



328195

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 21 de junio de 1.966 con el núm. 328.195

en

E S P A Ñ A

a nombre de THE LUMMUS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 385 Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL nº 316.644 solicitada el 19 de agosto de 1.965 por "Método para formar un derivado con contenido de oxígeno de un compuesto insaturado"

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para formar acetales, cetales, ésteres y orto-ésteres, sub productos de reacción de hidrólisis, y a los nuevos productos obtenidos con el mismo.

5

De forma general, se ha determinado hasta ahora que un acetal, cetal u orto-ester se forma haciendo reaccionar determinados compuestos insaturados con un alcohol primario o secundario mono- o poli-valente, en ausencia sustancial de agua y en presencia de una cantidad cata-

328 195



28 JUL

5 lítica de un compuesto de un metal noble del grupo VIII de la tabla periódica de Mendelejeff. El acetal, cetal u orto-éster así formado puede ser fácilmente hidrolizado a un correspondiente aldehído, cetona o éster, respectivamente. En la preparación del acetal, cetal, u orto-éster deseado, el rendimiento es frecuentemente poco satisfactorio debido a la aparición de reacciones secundarias y a la producción de otros productos. También, se ha encontrado que aunque se forman productos deseados, los rendimientos en éstos resultan disminuídos en virtud de reacciones secundarias y formación de otros productos.

10 Se ha encontrado ahora que se obtienen rendimientos aumentados en productos deseados, suprimiéndose las reacciones secundarias, al incluir en la reacción del compuesto insaturado con el alcohol, determinados aditivos que sirven como inhibidores.

15 Es un objeto del presente invento, por lo tanto, crear un procedimiento más eficaz para la producción de un acetal, cetal u orto-éster. Otro objeto es crear rendimientos acrecentados de productos deseados en dicho procedimiento. Otro objeto más es suprimir reacciones secundarias en dicho procedimiento. Objetos adicionales resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

20 De acuerdo con el presente invento, un inhibidor es incluido en el sistema de reacción antes identificado. El inhibidor sirve para suprimir reacciones secundarias particularmente a temperaturas de reacción relativamente altas, haciendo posible de esta manera rendimientos acrecentados en productos deseados.

25 Aditivos eficaces para inhibir reacciones se-

328195

28 JUL



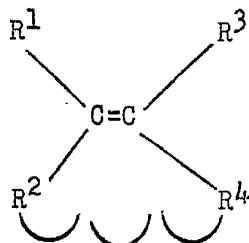
cundarias incluyen los siguientes: Un hidrocarburo aromático monohidroxilado, tales como fenol; ácido nordihidroguayarético; fenoles alcoholados tales como p-cresol, p-octilfenol y 2,6-di-butilo terciario-4-metilfenol; y fenoles halogenados tales como 2,4,6-tribromofenol; un éter fenol tal como p-metoxifenol y p-benciloxifenol; un hidrocarburo aromático polihidroxilado tal como hidroquinona, catequina y pirogalol, y derivados alcoholados y halogenados de los mismos, tales como tetrafluorhidroquinona; una quinona y sus derivados alcoholados y halogenados tales como quinona, 1,4-naftoquinona y cloranilo; un ácido fenólico y un ácido alcohólico tal como ácido digálico y ácido ascórbico; y una triarilamina tal como trifenilamina.

Se ha de sobreentender que todos dichos aditivos son eficaces en los sistemas de reacción aquí considerados, aunque no todos son de eficacia equivalente, tal como se muestra en los ejemplos ilustrativos.

La concentración de aditivo utilizado es al menos de aproximadamente 40% en peso basado en el peso de catalizador utilizado. Preferentemente, la concentración en aditivo está entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 veces el peso del catalizador. El peso de catalizador es tomado como base y es el peso de compuesto de metal noble y activador (tal como cloruro cúprico).

