

342495

PATENTE DE INVENCION

=====

SG. 2949.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO DE HIDRODIMERIZACION DE MONOMEROS  
ETILENICOS"

*Solicitante:* RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22,  
Avenue Montaigne, Paris-8e, Francia.

-----

..

El presente invento se refiere a la reducción duplicativa por vía electrolítica de monómeros  $\alpha$ - $\beta$ etilénicos, más particularmente de acrilonitrilo.

5. Se conoce un sistema desde hace largo tiempo para efectuar la reducción duplicativa o hidrodimeri-

342495

zación de compuestos que poseen un doble enlace, ya sea por vía química, ya por un procedimiento electrolítico.

5. Así, por ejemplo, los ácidos sórbicos y cinámicos, cetonas  $\alpha$ - $\beta$ no saturadas o compuestos tales como la cumarina, el estilbena, la acroleína, etc., han sido hidrodimerizados por electrólisis de sus soluciones acuosas, eventualmente en presencia de cosolventes (Wilson, Trans. Electrochem. Soc. 80, 139, (1941) y 84, 153 (1943) - Pasternak, Helv. Chem. Acta 31, 753 (1953) - Knoujants, Usp. Khim, 23 (7) 781-820 (1954) - Tomilov, Russian Chem. Rev. 32, 36-37).
- 10.

Fue en 1946 (patente americana 2.439.308) cuando se realizó por primera vez la preparación de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo por vía química.

15. Algunos años más tarde, Kern llegó a polimerizar el acrilonitrilo por electrólisis en medio acuoso (Kern, Makromolekulare Chemie, 10, 204 (1953).

20. En 1954, Knounjants hidrodimerizó el acrilonitrilo por reducción electroquímica indirecta sobre un cátodo de mercurio en medio ácido (C.A. 51, 111 33 (1957).

25. Desde el punto de vista técnico, se sabe igualmente que el potencial de reducción electrolítica del acrilonitrilo es del orden de -2 V con relación al electrodo de calomelano (W.L. BIRD, Anal. Chem. XXIV 586 (1952) y que para reducir electroquímicamente es esencial que el electrólito no se reduzca antes del compuesto que se desea reducir.

30. La utilización de electrólitos a base de sales de amonio cuaternario puede permitir alcanzar

- 3 - 30 JUN 1957

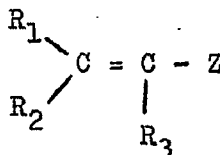
342495

- potenciales suficientemente negativos (Bird, Anal. Chem. 24, 586 (1952) Strackelberg, Z. für elektrochem. 53 118 (1949). Así, por ejemplo, se ha realizado la reducción duplicativa del acrilonitrilo en presencia de arilsulfonato de amonio cuaternario (patente francesa nº 1.328.327).
- 5.
- Pese a su interés, las sales de amonio cuaternario utilizadas hasta ahora en la hidrodimerización del acrilonitrilo presentan inconvenientes que resultan molestos en el plano de la práctica.
- 10.
- En efecto, los sulfonatos o los halogenuros de amonio cuaternarios se degradan a menudo con el ánodo, pudiendo eventualmente dar compuestos corrosivos. Esta es la razón por la cual es a menudo indispensable utilizar una separación (cuerpo poroso o membrana trocadora de iones) entre los compartimientos anódico y catódico (patente americana nº 3.193.480). De ello se desprenden dificultades tecnológicas y un gasto de energía suplementaria para efectuar la electrólisis.
- 15.
- El objeto del presente invento, que permite en particular evitar los inconvenientes expuestos, es un nuevo procedimiento industrial de hidrodimerización por vía electrolítica de compuestos  $\alpha$ -betilénicos y más particularmente del acrilonitrilo. Este procedimiento posee además características ventajosas, tales como:
- 20.
- electrólisis que puede efectuarse sin membrana separadora, y para el acrilonitrilo; empleo de soluciones acuosas concentradas, obtención de adiponitrilo de un grado de pureza elevado.
- 25.
- Este procedimiento consiste en efectuar
- 30.

5. la reducción duplicativa sometiendo a electrólisis una mezcla ternaria homogénea del producto a dimerizar, agua, y electrólito en el cual la relación ponderal agua/producto está comprendida entre 85/15 y 25/75, con preferencia entre 60/40 y 35/65, estando presente el electrólito en la mezcla ternaria a razón de 10 a 30% en peso.

10. El electrólito está constituido por una mezcla tampón que contiene al menos, una sal de amonio cuaternaria de un ácido mineral oxigenado escogido de tal forma que su pK en el agua esté comprendida entre 5 y 11, con preferencia 7 a 10, estando comprendido el propio valor pH de la solución acuosa de la mezcla tampón entre 6 y 10.

