

PATENTE DE INVENCION



22 MAR 1916
Ref: I.C.I. Case No. H. 19160.

338343

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la oxidación de compuestos insaturados".

=====

Solicitante. IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W. 1, Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a la producción de ésteres insaturados.

En la memoria de la patente británica No. 964001 hemos descrito y reivindicado la producción de ésteres carboxílicos de alcoholes insaturados poniendo en con-

5.

- 2
338343

22



5. tacto una alfa-olefina con una sal de paladio, bien en condiciones sensiblemente anhidras o en presencia de una pequeña cantidad de agua según se definia y en presencia de un ácido carboxílico, iones de carboxilato, un sistema redox y oxígeno molecular.

10. En una patente española No. 309.337, ulterior, describíamos y reivindicábamos la producción de acetato de alilo poniendo en contacto propileno con una sal de paladio en presencia de ácido acético, el acetato de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo o de cobre, oxígeno molecular y una sal de cobre, bien en condiciones anhidras o en presencia de una cantidad de agua que no excediera del 20 %, basado en el peso total del ácido acético y el agua y en ausencia de iones de haluro en concentraciones superiores a 0,20 moles por litro, siendo la concentración del acetato de 0,20 moles por litro, por lo menos.

15. En la patente española No. 309.338 describíamos también un procedimiento mediante el cual se oxidan ciertos compuestos insaturados en presencia de una sal de paladio, un ácido carboxílico alifático que contiene de 2 a 10 átomos de carbono y una sal de cobre o hierro (sistema redox). Puede haber presente hasta un 20 % de agua e iones cloruro o bromuro. Se ejemplifica el acetato de alilo como material precursor apropiado, en cuyo caso los productos oxidados comprenden acroleína, ácido acrílico y diacetato de alilideno.

20. En la patente española No. 334.858 hemos descrito un desarrollo de los procedimientos arriba ci-

30.



- tados, en cuya patente describíamos y reivindicábamos un procedimiento para la oxidación de compuestos insaturados en condiciones de concentración mínima de iones haluro y en presencia de una oxima o en una solución a la que se hubiera añadido un compuesto de
5. nitrato, nitrito, nitrosilo, nitro o nitroso. En una de las modalidades de este último procedimiento se ponían en contacto un compuesto olefínico y oxígeno molecular con una solución que comprendía una sal
10. de paladio, un ácido carboxílico, iones carboxilato, además de aquellos proporcionados por la autoionización del ácido carboxílico, un sistema redox, hasta un 20 % en peso de agua y como máximo 0,05 iones-gramo de haluro por litro de solución, bien en presencia
15. de una oxima como puede ser una acetoxima, formaldoxima o acetaldoxima o en una solución a la que se añadiera un compuesto de nitrato, nitrito, nitrosilo, nitro o nitroso.

- En todos los procesos de elaboración citados,
20. el sistema redox preferido es una sal de cobre, siendo los carboxilatos las sales apropiadas, tal como el acetato; haluros tales como el cloruro o bromuro; y los nitratos. La sal de cobre puede añadirse en su forma cuprosa o cúprica, hallándose presentes ambas
25. formas durante los procesos respectivos de elaboración.

- Hemos descubierto que, durante los procesos de elaboración descritos, se puede formar dióxido de carbono como subproducto, particularmente cuando se
30. produce acetato de alilo a partir de propileno por el

- 4 -
338343

22 M



procedimiento descrito en la patente española No. 309.337 o cuando se produce acetato de vinilo a partir de etileno por el procedimiento descrito en la patente española No. 334.858.

5. El presente invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la oxidación de compuestos insaturados en el que se reduce grandemente dicha formación de dióxido de carbono.

