

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case N° H. 16188

285738

- 6 JUL 1903



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de monoesteres insaturados"

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, residente en Imperial
Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

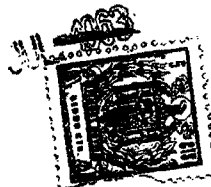
Este invento se refiere a la obtención de esterres.

En una Memoria completa presentada de acuerdo con las Solicitudes de Patente británicas números. 33.285/60 y 10.688/61, se describe y re-

5.

289738

-2-



- vindica un procedimiento para la obtención de esteres insaturados de ácidos carboxílicos, que comprende el poner en contacto etileno con una sal de paladio, en un ácido carboxílico, bien en condiciones prácticamente anhidras o en presencia de una pequeña cantidad de agua y en presencia de un carboxilato que se ionice en las condiciones de reacción, y el separar de la mezcla de reacción los productos de esta última. El procedimiento se aplica con preferencia en presencia de un sistema redox (reducción/oxidación) especialmente un compuesto de cobre o hierro, y de un haluro de metal alcalino, con preferencia cloruro de litio. Constituye otra característica preferida, la de que el sistema redox se regenera con oxígeno molecular. El procedimiento citado puede utilizarse para la obtención de acetato de vinilo utilizando ácido acético como ácido carboxílico, y un acetato de metal alcalino, por ejemplo acetato de litio, como carboxilato. En general se forman diesteres saturados junto con el mono-ester insaturado y, desde luego, cuando la reacción se realiza en la presión atmosférica o cerca de ella, este último puede ser el producto principal, como puede observarse en el Ejemplo 1 de esta Memoria.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

- Otra característica de la Memoria completa presentada de acuerdo con las solicitudes de patente citadas, es la de haberse descubierto que el proceder en presencia de un compuesto tal como dimetilacetamida o dimetilformamida, dió por re-
- 30.

289738



-3-

5. sultado un producto que contenía una relación más elevada acetato de vinilo/acetato de etilideno, que la obtenida en ausencia de amidas del tipo indicado. Sin embargo, el empleo de amidas de este tipo tiene varios inconvenientes. Por ejemplo, tienden a experimentar la degradación durante la reacción

10. Se ha comprobado que la relación de mono-éster insaturado a diéster saturado, puede influenciarse beneficiosamente por la aplicación de presiones parciales de la olefina, superiores a la atmosférica.

15. Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la obtención de monoésteres insaturados, que comprende la etapa de poner en contacto una olefina, que como máximo contiene 4 átomos de carbono, con una sal de paladio, un carboxilato que se ioniza en las condiciones de reacción, y un sistema redox en un ácido carboxílico; dicho sistema redox se regenera por medio de oxígeno molecular; el procedimiento se caracteriza porque la presión parcial de la olefina es superior a la atmosférica.

20. La regeneración del sistema redox por medio de oxígeno molecular, puede llevarse a cabo en la zona de producción de éster. Por ejemplo, cuando el etileno es la olefina empleada, esta puede introducirse en dicha zona en mezcla con oxígeno molecular. Como variante, como se describe más adelante, el sistema redox, en una forma re-

25.

30.

289738

-4-



ducida, puede separarse de la zona de producción de esteres y regenerarse en una zona separada.

- El rasgo más importante, está constituido por la producción de esteres de vinilo mediante el uso de etileno. En especial, es preferible que la presión parcial de la olefina, por ejemplo etileno, sea, como mínimo, de 5 atmósferas, pero pueden emplearse presiones sensiblemente por encima de ésta, por ejemplo 50 atmósferas o superiores. La presión global total no precisa ser muy superior a la presión parcial del etileno; por otra parte, las presiones conjuntas considerablemente superiores a la presión parcial del etileno son de uso posible, por ejemplo empleando oxígeno molecular en forma de una mezcla nitrógeno-oxígeno, rica en nitrógeno.
- 5.
- 10.
- 15.

- La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, haciendo pasar una mezcla de gas que contenga la olefina a reaccionar, y oxígeno molecular, a través de una solución catalizadora y arrastrando los productos en la corriente de gas de salida. En un método variante de trabajo, la presión puede ser tan elevada que los productos deseados permanezcan en el recipiente de reacción, y luego pueden retirarse en la fase líquida; la presión se hace descender y los productos se separan por métodos convencionales, por ejemplo por vaporización. Este método de trabajo tiene sin embargo el inconveniente de que puede formarse una cantidad de aldehído o de ketona, aumentada, por
- 20.
- 25.
- 30.