15. Como compuesto  $\alpha$  - betilénico se prevé el monómero de fórmula:



25. en la cual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado y en la cual Z representa un grupo cetona, éster, nitrilo, amida o aldehído.

30. Los aniones de las mezclas tampones, según el invento, son, por ejemplo, los aniones de un ácido débil como los boratos, los carbonatos o bicarbonatos, los fosfatos que no se destruyan con el ánodo. Poseen

342495



- un efecto tampón, entendiéndose por este término la propiedad de una solución acuosa que contiene un par ácido-base, según el criterio de Brönsted de presentar una débil variación de valor pH cuando se le añaden cantidades apreciables de ácido o de base. El valor pH de la solución acuosa se encuentra así estabilizado en una zona situada a uno y otro lado del valor pK del par ácido-base. Los pares ácidos-bases susceptibles de convenir en el presente invento son aquellos cuyo valor pK se halla comprendido entre 5 y 11 y más particularmente entre 7 y 10 tales, por ejemplo, como los pares fosfato monobásico - fosfato dibásico, borato-ácido bórico o bien carbonato-bicarbonato en proporciones tales que el valor pH de su solución acuosa se halle comprendido entre 9 y 10.
- 5.
- 10.
- 15.

El efecto de tampón es máximo cuando la forma básica y la forma ácida se hallan en concentraciones iguales. Sin embargo, pueden cambiarse estas proporciones si se desea situarse a un valor pH que no sea el valor pK del par, con todo sin que una de las formas se encuentre demasiado en exceso con relación a la otra.

20.

Los mejores resultados se obtienen cuando la forma ácida representa una concentración de 25 a 75% de la concentración de la sal.

25.

Conviene hacer observar que las sales derivadas de un ácido débil de valor pK comprendido entre 5 y 11 y dotadas por ello de un efecto tampón con respecto al valor pH en solución acuosa, pero que serían oxidadas o degradadas con el ánodo, forman bien entendido,

30.

342495



10 JAN 1957

parte del presente invento, aunque sean menos interesantes puesto que su empleo necesita una separación de los compartimientos anódico y catódico.

5. En todos los casos, se observa que la presencia de estas sales que fijan la acidez de la solución permite evitar la formación de subproductos habituales, como el propionitrilo, el  $\beta$ -hidroxipropionitrilo o el bis-( $\beta$ -cianoetil)éter, por ejemplo.

10. Se ha propuesto antes la utilización de sales de aminas terciarias que pueden presentar un cierto efecto de tampón, pero se reducen a un potencial próximo al necesario para la reducción duplicativa que les hace perder todo interés en muchos casos.

15. Los cationes que convienen al procedimiento, según el invento presente, deben conferir al electrólito un fuerte poder hidrótopo. El catión tetra(n-butyl) amonio conviene muy particularmente. De este modo pueden constituirse soluciones de acrilonitrilo en agua que contienen 75% en peso de acrilonitrilo y menos de 20. 30% de sal, calculado con relación al conjunto de los tres constituyentes. En efecto, con proporciones superiores o iguales al 10% en peso de sal de tetrabutyl amonio (carbonatos, etc.) el agua y el acrilonitrilo son mezclables en cualquier proporción.

25. Las sales o mezclas de sales particularmente indicadas para la aplicación del presente invento, son, por ejemplo, las mezclas equimoleculares de fosfato monobásico de tetra(n-butyl) amonio y de fosfato dibásico de tetra(n-butyl) amonio, cuyo valor pH en solución acuosa es de 7,4. Aumentando la proporción de sal dibá-

30.



- 7 -  
**342495**

sica, puede fijarse el valor pH en el agua a un valor comprendido entre 7,5 y 8,5.

5. Pueden utilizarse asimismo las mezclas de ácido bórico y de borato de tetra(n-butyl) amonio que permitan estabilizar el valor pH en agua hacia 9.

10. Pueden utilizarse asimismo, y muy particularmente, las mezclas de carbonato y de bicarbonato de tetra(n-butyl)amónio o de tetra(n-propil)amónio en proporción tal que el valor pH resultante en el agua esté con preferencia comprendido entre 8,5 y 10.

Las proporciones en sales requeridas pueden ser solamente del 10% en peso. Con preferencia están comprendidas entre 15 y 25% en peso.

15. Para la hidrodimerización de acrilonitrilo, las proporciones de acrilonitrilo se hallan normalmente comprendidas entre 15 y 75% en peso y de forma preferida entre 25 y 50% en peso.