Tal como se ha especificado en la referencia antes indicada, los compuestos insaturados aquí utilizados están representados por la fórmula general:

328 19 52 B



5

en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están seleccionados entre hidrógeno, alcoholo, alqueno, cicloalcoholo, alcoholarilo, aralcoholo, arilo, haloalcoholo, haloarilo, halocicloalcoholo, halógeno, ciano, éster tal como $COOR^5$ en que R^5 es un radical hidrocarbonado, acilo, aciloxi (por ejemplo acetoxi), alcoxí, ariloxi, aralcoholoxi, alcoholariloxi, cicloalcoholoxi, y R^6X en que R^6 es un grupo hidrocarbonado al que está unido un grupo seleccionado entre nitro, carboxilo e hidróxilo. Sin embargo, cuando R^1 es fenilo, R^2 es distinto de fenilo y metilo. También, los compuestos halogenados insaturados no deberán tener más de dos grupos halógenos. Al menos uno de los R^1-R^4 debe ser hidrógeno.

15

Ejemplos característicos de los compuestos insaturados incluyen: Olefinas-etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno, estireno, ciclohexeno, ciclopenteno; halógenados-monocloroetileno, dicloroetileno; nitrilos-acrilonitrilo, crotononitrilo; compuestos nitrados -p-nitroestireno; ácidos carboxílicos -ácido crotónico; compuestos hidroxílicos -1,1-dimetiloletileno, ciclopentenediol-3,4, 4,4-dimetilolciclohexeno; ésteres -acetato de vinilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo; y éteres -vinil etil éter.

25

Se ha de sobreentender que se puede utilizar aquí una mezcla de dos o más compuestos insaturados.

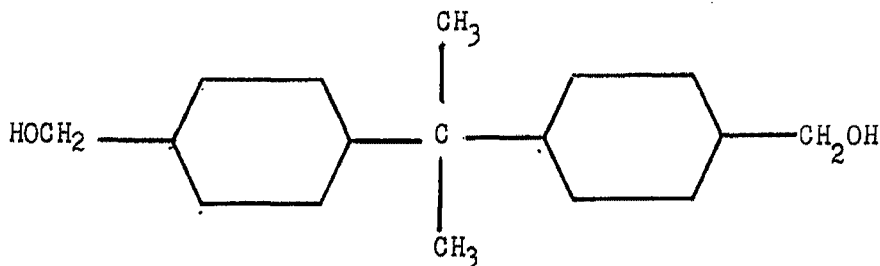
30

También, tal como se establece en la referencia, un alcohol mono- o poli-valente primario o secundario, o una

328 19 5



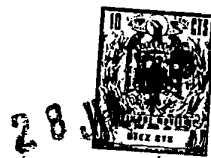
mezcla de éstos, es hecho reaccionar con el compuesto insatu-
 rado, o una mezcla de éstos. Están disponibles una variedad
 de tales alcoholes, y la naturaleza del alcohol utilizado
 influye sobre el tipo de producto obtenido. Alcoholes repre-
 5 setativos incluyen: Monovalentes -alcohol metílico, etílico,
 propílico, butílico, butílico secundario, isobutílico, bu-
 tílico terciario, pentílico, hexílico, bencílico, etileno-
 clorohidrina; dioles vecinales -etilenglicol, propilengli-
 col, 2,3-butilenglicol; dioles homovecinales -propanodiol 1,3;
 10 dioles no vecinales -hexanodiol-1,6; otros polioles -glice-
 rina, pentaeritrita, sorbita, sacarosa, mannita, 1,4-dihí-
 droximetil-benceno, 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,1-dimetilol
 etileno, 1,4-ciclohexano dimetanol, 2,2,4,4-tetrametilci-
 clobutano-1,3-diol, 2,2-propilideno bis (4-alcohol bencí-
 15 lico), es decir



Se ha de sobreentender que se puede utilizar
 aquí un único compuesto que tenga a la vez la agrupación insa-
 turada requerida y la agrupación hidróxilica especificada, en
 25 vez del compuesto insaturado individual y alcohol. Son ilus-
 trativos de tales compuestos: 1,1-dimetilol etileno; ciclo-
 pentenodiol-3,4 y 4,4-dimetilolciclohexeno.

Generalmente, se utilizan al menos aproxima-
 damente 2 porciones molares de un alcohol por cada porción
 30 molar de compuesto insaturado. Preferiblemente se utilizan

328195



de 3 a 10 porciones de alcohol.

