, el coproducto 1-octano y los isómeros dieno y monoeno. Las selectividades se refieren al 1,7-octadieno convertido. Los resultados se indican en la Tabla 2.

60

65

ES 2 340 771 T3

TABLA 2

Ejemplo n°.	Catalizador/ activador	Relaciones molares		T °C	t. min.	1,7-OD conv., %	Sel. 1- octeno, %	Sel. octano %	Sel. isómeros %
		Catalizador/ Activador	1,7-OD/ catalizador						
6	(Cp) ₂ TiCl ₂ /DIBAH	1/24	2945	50	10	2%	100%	2%	0%
				50	30	16%	92%	9%	0%
				50	60	43%	82%	19%	0%
				50	120	70%	67%	33%	0%
7	(Cp) ₂ TiCl ₂ /MAO	1/47	3290	50	10	35%	85%	15%	0%
				50	30	60%	75%	26%	0%
				50	60	79%	59%	41%	0%
8	(Cp) ₂ TiCl ₂ /TIBA	1/50	3470	53	5	20%	98%	10%	0%
				51	15	37%	88%	16%	0%
				50	35	54%	79%	24%	0%
				50	95	67%	70%	32%	0%
9	Ti(tButO) ₄ /TIBA	1/14	3459	50	15	24%	87%	11%	2%
				50	45	46%	80%	19%	1%
				50	90	64%	71%	28%	1%
				50	150	73%	64%	34%	2%
10	Ti(EtO) ₄ /MAO	1/100	3459	63	5	44%	82%	17%	0%

tBut = C(CH₃)₃, Et= C₂H₅, Cp = ciclopentadienilo, TIBA = Al(CH₂CH₂(CH₃)₂)₃,

DIBAH = AlH(CH₂CH₂(CH₃)₂)₂, MAO = metil aluminóxano

La Tabla 2 demuestra claramente que, cuando se actúa según la invención, tiene lugar la reducción parcial de 1,7-octadieno a 1-octeno en ausencia de niveles de isomerización sumamente bajos o con éstos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento en dos etapas para la preparación de 1-octeno partiendo de butadieno que comprende:

** una primera etapa (a) en la que la bis-hidrodimerización de butadieno a 1,7-octadieno se efectúa en presencia de un catalizador a base de paladio que contiene una o más fosfinas trisustituidas monodentadas, estando la relación molar fosfinas/paladio comprendida entre 3 y 50, en un disolvente aprótico polar que contiene opcionalmente una base orgánica; llevándose a cabo la primera etapa anterior en presencia de un donante de hidrógeno;

** una segunda etapa (b) en la que se efectúa la hidrogenación catalítica parcial del 1,7-octadieno, recuperado al final de la primera etapa, a 1-octeno; realizándose la hidrogenación anterior bajo presión de hidrógeno o mezclas de hidrógeno y nitrógeno, en presencia de un catalizador;

estando **caracterizado** el proceso anterior porque en la etapa (b) el catalizador se selecciona de entre compuestos de titanio en presencia de activadores seleccionados de entre uno o más metales alcalinos del grupo 13.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la primera etapa, la relación molar fosfina/paladio está comprendida entre 3 y 50, preferentemente entre 5 y 30.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la primera etapa, el donante de hidrógeno es el ácido fórmico.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el donante de hidrógeno está en una relación estequiométrica de 1:2 con respecto al butadieno.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador a base de paladio se selecciona de entre los carboxilatos de paladio.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el carboxilato de paladio es $\text{Pd}(\text{acetato})_2$.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la primera etapa, el disolvente aprótico polar se selecciona de entre aminas disustituidas y ureas cíclicas disustituidas.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la amida disustituida es la dimetilformamida.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que las ureas cíclicas disustituidas se seleccionan de entre dimetiletilenurea y dimetilpropilenurea.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la primera etapa, la base orgánica es la trietilamina.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de la primera etapa está comprendida entre 50 y 120°C.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la temperatura de la primera etapa está comprendida entre 70 y 100°C.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la primera etapa, la relación molar entre la base orgánica y el donante de hidrógeno está comprendida entre 0 y 1,5.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la relación molar entre la base orgánica y el donante de hidrógeno está comprendida entre 0,2 y 1,3.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la relación molar entre la base orgánica y el donante de hidrógeno está comprendida entre 0,4 y 0,8.

16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidrogenación selectiva de 1,7-octadieno a 1-octeno se lleva a cabo en la segunda etapa en presencia de un sistema catalítico que comprende uno o más catalizadores seleccionados de entre compuestos de titanio y uno o más activadores seleccionados de entre alquilos de aluminio y aluminóxanos.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la relación molar entre el catalizador y el 1,7-octadieno está comprendida entre 1/100 y 1/100.000, preferentemente entre 1/1.000 y 1/10.000.

18. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la relación molar entre el activador y el catalizador está comprendida entre 1/1 y 10.000/1, preferentemente entre 1/1 y 2.000/1.

ES 2 340 771 T3

19. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 50° y 120°C.

20. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el compuesto de titanio se selecciona de entre $\text{Ti}(\text{OtBut})_4$,
5 $\text{Ti}(\text{EtO})_4$ y Cp_2TiCl_2 .

21. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el activador se selecciona de entre MAO (metil aluminoxano), TIBA (triisobutil aluminio), DIBAH (hidruro de diisobutil aluminio), TMA (trimetil aluminio) y TEA (trietyl aluminio).
10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65