10. Según el presente invento, el procedimiento para la oxidación de compuestos insaturados comprende la operación de poner en contacto un compuesto olefínico y oxígeno molecular con una solución que comprende una sal de paladio, un ácido carboxílico, iones carboxilato además de los que proporciona la autoionización del ácido carboxílico, hasta un 20 %
15. en peso de agua, un máximo de 0,2 iones-gramo de haluro por litro de solución, una sal de cobre y un sistema redox inorgánico que tiene un potencial normal de oxidación más elevado en las condiciones de reacción que el par redox cuprosocúprico.

20. Preferentemente, el sistema redox no deberá tener un potencial normal de oxidación mayor que el del par redox cobaltoso-cobáltico en la solución en cuestión.

25. Por el término "un potencial normal de oxidación superior" en esta memoria queremos decir un potencial normal de oxidación que sea mayor y tenga el mismo signo que el par redox cuprosocúprico. Por ejemplo, según el esquema convencional $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + e^-$ puede ser +0,167 o -0,167. Por el mismo motivo,
30.



338343



5. La relación entre los potenciales normales de oxidación del par redox cuproso-súprico y otros sistemas redox en la solución es complicada por el efecto del disolvente y la naturaleza y concentración de otros iones presentes particularmente aniones asociados con el catión de cobre y el otro sistema redox inorgánico. No obstante, se puede elegir un sistema redox apropiado, determinando los potenciales normales relevantes de oxidación del modo conocido, por ejemplo mediante medidas de potencial en el sistema en cuestión.

10.

Hemos descubierto que los sistemas redox inorgánicos que contienen sales metálicas en los que el metal pueda existir en diversos estados de valencia resultan particularmente útiles en el procedimiento presente. Dichos metales, en las condiciones del proceso de elaboración, pueden cambiar de una forma reversible de un estado de valencia a otro aunque en todo momento el metal se halla en forma iónica. Los sistemas redox empleados en el procedimiento, comprenden sales de oro, talio e iridio, preferiblemente sales de cerio y hierro y, mejor aún, sales de cobalto. Los carboxilatos son las sales apropiadas que se pueden usar, especialmente los carboxilatos que corresponden al ácido carboxílico o a los iones carboxilato usados en el procedimiento, por ejemplo acetatos; y haluros, particularmente cloruros o bromuros, suponiendo que no se exceda del límite de concentración de iones haluro; o nitratos. Aunque se pueden usar

15.

20.

25.

30.



338343²²

- sales de manganeso en el procedimiento, por el hecho de que en las condiciones de la reacción pueden cumplir con el criterio de un sistema redox con un potencial normal de oxidación superior al de la sal de cobre, la propiedad única del manganeso como catalizador de oxidación puede hacerlo deletéreo en el proceso de elaboración dando lugar a productos de oxidación indeseables. Por consiguiente, es preferible en general no usar sales de manganeso con este procedimiento. Igualmente es preferible no usar sales de mercurio porque éstas tienen la tendencia de precipitar mercurio y posiblemente paladio de la solución.
- 5.
- 10.

- La sal de cobre usada en el procedimiento puede ser un carboxilato de cobre, particularmente un carboxilato correspondiente al ácido carboxílico o a los iones carboxilato; un haluro, como es el cloruro o bromuro, suponiendo que no se exceda del límite estipulado de haluro; o nitrato de cobre. La sal de cobre se halla presente preferentemente en una concentración comprendida entre 0,05 a 0,4 moles por litro y el sistema redox en una concentración del orden de 0,1 a 10 veces la concentración de la sal de cobre, mejor aún del orden de 1 a 5 veces la concentración de la sal de cobre.
- 15.
- 20.

- El sistema redox inorgánico puede añadirse como tal o formarse in situ. De esta forma se puede formar un carboxilato metálico apropiado añadiendo el metal, su carbonato, hidróxido u óxido al medio de reacción que contiene el ácido carboxílico.
- 25.

- Los compuestos olefinicos particularmente áti-
- 30.

