

294502



que se ionice en las condiciones de reacción, pasando a un ácido carboxílico que se conserva a una temperatura superior a 100°C y, como máximo a 200°C.

5. Por la denominación "ésteres de metalilo", tal como se emplea en esta Memoria se indican los ésteres derivados del alcohol $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.

10. Las sales de paladio empleadas en este procedimiento, pueden ser carboxilatos, por ejemplo acetato de paladio, pero especialmente cuando el procedimiento se aplica regenerativamente como luego se explica, se prefiere un haluro, distinto del fluoruro. El cloruro paladioso es el más adecuado. Es ventajoso utilizar, a la vez que la sal de paladio, un haluro, distinto del fluoruro, de un metal alcalino, por ejemplo cloruro de litio o cloruro de sodio.

15. El ácido carboxílico o el carboxilato ionizado en las condiciones de reacción, y con preferencia ambos, han de corresponder al ester que se desee obtener. Así, al preparar acetato de metalilo, han de hallarse presente ácido acético o un acetato ionizado en las condiciones de reacción y, con preferencia ambos. Son especialmente adecuados los carboxilatos de metales alcalinos, por ejemplo carboxilatos de litio y de sodio. El carboxilato ionizado en las condiciones de reacción, si se desea, puede formarse "in situ", por ejemplo añadiendo un carbonato de metal alcalino, tal como carbonato de litio o carbonato de sodio a la mezcla de reacción, que ya contenga ácido carboxílico libre.

20. Parte por lo menos del carboxilato puede según carboxilato de metal alcalino-terreo, tal como una sal

25.

30.



de magnesio o de calcio 294502

5. Pueden emplearse una gran variedad de ácidos carboxílicos y de carboxilatos ionizados en las condiciones de reacción. Por ejemplo, es posible utilizar ácidos alifáticos monocarboxílicos, tales como ácido acético, ácido propionico y ácido n-hexanoico; ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como el ácido adípico; ácidos monocarboxílicos aromáticos, tales como ácido benzóico, y ácido dicarboxílico aromáticos, tales como los ácidos ftálicos. En todos los casos, puede emplearse un carboxilato correspondiente, ionizado en las condiciones de reacción.

10. En el procedimiento de este invento, a medida que prosigue la reacción se precipita paladio metálico. Esto puede evitarse en presencia de un sistema redox, que puede ser compuesto inorgánico tal como una sal cúprica o férrica, especialmente acetato cúprico, cloruro cúprico o cloruro férrico, o puede ser un compuesto orgánico, por ejemplo paravenzoquinona, duroquinona o 2-etil antraquinona, o una mezcla de dos o más de estos compuestos. Los compuestos citados experimentan la reducción durante el procedimiento, pero pueden reoxidarse continuamente, actuando en presencia de un gas que contenga oxígeno molecular. El oxígeno o una mezcla gaseosa que lo contenga, se hace pasar con preferencia a través de la zona de reacción, mientras esta se realiza.

15. En general es preferible trabajar a unos 150°C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o a una presión total elevada, de hasta, por

20.
25.
30.



294502

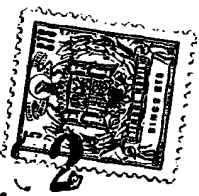
ejemplo, 10 atmósferas manométricas.

- Existe una tendencia en la reacción que se desarrolla, a la formación de ésteres butílicos terciarios, simultáneamente con los ésteres de metalo. Esta tendencia se
5. disminuye por un aumento entre la relación de la concentración de paladio y la presión parcial del isobutano. Así, cuando la reacción se realiza a presiones totales elevadas, en las que la formación de ésteres butílicos terciarios es susceptible de ser más acusada, resulta ventajoso que la
10. mezcla de gas contenga un gas inerte, por ejemplo nitrógeno como diluyente. Además en general, es conveniente que la concentración de la sal de paladio sea de 0,1 a 2 molar, con preferencia de 0,15 a 0,30 molar.

- Cuando la reacción se aplica regenerativamente,
15. se forma agua en la zona de reacción. Normalmente, al proceder a una presión elevada de hasta 5 atmósferas no se presenta la formación de agua en la mezcla de reacción, ya que el agua se elimina continuamente en los gases de escape. Si la operación se realiza a una
20. presión más elevada, el contenido de agua de la mezcla de reacción no debe llegar a un nivel en el que de lugar a una proporción perjudicial de hidrólisis del éster, y puede retirarse continuamente o a intervalos, por ejemplo por destilación.

25. Los ésteres obtenidos por el procedimiento de este invento pueden utilizarse en la preparación de polímeros y, como intermedios, en la síntesis de otros compuestos orgánicos.

- EJEMPLO 1 - Este ejemplo aclara la operación en condiciones no-regenerativas.
- 30.



2945.2

Durante dos horas se sometió a reflujo en una atmósfera de isobuteno, una solución (0,1 molar) de cloruro paladioso, y (0,5 molar) de acetato sódico, en ácido acético. Al final de este período, se añadió más acetato sódico, para obtener una solución 2,5 molar. El líquido se sometió a reflujo otras cuatro horas, y al final de este período se analizó el producto. Se había obtenido acetato de metalilo con un rendimiento de un 50% sobre la base de la cantidad de paladio empleado.

5. EJEMPLO 2 - Este ejemplo aclara la operación utilizando un sistema redox (cloruro cúprico) que sin embargo no se regenera durante el curso de la reacción.

Durante cuatro horas y en una atmósfera de isobuteno, se sometió a reflujo una solución en ácido acético de cloruro paladioso (0,05 molar), acetato de litio (1,5 molar) y cloruro cúprico (0,5 molar). El líquido se enfrió y se filtró, y el acetato de metalilo se extrajo del filtrado utilizando petróleo ligero. El rendimiento de acetato de metalilo fue de 160% sobre la base de la cantidad de paladio empleado, indicando que la reacción se había realizado regenerativamente ya que el paladio metálico que en otro caso se habría precipitado, se había reoxidado por el cloruro cúprico empleandose de nuevo en el procedimiento.