En los sistemas de catalizador aquí utilizados, un compuesto de un metal noble del grupo VIII de la tabla periódica de Mendelejeff es utilizado en cantidad catalítica tal como se establece en la referencia. Son característicos de dichos metales: paladio, iridio, rutenio, rodio, platino y osmio. Los metales son utilizados en la forma de un compuesto metálico. Aniones asociados con los metales pueden ser cualquiera de una gran variedad de ellos, prefiriéndose los halogenuros. Las cantidades catalíticas de compuesto metálico serán generalmente desde una proporción molar de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,04, basado sobre el compuesto insaturado. Razones económicas atenuan la utilización de grandes cantidades de compuesto metálico.

El compuesto de metal noble, tal como se ha establecido anteriormente, es preferiblemente utilizado con un activador que tiene un potencial de oxidación suficiente para cambiar de valencia del metal noble desde un estado de valencia inferior a uno superior. Representativo y preferido entre dichos activadores es el cloruro cúprico. Otros, incluyen sistemas redox tales como compuestos de metales que tienen diversos estados de oxidación, es decir compuestos de cobre, plata, estaño, plomo, cerio, mercurio, níquel y hierro. Aniones asociados con los metales pueden ser cualquiera de una gran variedad, incluyendo nitratos y acetatos, concediéndose la preferencia a los halogenuros, y particularmente a los cloruros. Representativos de dichos activadores son: Cloruro, bromuro, fluoruro, acetato, citrato, acetilacetato, benzoato,

328195 28 JUL



5 ferrocianuro y nitrato cúpricos; yoduro, tiocianato y cianuro cuprosos; cloruros férrico y ferroso; cloruro mercúrico; cloruro cobaltoso; y acetato de plata. La proporción molar de activador a compuesto de metal noble está entre aproximadamente 0,1:1 a 100:1.

10 Las dicetonas vecinales son activadores particularmente ventajosos tal como se muestra en las solicitudes Serial n: 474.460 y 474.506 antes mencionadas. Características de tales dicetonas son: 1,2-butanodiona; 2,3-butanodiona (diacetilo); 3,4-hexanodiona; y 1,2-difeniletanodiona (bencilo).

15 Así, los activadores de dicetona incluyen dicetonas vecinales y dicetonas en las que los grupos ceto están separados por un grupo $-\overset{\cdot}{C}=\overset{\cdot}{C}-$.

20 Compuestos susceptibles de oxidación a dicetonas vecinales son también útiles como activadores. Tales compuestos están ilustrados por: Acetoina (que es oxidada a diacetilo) y benzoina (que es oxidada a bencilo).

25 Activadores particularmente preferidos son el vencilo y el cloranilo.

La concentración de la dicetona vecinal o de su precursor varía entre aproximadamente 1:1 y 100:1, basado en el compuesto de metal noble.

25 El yodo es también útil como activador.

30 El oxígeno puede ser considerado también un activador en la reacción, en la que puede ser utilizado con un compuesto de metal noble y con o sin uno o más de los otros activadores antes mencionados. Tal como se apreciará fácilmente, la proporción molar del compuesto insaturado a oxígeno es ajustada preferiblemente para evi-

328 19 5



tar la explosión. La proporción es del orden de aproximadamente 0,2:1 a 4:1; sin embargo, se prefieren proporciones de 0,3:1 a 1:1.

5 La presión de oxígeno es generalmente desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 17,5 kg/cm² manométricos.

Aunque no es esencial, es generalmente deseable incluir en el sistema de catalizador una pequeña cantidad de un ácido, tal como un ácido halogenado. El ácido sirve para solubilizar el compuesto de metal noble en el alcohol. El ácido clorhídrico puede ser utilizado con cloruro paladioso y cloruro cúprico.

10 Se pueden utilizar disolventes mutuos con un alcohol. Disolventes mutuos apropiados son: Dimetilformamida, percloroetileno, clorobenceno, dioxano, acetónitrilo, dialcohol éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, benceno y otros hidrocarburos aromáticos.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos del invento. Sin embargo, se ha de sobreentender que el invento no ha de ser considerado como limitado a los materiales y condiciones particulares citados en ellos.