289738

-5-



cantidad unitaria de mono-éster.

- Aunque este procedimiento es relativamente insensible a la acción del agua, hay que cuidar de evitar la introducción de ésta en el sistema de reacción y, en consecuencia, los reactivos empleados son los que se encuentran en el comercio en el estado más anhidro posible. Normalmente, la reacción se lleva a cabo con una concentración fija de agua en el recipiente de reacción; puede ser, por ejemplo, de 4 a 6% en peso de los reactivos totales. El agua se forma continuamente por la regeneración del sistema redox y, por tanto, cuando ésta y la producción de éster se realizan en la misma zona, algo de agua se retira comúnmente en todo momento. Esto puede conseguirse por arrastre en los gases de reacción, especialmente si estos se hacen pasar a través de la zona de reducción a un ritmo relativamente elevado, o llevando a cabo la reacción con el uso de soluciones de reactivos en forma de película. Como variante, la mezcla de reacción puede hacerse circular a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa el éster producto, y en la segunda de las mismas, el oxígeno se pone en contacto con la mezcla de reacción prácticamente exenta de éster producto para reoxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción, en la segunda zona.
5. sistema de reacción y, en consecuencia, los reactivos empleados son los que se encuentran en el comercio en el estado más anhidro posible. Normalmente, la reacción se lleva a cabo con una concentración fija de agua en el recipiente de reacción; puede ser, por ejemplo, de 4 a 6% en peso de los reactivos totales. El agua se forma continuamente por la regeneración del sistema redox y, por tanto, cuando ésta y la producción de éster se realizan en la misma zona, algo de agua se retira comúnmente en todo momento. Esto puede conseguirse por arrastre en los gases de reacción, especialmente si estos se hacen pasar a través de la zona de reducción a un ritmo relativamente elevado, o llevando a cabo la reacción con el uso de soluciones de reactivos en forma de película. Como variante, la mezcla de reacción puede hacerse circular a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa el éster producto, y en la segunda de las mismas, el oxígeno se pone en contacto con la mezcla de reacción prácticamente exenta de éster producto para reoxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción, en la segunda zona.
10. sistema de reacción y, en consecuencia, los reactivos empleados son los que se encuentran en el comercio en el estado más anhidro posible. Normalmente, la reacción se lleva a cabo con una concentración fija de agua en el recipiente de reacción; puede ser, por ejemplo, de 4 a 6% en peso de los reactivos totales. El agua se forma continuamente por la regeneración del sistema redox y, por tanto, cuando ésta y la producción de éster se realizan en la misma zona, algo de agua se retira comúnmente en todo momento. Esto puede conseguirse por arrastre en los gases de reacción, especialmente si estos se hacen pasar a través de la zona de reducción a un ritmo relativamente elevado, o llevando a cabo la reacción con el uso de soluciones de reactivos en forma de película. Como variante, la mezcla de reacción puede hacerse circular a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa el éster producto, y en la segunda de las mismas, el oxígeno se pone en contacto con la mezcla de reacción prácticamente exenta de éster producto para reoxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción, en la segunda zona.
15. sistema de reacción y, en consecuencia, los reactivos empleados son los que se encuentran en el comercio en el estado más anhidro posible. Normalmente, la reacción se lleva a cabo con una concentración fija de agua en el recipiente de reacción; puede ser, por ejemplo, de 4 a 6% en peso de los reactivos totales. El agua se forma continuamente por la regeneración del sistema redox y, por tanto, cuando ésta y la producción de éster se realizan en la misma zona, algo de agua se retira comúnmente en todo momento. Esto puede conseguirse por arrastre en los gases de reacción, especialmente si estos se hacen pasar a través de la zona de reducción a un ritmo relativamente elevado, o llevando a cabo la reacción con el uso de soluciones de reactivos en forma de película. Como variante, la mezcla de reacción puede hacerse circular a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa el éster producto, y en la segunda de las mismas, el oxígeno se pone en contacto con la mezcla de reacción prácticamente exenta de éster producto para reoxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción, en la segunda zona.
20. sistema de reacción y, en consecuencia, los reactivos empleados son los que se encuentran en el comercio en el estado más anhidro posible. Normalmente, la reacción se lleva a cabo con una concentración fija de agua en el recipiente de reacción; puede ser, por ejemplo, de 4 a 6% en peso de los reactivos totales. El agua se forma continuamente por la regeneración del sistema redox y, por tanto, cuando ésta y la producción de éster se realizan en la misma zona, algo de agua se retira comúnmente en todo momento. Esto puede conseguirse por arrastre en los gases de reacción, especialmente si estos se hacen pasar a través de la zona de reducción a un ritmo relativamente elevado, o llevando a cabo la reacción con el uso de soluciones de reactivos en forma de película. Como variante, la mezcla de reacción puede hacerse circular a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa el éster producto, y en la segunda de las mismas, el oxígeno se pone en contacto con la mezcla de reacción prácticamente exenta de éster producto para reoxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción, en la segunda zona.
25. sistema de reacción y, en consecuencia, los reactivos empleados son los que se encuentran en el comercio en el estado más anhidro posible. Normalmente, la reacción se lleva a cabo con una concentración fija de agua en el recipiente de reacción; puede ser, por ejemplo, de 4 a 6% en peso de los reactivos totales. El agua se forma continuamente por la regeneración del sistema redox y, por tanto, cuando ésta y la producción de éster se realizan en la misma zona, algo de agua se retira comúnmente en todo momento. Esto puede conseguirse por arrastre en los gases de reacción, especialmente si estos se hacen pasar a través de la zona de reducción a un ritmo relativamente elevado, o llevando a cabo la reacción con el uso de soluciones de reactivos en forma de película. Como variante, la mezcla de reacción puede hacerse circular a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa el éster producto, y en la segunda de las mismas, el oxígeno se pone en contacto con la mezcla de reacción prácticamente exenta de éster producto para reoxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción, en la segunda zona.
30. La sal de paladio preferida para usar-