338343



- les en el procedimiento presente son las alfa-olefinas (v.g., olefinas que contienen el grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$). Las alfa-olefinas puede ser una alfa-olefina alifática que contenga hasta 20 átomos de carbono o más, v.g., alfa-olefinas de parafina pirolizada de una fracción de C_{14} , o una alfa-olefina sustituida con arilo, v.g., estireno. La alfa-olefina contiene preferentemente 12 átomos de carbono como máximo, v.g., n-hexeno-1, n-octeno-1, o 3:5:5-trimetil-hexeno-1; mejor aún 4 átomos de carbono como máximo, v.g., etileno, propileno, n-butano-1 o isobuteno. También se puedan usar con este procedimiento las olefinas no terminales que contienen de 4 a 8 o más átomos de carbono, como es el n-buteno-2 o n-octeno-2, al igual que las diolefinas tales como butadieno y butadienos sustituidos, por ejemplo piperileno. Otros compuestos olefínicos importantes comprenden los ácidos, alcoholes y ésteres olefínicos; por ejemplo, se pueden oxidar acetato de alilo y alcohol de alilo para tener acroleína y/o ácido acrílico mediante el procedimiento siguiente.

- El ácido carboxílico usado en el procedimiento puede ser un ácido alifático o aromático, mono- o dicarboxílico. Se pueden citar como ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos útiles para este procedimiento aquellos que contienen hasta 20 átomos de carbono, particularmente hasta 12 átomos de carbono, como por ejemplo ácido acético, ácido propiónico y ácido n-hexanoico. El ácido adípico es un ácido dicarboxílico alifático apropiado y los ácidos benzoico y ftálico, especialmente el ácido tereftálico, son ácidos

338343



mono- y di-carboxílicos aromáticos apropiados, respectivamente.

5. Los iones carboxilato adicionales a los producidos por la autoionización del ácido carboxílico pueden derivarse de cualquier ácido mono- o di-carboxílico, alifático o aromático. Preferiblemente se derivan de uno de los ácidos mencionados en el párrafo anterior y es mejor que correspondan al ácido carboxílico usado en el proceso de elaboración.
10. El éster producido según el presente invento corresponderá al ácido carboxílico o a los iones carboxilato y en muchos casos a ambos. Cuando hay presentes ácido acético o iones acetato el producto del proceso de elaboración contendrá o consistirá en un acetato.
15. No obstante, cuando difieren el ácido carboxílico y los iones carboxilato, se puede obtener un solo éster derivado del ácido carboxílico o iones carboxilato o una mezcla de tales ésteres, dependiendo de otros factores de volatilidad y estabilidad relativas de los posibles productos. De los iones carboxilato que se pueden emplear, resultan más convenientes los derivados de carboxilatos de metal alcalino o metal alcalino térreo. Por ejemplo, los carboxilatos de calcio, bario, magnesio y, especialmente, litio, sodio y potasio son particularmente apropiados para el presente invento.
20. Los iones carboxilato pueden formarse in situ como, por ejemplo, mediante la reacción de un carbonato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo con el ácido carboxílico. Cuando se usan en este procedimiento sales de ácidos dicarboxílicos, tanto las disales como
- 25.
- 30.

- 9 -
338343



- las sales de ácido como las de ftalato ácido de potasio son fuentes apropiadas de iones carboxilato. También se pueden usar ácidos y sales de ácidos que hayan sufrido una esterificación parcial, como por ejemplo, ftalato ácido de etilo y las sales ionizables del mismo como el ftalato de potasio etilo. El uso de ácidos dicarboxílicos y/o los carboxilatos correspondientes producen la esterificación de uno o ambos grupos de carboxilato. Se pueden producir ésteres tales como adipatos y ftalatos y estos compuestos resultan particularmente apropiados para usarlos como plastificantes. El carboxilato que proporciona iones carboxilato puede estar presente, convenientemente, en una concentración de hasta 4 moles por litro, preferiblemente de 0,5 a 4,0 moles por litro.