EJEMPLO 1

25 Se efectuaron pares de oxidaciones paralelas de olefinas en alcoholes, con o sin antioxidante fenólico añadido a la carga de reacción. En esta serie de reacciones, el catalizador de paladio estaba en forma de 0,355 g. de cloruro paladioso. El cloruro cúprico se utilizó en una concentración de 0,855 g. de CuCl₂.2H₂O. En un reactor de vidrio Pyrex de pared gruesa, de 500 ml. de



capacidad, se añadió la cantidad deseada de catalizador, activador, 40 ml. de un alcohol, 10 ml. de un compuesto insaturado y 2 g. de 2,6-dibutilo terciario-p-cresol.

El reactor fué tapado y cerrado herméticamente. El reactor fué purgado poniendolo a presión 3 veces con oxígeno a 2,10 kg/cm² manométricos y después evacuando. El reactor fué puesto después a presión a 2,10 kg/cm² manométricos de oxígeno, se comenzó la agitación y comenzó también el calentamiento. El caldeo se efectuó en menos de 15 minutos a partir de cualquier temperatura hasta 100°C. La oxidación se efectuó entonces de manera isotérmica durante 2 horas. Después de enfriar, el reactor fué evacuado y cada mezcla de reacción fué recogida para su análisis.

La caída de presión de oxígeno durante un ensayo proporciona una indicación del grado de reacción. Cuanto mayor es la caída de presión, mayor es la reacción.

Los resultados de la serie de ensayos están dados abajo en la tabla 1.

20

TABLA 1

Compuesto insaturado	Alcohol	Caída de presión, kg/cm ²	
		sin inhibidor	con inhibidor
Octeno-1	etilénglicol	5,25	4,2
Estireno	etilénglicol	8,4	6,3
25 Acrilonitrilo	propilenglicol	7	2,1
Acrilato de etilo	etilo	4,2	ninguna

Se ha de observar a partir de los datos en la Tabla 1 que se muestra una diferencia sustancial en la caída de presión para las reacciones que comprenden: estireno, acrilonitrilo y acrilato de etilo. En cada caso,

30

328 195



la olefina es relativamente lenta para reaccionar en el sistema de reacción catalítica, pero es susceptible de autooxidación.

5 El inhibidor reduce materialmente la velocidad y extensión de absorción de oxígeno.

EJEMPLO 2

10 10 ml. de estireno y 40 ml. de alcohol etílico fueron cargados en un reactor-agitador de vidrio junto con cloruro paladioso y cloruro cúprico para producir respectivamente, 0,0281 y 0,1171 moles/litro, la mezcla fué calentada a 30°C. y agitada a esta temperatura bajo 3 atmósferas de oxígeno durante 120 minutos, después enfriada y el contenido fué analizado por cromatografía gaseosa cuantitativa. Se encontró que la conversión de estireno era de 90%, y el rendimiento de productos carbonílicos normales, determinado después de hidrólisis ácida del acetal, era de 59% en forma de fenilacetaldehído y acetofenona. Se encontró que aproximadamente 41% del estireno reaccionado se había convertido en productos secundarios, de los cuales el componente principal era benzaldehído. En un ensayo paralelo se cargaron los mismos reaccionantes y sales, junto con 0,5 g. (0,091 moles/litro) de hidroquinona, y la mezcla fué sometida a condiciones idénticas de oxidación, después de lo cual se encontró que la conversión del estireno era de 80% y que el rendimiento de productos carbonílicos normales aumentó de 59% a 74%, mientras el rendimiento combinado en productos secundarios disminuyó de 41% a 26%.