20. De este modo, se realizan mezclas particularmente convenientes para la hidrodimerización del acrilonitrilo y que contienen, por ejemplo, 50% en peso de acrilonitrilo, 25% en peso de agua y 25% en peso de una de las mezclas de sales de tetra-(n-butyl) amonio citadas anteriormente.

25. La electrólisis se conduce generalmente en una célula de compartimiento único. Innecesario es decir, que la utilización de las sales citadas en una célula de electrólisis de compartimientos separados forma igualmente parte del presente invento. Pero la escasa tensión de electrólisis requerida en el procedimiento sin separación, permite obtener rendimientos de energía eléctrica

30.



342495

(Kwh por kg de adiponitrilo producido) muy superiores a los del procedimiento con separación.

5. Los cátodos utilizables son los que permiten reducir electroquímicamente los compuestos difícilmente reducibles sin molestias por la reducción de agua.

10. El mercurio, el grafito y el plomo, que ya han sido utilizados anteriormente, resultan apropiados para la realización del presente invento. Se ha comprobado además que las aleaciones de plomo con mercurio, aleación de Darcet, proporcionan igualmente buenos resultados.

15. Los ánodos apropiados para el presente invento son aquellos que presentan una escasa sobretensión de oxígeno en la electrólisis del agua como, por ejemplo, los ánodos de plomo recubierto o no de óxido, de níquel oxidado en superficie o no, de platino platinado de grafito, de oro, de acero inoxidable con preferencia pasivado.

20. Con preferencia, se utilizan los ánodos insolubles que poseen una sobretensión de oxígeno inferior a la del oro.

25. La tensión que es necesario aplicar entre ánodo y cátodo para la aplicación del presente invento es en general escasa. En efecto, puede reducirse al mínimo la caída ohmica de tensión y, correlativamente, la pérdida de energía por efecto Joule en el electrolito aproximando los electrodos. Esta distancia no está limitada; sin embargo, para tener una buena circulación del líquido entre los electrodos, esta distancia puede estar comprendida con preferencia entre 1 y 15 milímetros

30.

342495



5. mejor aún entre 1 y 3 milímetros. Las tensiones a aplicar se determinan de forma que se disponga de un potencial de cátodo conveniente, siendo las tensiones de 3 a 8 voltios generalmente apropiadas para una célula de un solo compartimiento.

Se agita moderadamente el baño electrolítico y se detiene preferentemente la electrólisis cuando ha sido transformada aproximadamente la mitad del producto, en el caso de un procedimiento no continuo.

10. En el procedimiento, según el presente invento, cuando se hidrodimeriza el acrilonitrilo no se forma casi ningún subproducto como, por ejemplo, propionitrilo,  $\beta$ -hidroxipropionitrilo y bis( $\beta$ -cianoetil)éter.

15. En cuando al rendimiento eléctrico, es en general superior a un 90%.

20. Aunque los ejemplos que se facilitan a continuación a título no limitativo se refieren al acrilonitrilo, el invento no se limita a la hidrodimerización de este monómero, resultando igualmente apropiados los compuestos tales como los aldehídos, cetonas, derivados de ácidos, amidas  $\alpha$ - $\beta$  etilénicas.

EJEMPLO 1 -

25. Se emplea una célula de compartimiento único equipada con un refrigerante a reflujo, un cátodo de mercurio de superficie 80 cm<sup>2</sup> y un ánodo de plomo en forma de una placa perforada de superficie 60cm<sup>2</sup> dispuesta paralelamente a la superficie del mercurio a 10 mm de ésta con agitación del mercurio y de la solución electrolítica.

30. Se realiza por separado una solución tampón,



342495

haciendo pasar burbuja a burbuja gas carbónico a una solución acuosa de hidróxido de tetra-(n-butil)amonio al 40% en peso hasta que el valor pH sea 9. La solución contiene aproximadamente 500 g/l de una mezcla de carbonato y de bicarbonato de tetra-(n-butil)amonio.

5.

Se mezclan 53 g de esta solución con 53 g de acrilonitrilo y 27 g de agua y se cargan en la célula.

Se regula la tensión en los bornes a 6 V y la temperatura a 40°.

10.

Se hace pasar a través de la célula una cantidad de electricidad de 42.500 culombios agitando moderadamente.

Se vacía a continuación la célula, se enjuaga con metanol y se obtiene de este modo 149 g de una solución prácticamente incolora.

15.

El análisis muestra que contiene 15,2% en peso de adiponitrilo que ha sido obtenido, por tanto, con un rendimiento eléctrico de 95,3%.

20.

No se revela por cromatografía gas-líquido ni propionitrilo, ni  $\beta$ -hidroxipropionitrilo, ni bis-( $\beta$ -cianoetil) éter (umbral de sensibilidad del método, inferior a 0,2%).