289738

-6-



- se en el procedimiento de este invento, es el cloruro paladioso, pero son adecuadas otras sales de paladio tal como el bromuro y el acetato paladiosos. Sin embargo está excluido el empleo de fluoruro de paladio. Es también conveniente el que se hallen presentes iones haluro, y estos pueden proporcionarse a la mezcla de reacción por la presencia de un haluro metálico, tal como un haluro de metal alcalino o de metal alcalino térreo. Resulta especialmente adecuado el cloruro de litio.
- 5.
- 10.

- El sistema redox empleado en este procedimiento, es con preferencia, una sal cúprica. Es también posible utilizar sales férricas para este objeto. Como variante, pueden emplearse sistemas redox orgánicos, tales como para-benzoquinona, duroquinona o 2-etil-antraquinona. Es posible utilizar dos o más de estos compuestos conjuntamente.
- 15.

- El ácido carboxílico o el carboxilato, y corrientemente los dos, han de corresponder con el éster que se desee obtener. Así, cuando este procedimiento se utiliza para la preparación de acetatos, debe hallarse presente ácido acético o un acetato, y en particular conviene emplear ambos. De los carboxilatos susceptibles de empleo, los más convenientes son los derivados de metales alcalinos. Por ejemplo, son especialmente adecuadas para usarse en este invento, las sales de litio y de sodio. Estas pueden obtenerse "in situ", por ejemplo añadiendo el carbonato del metal correspondiente a la mezcla de reacción, que ya contiene ácido carboxi-
- 20.
- 25.
- 30.

289738



-7-

lico.

- En el procedimiento a que este invento se refiere, pueden emplearse una gran variedad de ácidos carboxílicos y de carboxilatos. Los ácidos preferidos son ácidos monocarboxílicos alifáticos, inferiores y saturados, tales como los ácidos acético y propiónico. Pueden usarse también los ácidos monocarboxílicos alifáticos, superiores y saturados, tales como el ácido n-hexanoico, los ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el ácido adípico, los ácidos mono-carboxílicos aromáticos tales como el ácido benzoico y los ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido tereftálico. Mediante el empleo de ácidos dicarboxílicos, pueden formarse esteres ácidos, y esteres en los que se hayan esterificado ambos grupos carboxilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- El oxígeno puede introducirse en la mezcla de reacción en forma de corriente del gas prácticamente puro. Como variante puede introducirse en forma de aire o de una mezcla de oxígeno con un gas inerte, tal como nitrógeno, o cuando se proceda de tal modo que la producción de éster y la regeneración del sistema redox se realizan en la misma zona, en forma de una mezcla oxígeno-olefina o de aire-olefina.
- 20.
- 25.