15

20

25

30

328195



28 JUN

EJEMPLO 3

5 Bajo condiciones de oxidación normales en
alcohol sustancialmente anhidro, el producto de oxidación
primario, un acetal, es sometido a una reacción de oxida-
ción secundaria para producir el correspondiente éster.
Así, se cargaron 50 ml. de una mezcla de acetal y al-
cohol etílico (preparada combinando 20% de acetaldehído y
80% de alcohol etílico en volúmen) en un reactor-agitador
10 de vidrio, junto con cloruro paladioso y nitrato cúprico
para producir 0,02 y 0,1 moles/litro, respectivamente, y
la mezcla fué calentada a 90°C. y agitada a esta tempe-
ratura bajo 3 atmósferas de oxígeno durante 120 minutos,
después fué enfriada y el contenido fué analizado por cro-
matografía gaseosa cuantitativa. Se encontró que 21,4% (ba-
15 se molar) del acetal se había oxidado aún más a acetato
de etilo. En un experimento paralelo, utilizando otra par-
te alícuota de la misma mezcla de acetal-alcohol etílico
y las mismas cantidades de cloruro paladioso y nitrato
20 cúprico pero con la adición de 0,1 moles por litro de
hidroquinona, y calentando bajo las mismas condiciones,
se encontró que solo 10,6% (base molar) del acetal se ha-
bía oxidado aún más a acetato de etilo, una reducción del
producto secundario a menos de la mitad de lo encontrado
25 en el ensayo testigo.

EJEMPLO 4

25 ml. de 2,5-dihidrofurano y 25 ml. de
alcohol isopropílico fueron cargados en un reactor-agi-
30 tador de vidrio junto con cloruro cúprico y cloruro pala-

328 19 5



28 ml

5 dioso para producir 0,1 y 0,02 moles/litro, respectivamente, la mezcla fué calentada a 50°C. y agitada a esta temperatura bajo 3 atmósferas de oxígeno durante 120 minutos y después fué enfriada y el contenido fué analizado por cromatografía gaseosa cuantitativa. La conversión de dihidrofurano fué de 21% y el rendimiento en tetrahidrofurano oxigenado fué de 84%. En un ensayo paralelo con todas condiciones idénticas excepto la adición de 0,5 g. (90,0805 moles/litro) de p-metoxifenol, la conversión de dihidrofurano fué también de 21% pero el rendimiento de tetrahidrofurano oxigenado fué aumentado desde 84% a 89% y el rendimiento en producto secundario fué reducir desde 16% a 11%.

15

EJEMPLO 5

25 ml. de 1-octeno y 25 ml. de alcohol metílico fueron cargados en un reactor-agitador de vidrio junto con 1 mol.-mg. de cloruro paladioso y 5 moles-mg. de cloruro cúprico-dihidratado, la mezcla fué calentada a 50°C., y agitada a esta temperatura bajo 3 atmósferas de oxígeno durante 120 minutos, después fué enfriada y el contenido fué analizado por cromatografía gaseosa. Se efectuó también una oxidación paralela, idéntica en todos los aspectos a la anterior excepto por la adición de 1,00% (v/v) de p-cresol a la mezcla de reacción justamente antes de la oxidación. Los resultados encontrados son los siguientes:

25

328195



28 JUN

p-cresol presente	Conversión de octeno	Rendimiento de 2-octanona	Rendimiento de producto secundario
--	49,6%	96,8%	3,16%
5 1,00% (v/v)	81,4%	98,5%	1,43%

Así, la oxidación llevada a cabo con p-cresol presente no solamente proporcionó un mayor rendimiento en 2-octanona, siendo reducido el producto secundario a menos de la mitad de lo encontrado en ausencia del cresol, sino que también y de manera sorprendente efectuó una marcada mejora en la conversión de octeno a octanona.

EJEMPLO 6

Se efectuaron una serie de ensayos para determinar la eficacia de una variedad de aditivos como inhibidores. Los resultados están dados en la tabla II siguiente, en la que se muestran inhibidores eficaces juntamente con compuestos que son ineficaces o, en realidad perjudiciales.

Esta serie de ensayos se efectuó con partes alícuotas de 50 ml. de una mezcla 20-80 (en volúmen) de ciclohexeno y alcohol butílico terciario, en un reactor-agitador de baja presión. La reacción se condujo con 50 ml. de mezcla 0,178 g. (1 mol.-mg.) de cloruro paladioso, 0,853 g. (5 moles-mg.) de cloruro cúprico dihidratado y 5 moles-mg. del aditivo. La carga de reacción fué agitada durante 120 minutos a 80°C. bajo 3 atmósferas de oxígeno.