10. EJEMPLO 3 - Se prepararon soluciones para utilizarse en tres ensayos, de las composiciones indicadas en la Tabla siguiente.

	<u>Runs No</u> <u>1 and 2</u>	<u>Run</u> <u>No. 3</u>
palladous chloride	0.10 mole	0.15 mole
lithium chloride	0.2 mole	0.4 mole



294502

lithium acetate	0.4 mole	0.8 mole
cupric acetate	0.2 mole	0.4 mole
acetic acid	1 litre	1 litre

En el ensayo nº 1, se empleó una mezcla de gas cuya composición volumétrica era de 90% de isobuteno y 10% de oxígeno, mientras en los ensayos nº 2 y 3 la mezcla de gas contenía, en volumen, 20% de isobuteno;

5. 15% de oxígeno y 65% de nitrógeno. En cada uno de los ensayos, el líquido de reacción se conservó a una temperatura de 150°C, y la presión total fué de 5,25 kg/cm². Se empleó una corriente de gas rápida (400 litros/hora) y los ésteres obtenidos se recuperaron del ácido acético que se condensó en los gases de escape. Se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla siguiente
- 10.

: Ensayo Nº :	: Duración: (horas) :	: Acetato de t-butilo(gramos) :	: Acetato de metililo(gramos) :	: Ciclos :
: 1 :	: 4 :	: 68 :	: 43 :	: 3.7 :
: 2 :	: 3.5 :	: 19 :	: 36 :	: 3.1 :
: 3 :	: 4 :	: 26 :	: 105 :	: 6.3 :

La denominación ciclos tal como se emplea en la Tabla anterior indica la relación entre el peso de producto y el peso que se habría obtenido si el catalizador paladioso se hubiera consumido en una reacción estequiométrica.

15.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
- 20.



294502

- indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES", caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- "Procedimiento para la producción de ésteres" especialmente para la producción de ésteres de metalilo, de ácidos carboxílicos, caracterizado porque comprende la etapa de poner en contacto isobuteno con una sal de paladio y un carboxilato que se ionice en las condiciones de reacción, en un ácido carboxílico que se mantiene a una temperatura superior a 100°C y, como máximo a 200°C.
10. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la sal de paladio es un haluro distinto de un fluoruro y, con preferencia, es cloruro paladioso.
15. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la sal de paladio es un carboxilato, por ejemplo, acetato de paladio.
20. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la concentración de la sal paladiosa empleada es de 0,1 a 2 molar, y con preferencia de 0,15 a 0,30 molar.
25. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se aplica en presencia de un haluro distinto de un fluoruro, de un metal alcalino.
30. 6ª.- Procedimiento según reivindicación 5, ca-



294502

racterizado porque el haluro de metal alcalino es cloruro de litio o cloruro de sodio.

5. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracteriza porque el ácido carboxílico y el carboxilato ionizado en las condiciones de reacción, corresponden ambos al ester que se desea obtener.

10. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el carboxilato ionizado en las condiciones de reacción, es un carboxilato de metal alcalino.

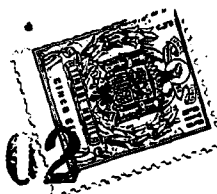
9ª.- Procedimiento según reivindicación 8, caracterizado porque el carboxilato de metal alcalino es un carboxilato de litio o de sodio.

15. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el carboxilato ionizado en las condiciones de reacción, se forma "in situ" añadiendo un carbonato de metal alcalino a la mezcla de reacción, que ya contiene ácido carboxílico libre.

20. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque, parte por lo menos del carboxilato es un carboxilato de metal alcalino-térreo.

25. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracteriza porque, el ácido carboxílico es un ácido mono- o dicarboxílico alifático o aromático, y se emplea un carboxilato correspondiente ionizado en las condiciones de reacción.

30. 13ª.- Procedimiento según reivindicación 12,



caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido acético, ácido propiónico, ácido n-hexanoico, ácido adípico, ácido benzóico o ácido ftálico.

5. 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la precipitación de paladio metálico durante la reacción se impide actuando en presencia de un sistema redox.

10. 15ª.- Procedimiento según reivindicación 14, caracterizado porque el sistema redox es una sal cúprica, una sal férrica, para benzequinona, duroquinona, o 2-etilantraquinona, o una mezcla de dos o más de estos compuestos.

15. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 caracterizado porque el sistema redox, se reoxida continuamente durante la reacción, actuando en presencia de un gas que contenga oxígeno molecular.

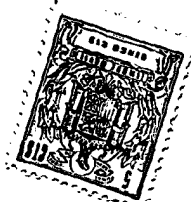
20. 17ª.- Procedimiento según reivindicación 16, caracterizado porque, a través de la zona de reacción y durante el curso de esta se hace pasar a través de la zona de reacción, oxígeno o una mezcla de gas que lo contenga.

25. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la reacción se aplica a una temperatura próxima a 150°C.

30. 19ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la reacción se aplica a una presión atmosférica, o a una presión elevada, de 10 atmósferas como máximo.

20ª.- Procedimiento según cualquiera de las

294502



reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la reacción se aplica a una presión total elevada y la mezcla de gases empleada, contiene un gas inerte, con preferencia nitrógeno como diluyente.

5.

21ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque se separa continua o intermitentemente agua de la zona de reacción, por ejemplo por destilación.

10.

22ª.- "Procedimiento para la producción de ésteres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID 1963

Madrid

15.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GONZALEZ ACEBO Y MOBER