Este procedimiento puede aplicarse a cualquier temperatura adecuada, siendo apropiadas las temperaturas del orden de 60 a 160°C, y preferibles las próximas a 100°C.

30. Para una presión total dada, un aumen-

289738



-8-

to en la presión parcial de la olefina, dá por resultado un ascenso en la relación de monoéster/diéster formados.

5. Los ésteres obtenidos por el procedimiento de este invento, por ejemplo el acetato de vinilo, pueden emplearse en la producción de polímeros que, a su vez, pueden usarse, por ejemplo en la preparación de pinturas.

EJEMPLO 1 -

10. Se preparó una solución como sigue:

Cloruro paladioso	17,6 gramos	0.1 mol
Cloruro de litio	4,2 gramos	0.1 mol
Acetato de litio	79,2 gramos	1,2 mol
Acetato cúprico	81,7 gramos	0,45 mol
15. Acido acético	1 litro	

20. Esta solución catalizadora se elevó a una temperatura de 100°C y se hizo pasar a través de dicha solución una mezcla de oxígeno/etileno gaseoso, durante 5 horas; la circulación de oxígeno era de 20 litros/hora y la del etileno, 4 litros/hora. La presión en todo momento era la atmosférica. Al analizarlo, el producto se comprobó que contenía las sustancias siguientes:

Acetato de vinilo	0.8 gramos
25. Acetaldehído	22.5 gramos
Diacetato de etileno	100 gramos

30. Se repitió la reacción utilizando la misma solución catalizadora. En este caso la presión era de 25 atmósferas absolutas, distribuida

289738

-6

-9-



- en: etileno, 8 atmósferas; oxígeno, 1 atmósfera y nitrógeno, 16 atmósferas. La circulación total de gas era de 2 m³/hora. Como anteriormente, la temperatura de reacción era de 100°C, y el procedimiento se prolongó durante 5 horas. Al final de este período, el análisis del producto demostró que este contenía :
- | | |
|------------------------|------------|
| Acetato de vinilo | 223 gramos |
| Acetaldehído | 118 gramos |
| Diacetato de etilideno | 16 gramos |
- De estos resultados se observará que el empleo de una presión elevada lleva a un aumento notable y completamente inesperado de la relación acetato de vinilo/diacetato de etilideno.
- EJEMPLO 2 -
- Se preparó una solución catalizadora como se describe en el Ejemplo 1, y se colocó en un recipiente de reacción construido con una aleación que contenía níquel, resistente a la corrosión. La solución se elevó a una temperatura de 100°C y se hizo pasar a través de aquella una mezcla de gas que contenía etileno y oxígeno o etileno, oxígeno y nitrógeno, a razón de 2 m³/litro de catalizador, por hora. De la corriente de gas de salida se separaron acetato de vinilo, acetaldehído y agua.
- Del diacetato de etilideno formado, parte se separó de la corriente de gas y el resto se midió en el recipiente de reacción. Los resultados se resumen en la tabla siguiente.

289738



-10-

Presión total manométrica (kg/cm ²)	0	28,12	28,12	28,12
Presión etileno (kg/cm ²)	0,07	9,84	15,47	26,72
Presión oxígeno (kg/cm ²)	0,28	1,41	1,41	1,41
Presión nitrógeno (kg/cm ²)	0	16,87	11,25	0
Rendimiento-Tiempo (moles/litro solución por hora)				
Acetato de vinilo	Desactivado	0,58	0,78	0,88
Acetaldehído	0,09	0,54	0,68	0,80
Diacetato de etilideno	0,13	0,01	menos de 0,01	menos de 0,01

EJEMPLO 3 -

Se preparó una solución catalizadora del modo siguiente:

	Cloruro paladioso	0,352 gramo	0,0005 mol
5.	Cloruro de litio	2,5 gramos	0,06 mol
	Acetato de litio	130 gramos	2,0 mol
	Acetato cúprico	31 gramos	0,17 mol
	Acido acético	1 litro	

10. Esta solución se elevó a una temperatura de 120°C y se hizo pasar a través de aquella una mezcla gaseosa de etileno y oxígeno que contenía 7% en volumen de oxígeno, a razón de 1.000 litros por hora, medidos a la temperatura ambiente. La presión manométrica de trabajo era de 17,5

15. kg/cm². El procedimiento se prolongó durante 20 horas. Un análisis de la mezcla de reacción indicó

289738



-11-

que la concentración de agua permanente era de 4,7% en peso. Las proporciones de producción de los compuestos obtenidos fueron las siguientes, expresadas en moles por litro de solución, por hora.