- Las sales paladosas que se usan en el procedimiento presente comprenden las de un ácido carboxílico, o las de iones carboxilato usados en el proceso de elaboración, por ejemplo acetato paladoso. También se puede usar nitrato paladoso. Se pueden usar haluros paladosos, v.g., cloruro o bromuro paladoso en el supuesto que la concentración de iones haluro resultantes sea inferior a la del máximo estipulado.

- La sal paladosa puede formarse también in situ añadiendo paladio metálico.

- Es preferible que la sal paladosa esté presente en una concentración de hasta 0,1 moles por litro, preferiblemente de 10^{-5} a 10^{-2} moles por litro, por ejemplo de unos 5×10^{-3} moles por litro. El contenido de agua de la solución es preferentemente inferior al 10%



338343

en peso, aunque el procedimiento puede llevarse a cabo satisfactoriamente cuando la concentración de agua se halla comprendida entre un 5 y un 15% en peso y se pueden tolerar concentraciones de hasta un 20% en peso.

5. Es preferible que la concentración del compuesto olefinico en la solución sea de hasta 5 moles por litro. Cuando el compuesto olefinico es gaseoso, como por ejemplo etileno, esta concentración se puede conseguir empleando presiones parciales del compuesto olefinico de hasta
10. 100 atmósferas. Se usan preferentemente presiones del orden de 2 a 60 atmósferas. La presión del oxígeno puede ser de hasta 5 atmósferas y es preferible que exceda de 0,1 atmósfera. También es preferible, cuando se usa un compuesto olefinico gaseoso, que la concentración de oxígeno en la mezcla de oxígeno/compuesto olefinico sea inferior a la concentración a la que el gas resulte inflamable. Así, cuando el compuesto olefinico es etileno, esta concentración es de un 3 a un 7% en volumen. Para compuestos olefinicos gaseosos tales como el etileno y propileno la velocidad de introducción de la mezcla de gas en la solución puede ser convenientemente de 100 a 2000 litros por litro de solución por hora. Las velocidades más elevadas, por ejemplo de 1000 a 2000 litros por litro de solución por hora, son preferibles para el etileno y las mas bajas, por ejemplo de 200 a 1600 litros por litro de solución
25. por hora, son preferibles para el propileno.

El procedimiento puede llevarse a cabo con ventaja a una temperatura del orden de 50°C a 150°C, preferiblemente de 80°C a 135°C.

30. El procedimiento puede llevarse a cabo usando



338343

22 MAR 1937

- un exceso del ácido carboxílico como disolvente o un disolvente polar orgánico adicional. Los disolventes apropiados comprenden las amidas tales como la acetamida y benzamida; amidas sustituidas tales como la formamida de N,N-dimetilo, N-metilacetamida y N,N-dimetilacetamida; nitrilos tales como el acetonitrilo y benzonitrilo; sulfóxidos tales como los dialquilsulfóxido, especialmente el dimetilsulfóxido y sulfonas tales como el sulfolano y sulfolanos sustituidos.
5. Se pueden usar compuestos nitro aromáticos y alifáticos que son disolventes conocidos, v.g., nitrobenceno o nitroparafinas. También se puede usar un éster correspondiente al anión del éster que se va a producir (por ejemplo, cuando se produce acetato insaturado, se puede emplear como disolvente un acetato que puede ser 1,1-diacetoxietano o 1,2-diacetoxietano). El disolvente puede formar convenientemente de un 5 a un 95 % en peso del medio de reacción.
- 10.
- 15.

- El procedimiento del presente invento se realiza preferentemente en concentraciones bajas de iones haluro. De preferencia, la concentración de iones haluro es inferior a 0,05 iones-gramo por litro y cuando el compuesto olefínico es propileno, resulta ventajoso que la concentración de iones haluro sea inferior a 0,03 iones-gramo por litro. Para obtener un mayor beneficio del invento, se pueden emplear concentraciones de iones haluro inferiores a 0,01 iones-gramo por litro y siempre que sea posible, resulta ventajoso que la reacción se lleve a cabo con una ausencia sustancial de iones haluro.
- 20.
- 25.
- 30.