328 19 5



TABLA II

	<u>g/100 ml.</u>	<u>Aditivo</u>	<u>% de rendimiento de ciclohexa- nona</u>
5	nada	ninguno	23
	3,22	ácido digálico	49
	1,76	ácido ascórbico	45
	2,06	p-octilfenol	39
	0,94	fenol	45
10	3,02	ácido nordihidroguayarético	49
	1,82	tetrafluorhidroquinona	39
	3,32	2,4,6-tribromofenol	46
	2,20	2,6-di-ter-butyl-4-metilfenol	28
	1,74	trimetildihidroquinoleína	
15		polimerizada (1)	nulo
	2,46	cloranilo	40
	1,58	1,4-naftoquinona	46

(1) Este compuesto es un oxidante comercial,
20 que contiene nitrógeno, vendido por R. T.
Vanderbilt Co. como "Age Rite Resin D".

Tal como se revela por los resultados
tabulados en la tabla II, un ácido fenólico tal como ácido
ascórbico (que puede ser considerado también un enol). El
25 fenol y un cierto número de fenoles sustituidos han muestra-
do también ser eficaces. Grandes cantidades de quinonas,
a saber cloranilo y 1,4-naftoquinona, son eficaces para
mejorar el rendimiento en ciclohexanona, aunque no se me-
jora la conversión de ciclohexeno. Tal como se muestra, un
30 antioxidante comercial, una trimetildihidroquinoleína poli-



merizada, no solamente es ineficaz como aditivo sinó que es realmente perjudicial.

5 Aunque el 2,6-di-butilo terciario-4-metil-
fenol es de menos eficacia que los otros fenoles ilustra-
tivos, se ha de observar que el mismo aditivo es mucho más
eficaz en los sistemas de reacción mostrados en la Tabla I
anterior. La comparación de los resultados obtenidos con
2,6-di-butilo terciario-4-metilfenol, tal como se muestra
10 en las tablas I y II indica, que este aditivo es más efi-
caz con una olefina que tiene un sustituyente que recoge
electrones tal como un grupo ciano (CN), éster, fenilo o
alcoholo.

EJEMPLO 7

15 En este ejemplo, se muestra un cierto número
de compuestos nitrogenados. Aunque se muestra que una
triarilamina-trifenilamina- es eficaz como aditivo por
una marcada mejora en el rendimiento de ciclohexanona,
con una menor conversión de la carga de olefina, ciclo-
20 hexeno, aminas de otro carácter y otros compuestos ni-
trogenados o son ineficaces por reducir sustancialmente
la conversión 3 veces o más, o por suprimir completamente
la reacción.

25 Se efectuó una serie de ensayos con 40 ml.
de etanol y 10 ml. de ciclohexeno, junto con 1 g. de
aditivo, 0,25 g. de cloruro paladioso y 1 g. de cloruro
cúprico dihidratado. Una carga de reacción de dichos ma-
teriales fué agitada durante 120 minutos a 50°C. bajo
3 atmósferas de oxígeno, en un reactor-agitador de baja
30 presión.

328 195

28



Los resultados están dados en la tabla III siguiente:

TABLA III

	<u>Aditivo</u>	<u>% de conversión de ciclohexeno</u>	<u>% de rendimiento, de ciclohexanona</u>
5	ninguno	76	57
	trifenilamina	50	82
	N-metildifenilamina	25	88
10	difenilamina	16	67
	tribencilamina	12	90
	tri-n-butilamina	8,6	99 +
	piridina ^a	--	nulo
	2-picolina ^a	--	nulo
15	2,6-lutidina ^a	--	nulo
	2,4,6-colidina ^a	--	nulo

(a) Estos, son líquidos; correspondientemente se utilizaron porciones de 1 ml., en vez de porciones de 1 g.

20 Condiciones de reacción que influyen sobre la formación de los productos incluyen: Temperatura, concentración en olefina, concentración en compuesto de metal noble, concentración en activador, presión de oxígeno, acidez y cantidad de agua añadida. Dichas condiciones están ilustradas en detalle en las solicitudes anteriores antes

25 mencionadas, a las cuales se hace referencia.