5.	Acetato de vinilo	0,97
	Acetaldehído	0,43
	Dióxido de carbono	0,08
	Cloruro de metilo	0,013
	Cloruro de etilo	0,002
10.	Buteno	0,008

EJEMPLO 4 -

Se preparó una solución, como sigue:

	Cloruro paladioso	0,352 gramo	0,0005 mol
	Cloruro de litio	3,5 gramos	0,084 mol
15.	Acetato de litio	130 gramos	2,0 moles
	Acetato cáprico	27,2 gramos	0,15 mol
	Acido acético	1 litro	

20. La solución se elevó a una temperatura de 100°C y se hizo pasar a través de aquella una mezcla gaseosa que contenía etileno y oxígeno, a razón de 1.600 litros por litro de solución por hora, medidos a la presión atmosférica. La presión del oxígeno en la mezcla de gas era de 1,19 kg/cm².

25. En la tabla siguiente, figuran juntas para dos presiones totales distintas, las proporciones totales de producción de compuestos orgánicos (casi por completo acetato de vinilo y acetaldehído) con la relación molar de acetato de vinilo a acetaldehído.

30.

289738

-6



-12-

Presión manométrica total, kg/cm ²	Proporción total moles por litro por hora	Relación molar acetato de vinilo/ acetaldehído
17,58	1,3	2:1
28,12	1,6	2.4:1

EJEMPLO 5 -

Se prepararon tres soluciones del modo

5. siguiente:

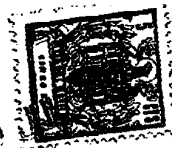
Cloruro paladioso	7,04 gramos	0.04 mol
Cloruro de litio	3,36 gramos	0.08 mol
Acetato de litio	66,0 gramos	1,0 mol
Acetato cúprico	81,7 gramos	0,45 mol

10. Acido acético 1 litro

Cada una de estas soluciones se hizo reaccionar con una mezcla propileno/oxígeno que contenía 90% en volumen de propileno y 10% en volumen de oxígeno. En todos los casos la temperatura de reacción era de 100°C. Los resultados obtenidos figuran en la tabla siguiente:

15.

289738



-13-

Ensayo nº	1	2	3
Presión (kg/cm ²)	6,68	17,58	17,58
Duración (horas)	5.5	1.75	5
5. Agua al final del ensayo (% en peso)	1.0	2.9	3.6
Producto total (moles)	0,86	2,43	1,56
Proporción moles/litro/hora	0,16	1,4	0,31
10. Análisis del producto (mol %)			
acetato de alilo	7,0	9,7	7,1
acetato de isopropenilo	23,0	25,0	42,7
acetato de n-propenilo	25,0	20,2	7,7
dióxido de carbono	21,5	7,6	19,7
acetona	21,4	37,4	17,7
acroleína	-	-	5,1

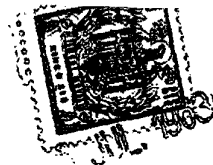
15. EJEMPLO 6 -

Se preparó una solución catalizadora del modo siguiente:

Cloruro paladioso	7,0 gramos	0,04 mol
Cloruro de litio	16,8 gramos	0,4 mol
20. Acetato de litio	66,0 gramos	1,0 mol
Acetato cúprico	81,7 gramos	0,45 mol
Acido acético	1 litro	

25. Esta solución se hizo reaccionar con una mezcla gaseosa que contenía propileno y oxígeno. Las condiciones de reacción fueron las indicadas en el Ejemplo 4. Los resultados se indi-

285738



-14-

can en la tabla siguiente:

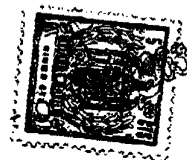
	Presión propileno (libras/pulgada ²)	3	80
	Análisis producto (moles %)		
	Acetona	80	57
5.	Monoesteres	9	43
	di-esteres	11	0

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 6 de julio de 1.962, n^o 25986/62 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
15. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MONOESTERES INSATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1^a - Procedimiento de obtención de monoesteres insaturados, caracterizado por comprender la etapa de poner en contacto una olefina que contiene como máximo 4 átomos de carbono, con una sal de paladio, un carboxilato que se ioniza en las condiciones de reacción y un sistema redox, en un ácido carboxílico; el sistema redox
- 30.