338343 22 MAR 1967

- Cuando se usan concentraciones bajas de iones haluro, por ejemplo inferiores a 0,05 iones-gramo por litro, el procedimiento del invento se puede combinar con toda ventaja con el descrito en la patente española No. 334.858 mencionada anteriormente, realizándose la reacción preferiblemente en presencia de una oxima o, aunque es menos preferible, en una solución a la que se ha añadido un compuesto de nitrato, nitrito, nitrosilo, nitro- o nitroso-. Son oximas apropiadas la formaldoxima, acetoxima o acetaldoxima, mientras que los nitratos o nitritos apropiados comprenden nitratos inorgánicos y nitritos inorgánicos, que pueden añadirse total o parcialmente como aniones enlazados a los componentes catiónicos del procedimiento.
5. También se pueden usar nitratos de metal alcalino o nitritos de metal alcalino, particularmente nitrato o nitrito de sodio o litio. No obstante, es preferible añadir el nitrato o nitrito en forma de ácido nítrico o nitroso, bien directamente o añadiendo el anhídrido gaseoso, v.g., óxido nítrico o dióxido de nitrógeno.
10. Es preferible que la concentración de la oxima sea del orden de 0,0001 a 1,0 moles por litro mientras que el compuesto de nitrógeno se añade preferentemente en una cantidad tal que de lugar a un aumento de hasta 0,3 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución y mejor aún un aumento de 0,05 a 0,15 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución.
15. Es preferible que la concentración de la oxima sea del orden de 0,0001 a 1,0 moles por litro mientras que el compuesto de nitrógeno se añade preferentemente en una cantidad tal que de lugar a un aumento de hasta 0,3 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución y mejor aún un aumento de 0,05 a 0,15 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución.
20. Es preferible que la concentración de la oxima sea del orden de 0,0001 a 1,0 moles por litro mientras que el compuesto de nitrógeno se añade preferentemente en una cantidad tal que de lugar a un aumento de hasta 0,3 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución y mejor aún un aumento de 0,05 a 0,15 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución.
25. Es preferible que la concentración de la oxima sea del orden de 0,0001 a 1,0 moles por litro mientras que el compuesto de nitrógeno se añade preferentemente en una cantidad tal que de lugar a un aumento de hasta 0,3 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución y mejor aún un aumento de 0,05 a 0,15 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución.

Los productos del procedimiento del invento son ésteres insaturados de ácidos carboxílicos cuando el compuesto olefínico reactivo es una olefina; por

30.



338343

- ejemplo: el etileno y ácido acético dan acetato de vinilo, el propileno y ácido acético dan acetato de alilo, el acetato de isopropenilo y acetato de n-propenilo; y el buteno-1 y ácido acético dan 1-acetoxi-buteno-2 y 3-acetoxi-buteno-1. Estos productos son útiles como monómeros polimerizables. Según se ha descrito anteriormente, el uso de acetato de alilo o alcohol alílico como compuesto olefínico para obtener como producto acroleína y/ácido acrílico, es una forma particularmente valiosa de este procedimiento.
- 5.
- 10.

A continuación se describe el invento de una forma adicional con relación a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

15. Se paso de una forma continua una mezcla de gas de propileno, a una presión de 28,12 kgs/cm² y oxígeno, a una presión parcial de 1,12 kgs/cm², a una velocidad de 1600 litros por hora en un recipiente que contenía:

ácido acético	1 litro
acetato paladoso	3 x 10 ⁻³ moles
acetato de litio	2,0 moles
nitrate de sodio	0,1 moles
acetato de cobre	0,2 moles
acetato cobaltoso	(según se especifica a continuación)

- Durante la conversión del propileno se elevó la concentración de agua en la solución catalizadora de una forma gradual de aproximadamente un 0,1 % en peso a
- 20.