Los compuestos formados de acuerdo con este invento son útiles tal como se indica anteriormente. Por ejemplo materiales polímeros polihidroxilados de peso molecular relativamente bajo pueden ser utilizados como el

30 componente o componentes de polirol en la formación de re-

328195



5 sinas de poliisocianato o de poliéster. Los dioxolanos pueden ser utilizados como disolventes y como medios de transmisión de calor de alto punto de ebullición. Los materiales aquí descritos tal como lo apreciarán fácilmente los técnicos en la materia, pueden ser utilizados como productos químicos intermedios. A título de ilustración, los nitrilos así formados pueden ser convertidos por métodos convencionales en las correspondientes aminas o ácidos carboxílicos.

10 Se ha de sobreentender que se pueden efectuar muchas modificaciones dentro del alcance del presente invento sin salirse del espíritu del mismo, y se piensa que el invento incluya todas dichas modificaciones.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 3 de enero de 1.966, bajo el nº 517.981, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 316.644, solicitada el 19 de agosto de 1.965, por: "Método para formar un derivado con contenido de oxígeno de un compuesto insaturado", particularmente para formar un acetal, un cetal o un orto-éster, y

328 195



5 productos de hidrólisis de los mismos, caracterizados por
poner en contacto un compuesto olefínico, un compuesto hi-
droxílico, y hasta aproximadamente 30% en peso de agua,
en presencia de una cantidad catalítica de un compuesto de
10 metal noble del grupo VIII de la tabla periódica de Mendele-
lejev, y un inhibidor, siendo la concentración de dicho
inhibidor de al menos aproximadamente 40% en peso de la
concentración de dicho compuesto de metal noble, siendo
dicho inhibidor un hidrocarburo aromático monohidroxílico,
15 derivados halogenados y alcoholados de los mismos, un
hidrocarburo aromático polihidroxílico, derivados haloge-
nados y alcoholados de los mismos, un éter-fenol, una
quinona, derivados alcoholados y halogenados de la mis-
ma, un ácido fenolcarboxílico, un ácido alcohol carboxí-
lico, o una triarilamina.

2.- Las mejoras definidas en la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha puesta en contacto se efectúa en presencia de un activador y de oxígeno y la concentración de dicho inhibidor es al menos de aproximadamente 40% en peso de la concentración de dicho compuesto de metal noble y de un activador incluido en él.

3.- Las mejoras definidas en la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el compuesto hidroxílico es un alcohol polivalente.

25 4.- Las mejoras definidas en la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas por que el compuesto hidroxílico es un alcohol monovalente y la cantidad de agua está entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 30% en volumen.

30 5.- Las mejoras definidas en las reivindi-

328195



caciones 1 ó 2, caracterizadas por que el compuesto hidroxí-
lico es un alcohol monovalente y la cantidad de agua es
hasta de aproximadamente 0,2% en volúmen.

5 6.- Las mejoras definidas en cualquiera de
las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque la con-
centración de dicho inhibidor es de aproximadamente 2 a
aproximadamente 10 veces el peso de dicho compuesto de
metal noble y un activador incluido en él.

10 7.- Las mejoras definidas en una cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque dicho
hidrocarburo aromático monohidroxílico es fenol, p-cresol,
p-octilfenol, 2,6-di-butilo terciario-4-metilfenol ó
2,4,6-tribromofenol.

15 8.- Las mejoras definidas en una cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque di-
cho hidrocarburo aromático polihidroxílico es hidroquino-
na, catequina, pirogalol o tetrafluorhidroquinona.

20 9.- Las mejoras definidas en una cualquiera
de las reivindicaciones 1-6, caracterizadas porque dicho
éter-fenol es p-metoxifenol o p-benciloxifenol.

10.- Las mejoras definidas en una cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizadas porque dicha
quinona es quinona, 1,4-naftoquinona o cloranilo.

25 11.- Las mejoras definidas en una cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque dicho
ácido es ácido digálico o ácido ascórbico.

328195



12.- Las mejoras definidas en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque dicha amina es trifenilamina.

5 13.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 316.644 solicitada el 19 de agosto de 1.965 por "Método para formar un derivado con contenido de oxígeno de un compuesto insaturado".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

10

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

Madrid,

28 JUL 1965

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

fb.