280738

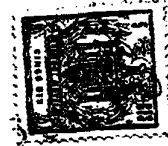


-15-

se regenera por medio de oxígeno molecular; y además porque la presión parcial de la olefina es superior a la atmosférica.

5. 2^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la olefina es etileno.
- 3^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a o 2^a, caracterizado porque la presión parcial de la olefina es, como mínimo, de 5 atmósferas.
10. 4^a - Procedimiento, según reivindicación 1^a a 3^a, caracterizado porque la presión parcial de la olefina es del orden de 5 a 50 atmósferas.
15. 5^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el sistema redox se regenera en la zona de producción del éster, introduciendo oxígeno molecular en la zona citada.
20. 6^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque se hace reaccionar una mezcla gaseosa que contenga la olefina y se hace pasar oxígeno molecular a través de la solución catalizadora; los productos formados se arrastran en la corriente de gas de salida.
25. 7^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque algo del agua formada continuamente durante la reacción, se retira sin interrupción.
30. 8^a - Procedimiento, según cualquiera

289738



-16-

de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por que en el recipiente de reacción existe una concentración fija de agua.

5. 9ª - Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque la concentración fija de agua es de 4 a 6% en peso de los reactivos totales.

10. 10ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, y 7ª a 9ª, caracterizado porque la mezcla de reacción se hace circular a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa ester producto, y en la segunda de aquélla, el oxígeno se pone en contacto con la mezcla de reacción prácticamente libre de ester producto, a fin de reoxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción en dicha segunda zona.

20. 11ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque la sal de paladio es cloruro paladioso, bromuro paladioso o acetato paladioso.

25. 12ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de iones haluro.

30. 13ª - Procedimiento, según reivindicación 12ª, caracterizado porque los iones haluro se proporcionan por el empleo de un haluro de metal alcalino o de metal alcalino térreo.

289738



-17-

- 14^a - Procedimiento, según reivindicación 13^a, caracterizado porque el haluro de metal alcalino es cloruro de litio.
5. 15^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 14^a, caracterizado porque el sistema redox es una sal cúprica, una sal férrica, parabenzoquinona, duroquinona o 2-etil-antraquinona, o dos o más de estos compuestos utilizados conjuntamente.
10. 16^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 15^a, caracterizado porque el ácido carboxílico y/o el carboxilato y, con preferencia ambos, corresponden al ester que se desea producir.
15. 17^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 16^a, caracterizado por emplearse un carboxilato de metal alcalino.
20. 18^a - Procedimiento, según reivindicación 17^a, caracterizado porque el carboxilato se deriva del litio o del sodio.
25. 19^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 18^a, caracterizado por que el carboxilato de metal alcalino se produce "in situ" añadiendo el carbonato del metal correspondiente a la mezcla de reacción que ya contiene ácido carboxílico.
30. 20^a - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 19^a, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido monocarboxílico alifático, un ácido dicarboxílico ali-

280738 - 6

-18-



fático, un ácido monocarboxílico aromático o un ácido dicarboxílico aromático, y el carboxilato es una sal de uno de dichos ácidos.

5. 21^ª - Procedimiento, según reivindicación 20^ª, caracterizado porque el ácido es ácido acético.

10. 22^ª - Procedimiento, según reivindicación 20^ª, caracterizado porque el ácido es ácido propiónico, ácido n-hexanoico, ácido adípico, ácido benzoico o ácido tereftálico.

15. 23^ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^ª a 22^ª, caracterizado por introducirse oxígeno en la mezcla de reacción, en forma de corriente del gas puro prácticamente, en forma de aire, o de una mezcla de oxígeno con un gas inerte, tal como nitrógeno.

20. 24^ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^ª a 23^ª, caracterizado porque la temperatura de la reacción es del orden de 60 a 160°C.

25. 25^ª - Procedimiento, según reivindicación 24^ª, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura próxima a 100°C.

25. 26^ª - Procedimiento de obtención de monoésteres insaturados, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 de Mayo de 1934.
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

GOMEZ ACEBO Y MOLES
S. A.