338343

una concentración de estado estacionario de aproximadamente un 2,5 % en peso. La temperatura de la reacción fué de 120°C.

5. La velocidad de formación de los productos se midió empleando cromatografía de gas-líquido.

En la tabla se muestra el efecto que produce el variar la concentración del acetato cobaltoso añadido, que actúa como sistema redox en la solución.

Concentración de acetato cobaltoso (moles por litro)	Velocidad de formación de productos moles/litro/hora			
	Acetato de alilo	Acetona	Acetato de isopropenilo	Dicido de carbono
0	0,3	0,02	0,02	0,25
0,1	0,3	0,02	0,02	0,16
0,2	0,3	0,02	0,02	0,07

EJEMPLO 2

10. Se pasó de una forma continua una mezcla de gas que comprendía un 97,5 % de etileno y un 2,5 % de oxígeno a una presión de 28,12 kgs/cm² a una velocidad de 1500 litros por litro por hora en un recipiente que contenía

ácido acético	3 litros
acetato paladoso	0,0017 moles/litro
acetato de cobre	0,323 moles/litro
acetato de cobalto	0,340 moles/litro

15. La temperatura fué de 135°C, y el tiempo de reacción de 14 horas. Durante la reacción se inyectaron de una forma continua los siguientes reactivos adicionales:



338343

acetaloxima	0,0006 moles/litro/hora	
acetato de cobalto	0,015	"
acetato paladoso	0,0002	"
acetato de cobre	0,014	"

5. También se efectuaron inyecciones irregulares de acetato de litio para mantener una concentración de litio en la solución de 0,5 moles por litro.

Se secaron los productos en el chorro de gas que salía del reactor y se analizaron de una forma

10. cromatográfica. Las velocidades de formación fueron:

acetato de vinilo	1,75 moles/litro/hora	
acetaldehído	0,65	"
dióxido de carbono	0,09	"

15. La proporción de acetato de vinilo + acetaldehído a dióxido de carbono fue de 26,7:1.

En un experimento comparable se redujo la concentración de acetato de cobalto a 0,04 moles por litro.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

20. acetato de vinilo	0,85 moles/litro/hora	
acetaldehído	0,3	"
dióxido de carbono	0,37	"

La proporción de acetato de vinilo + acetaldehído a dióxido de carbono fue de 3,1:1.

EJEMPLO 3

25. Se pasó un chorro de aire por un recipiente que contenía alcohol alílico a 15°C. El chorro de aire entrante se introdujo a una velocidad de 45 litros/hora en una solución que comprendía:

30. ácido acético	150 mls	
acetato paladoso	0,01 moles/litro	



338343

- acetoxima 0,02 moles/litro
- acetato de litio 2,0 moles/litro
- acetato de cobre 0,2 "
- acetato de cobre 0,2 "
- 5. agua 2 % del peso de la solución.

La temperatura de la reacción fué de 90°C y el tiempo de reacción 526 minutos. Durante este período se pasaron 150×10^{-3} moles de alcohol alílico en la solución de la reacción, se recuperaron $6,25 \times 10^{-3}$ moles y se consumieron 143,85 moles.

10.

El rendimiento de productos fué de:

- acroleína $129,0 \times 10^{-3}$ moles
- acetato de alilo $13,6 \times 10^{-3}$ moles
- dióxido de carbono 10×10^{-3} moles

15.

- N O T A -

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 22 de marzo de 1966, No. 12571/66; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 OXIDACION DE COMPUESTOS INSATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.



338343

22 MAR 1957

- 1ª.- "Procedimiento para la oxidación de com-
puestos insaturados", caracterizado porque comprende
el poner en contacto un compuesto olefínico y oxígeno
molecular con una solución que comprende una sal pa-
ladosa, un ácido carboxílico, iones carboxilato además
de los proporcionados por la autoionización del ácido
carboxílico, hasta un 20% en peso de agua, 0,2 iones-
-gramo, como máximo, de haluro por litro de solución,
una sal de cobre y un sistema redox inorgánico que ten-
ga un potencial normal de oxidación más elevado, en
las condiciones de la reacción, que el par redox cupro-
so-cúprico.
- 5.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el sistema redox inorgánico es
una sal metálica.
- 10.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado porque la sal metálica es una sal de oro,
talio o iridio.
- 15.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado porque la sal metálica es una sal de ce-
rio o hierro.
- 20.
- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado porque la sal metálica es una sal de co-
balto.
- 25.
- 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 2 a 5, caracterizado porque la sal metá-
lica es un carboxilato, haluro o nitrato.
- 30.
- 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6,
caracterizado porque el carboxilato es acetato.
- 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei

338343



vindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de cobre es carboxilato de cobre, haluro de cobre o nitrato de cobre.

5. 9a.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el carboxilato de cobre es acetato de cobre.

10. 10a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de sal de cobre es del orden de 0,05 a 0,4 moles por litro.

11a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del sistema redox inorgánico es de 0,1 a 10 veces la concentración de la sal de cobre.

15. 12a.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la concentración del sistema redox inorgánico es de 1 a 5 veces la concentración de la sal de cobre.

20. 13a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto olefinico es una alfa-olefina alifática.

14a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la alfa-olefina contiene como máximo 12 átomos de carbono.

25. 15a.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la alfa-olefina es etileno o propileno.

30. 16a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el compuesto olefinico es acetato de etilo.

338343



- 17a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el compuesto olefinico es alcohol alílico.
5. 18a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de compuesto olefinico en la solución de la reacción es de hasta 5 moles por litro.
10. 19a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto olefinico es un gas con una presión parcial de 2 a 60 atmósferas.
15. 20a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido mono- o dicarboxílico alifático o aromático.
20. 21a.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido monocarboxílico alifático que contiene hasta 12 átomos de carbono.
25. 22a.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido acético.
30. 23a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los iones carboxilato adicionales a los proporcionados por la autoionización del ácido carboxílico corresponden al ácido carboxílico usado en el proceso de elaboración.
30. 24a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los iones carboxilato se derivan de un carboxilato de metal

338343

2



alcalino o metal alcalinotérreo.

- 25a.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque los iones carboxilato se derivan de un carboxilato de litio o de sodio.
5. 26a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de iones carboxilato es de 0,5 a 4,0 moles por litro.
10. 27a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal paladosa es un carboxilato paladoso o un haluro paladoso.
- 28a.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque la sal paladosa es acetato paladoso.
15. 29a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de sal paladosa es de 10^{-5} a 10^{-2} moles por litro.
20. 30a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de agua es inferior, al 10% en peso.
- 31a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión del oxígeno es de 0,1 a 5 atmósferas.
25. 32a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura es del orden de 50 a 150°C .
- 33a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de iones haluro es inferior a 0,01 iones-gramo por litro.
- 30.



3383423

- 34^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una ausencia sustancial de iones haluro.
5. 35^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se halla presente una oxima.
- 36^a.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque la oxima es formaldoxima, acetoxima o acetaloxima.
10. 37^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, caracterizado porque se añade a la solución un compuesto de nitrato, nitrito, nitrosil, nitro- o nitroso-.
15. 38^a.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado porque se añade a la solución un nitrato o nitrito de metal alcalino o ácido nítrico o nitroso.
- 39^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se halla presente un disolvente orgánico polar.
20. 40^a.- Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque el disolvente orgánico polar es una amida, amida sustituida, un nitrilo, un sulfóxido, una sulfona, un compuesto nitro- aromático o alifático o un éster correspondiente al anión del éster que se ha de producir.
- 25.

- 22 -
338343



1967

4^a.- "Procedimiento para la oxidación de com
puestos insaturados", tal y como queda sustancialmen-
te descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid

22 de 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODEX
p. p. Firmado: F. Hernández Rola