EJEMPLO 2-

25.

En una célula cerrada con reflujo, a temperatura ambiente, de compartimiento único, provista de un cátodo de mercurio y de un ánodo constituido por una espiral de hilo de níquel puro, previamente oxidada al aire en una llama, se carga un electrólito obtenido mezclando cantidades iguales de acrilonitrilo y de una solución acuosa de 500 g/l de una mezcla de carbonato y

30.



30 JUN 1961

342495

de bicarbonato de tetra(n-butil) amonio y cuyo valor pH es de 9 (ver ejemplo 1).

Se opera a temperatura ambiente.

5. Se hacen pasar 2.900 culombios manteniendo el potencial del mercurio a aproximadamente -2V con relación al electrodo de calomelano.

10. Se recogen 9,5 g de solución amarilla muy pálida que contiene 15,8% de adiponitrilo y 0,1% de propionitrilo. Por cromatografía gas-líquido no se encuentra ni bis-( $\beta$ -cianoetil éter, ni  $\beta$ -hidroxipropionitrilo)

El rendimiento eléctrico es así de un 92%.

EJEMPLO 3-

15. Se equipa una célula de electrólisis cerrada, con reflujo, con un cátodo de mercurio, un ánodo de platino y una membrana trocadora de cationes que se expende en el mercado a base de polietileno sulfonado para separar los compartimientos. Se opera a temperatura ambiente.

20. Se carga en el compartimiento catódico 10 g de acrilonitrilo y 10 g de una solución acuosa de tampón carbonato-bicarbonato de tetra-(n-butil) amonio con 500 g/l de sal y cuyo valor pH es de 9 (ver ejemplo 1). El compartimiento anódico se carga con ácido sulfúrico 7 N.

25. Se regula tensión a 30 V.

Manteniendo el potencial del cátodo de mercurio a - 1,9 V con relación al electrodo de calomelano, se hace atravesar la célula por una cantidad de electricidad de 5323 culombios.

30. A continuación se vacía el compartimiento



342495

catódico y se enjuaga con un poco de metanol y las dos soluciones son mezcladas en una sola cuyo peso es de 23,1 g.

5. El análisis muestra que esta solución contiene 12,6% en peso de adiponitrilo. Por cromatografía gas-líquido no se encuentra ni propionitrilo, ni  $\beta$ -hidroxipropionitrilo, ni bis-( $\beta$ -cianoetil) éter.

El adiponitrilo ha sido producido, por tanto, con un rendimiento eléctrico de 98%.

10. EJEMPLO 4 -

Se equipa una célula de electrólisis cerrada con reflujo de compartimiento único de un ánodo que es un hilo de plomo de 5 mm de diámetro y 3 cm de largo. El cátodo es un hilo parecido de 5 cm de largo. Se amal-gama superficialmente el cátodo sumergiéndolo en el mercurio durante 1 minuto; se limpia cuidadosamente. Se opera a temperatura ambiente.

15. El baño electrolítico está constituido por 20. 6 g de solución acuosa de tampón carbonato-bicarbonato de tetra-(n-butilamonio) -preparado como se indica en el ejemplo 1- a la cual se ha añadido 6 g de acrilonitrilo y 5 g de agua.

25. Se interrumpe la electrólisis después de que 2.147 culombios bajo 5 volt. han atravesado la célula.

30. El análisis muestra que la solución contiene en este caso 1,2 g de adiponitrilo que ha sido, por tanto, sintetizado con un rendimiento eléctrico de 99,8%. Por cromatografía gas-líquido no se encuentra ni propionitrilo, ni bis-( $\beta$ -cianoetil) éter, ni  $\beta$ -hidroxipropio-



342495

nitriilo.

EJEMPLO 5 -

5. Se constituye una célula cerrada con refrigerante por una batería de 12 placas de plomo idénticas de superficie unitaria de 13,25 cm<sup>2</sup> colocadas verticalmente, siendo la distancia entre las placas de 2 mm. Se conectan a dos conductores de tal forma que cada ánodo esté intercalado entre dos cátodos y cada cátodo entre dos ánodos.

10. Con ayuda de una bomba, se hace circular el electrólito que pasa entre las placas y a continuación a una cámara de refrigeración y de desgasificación, manteniendo la temperatura a 20°.

15. El baño electrolítico cargado tiene la composición siguiente:

- solución tampón carbonato-bicarbonato de tetra-(n-butil) amonio (de composición idéntica a la del ejemplo 1) ..... 120 g
- acrilonitrilo ..... 120 g
- 20. - agua ..... 60 g

La célula es atravesada por una cantidad de electricidad de 100.000 culombios. La tensión aplicada entre los dos electrodos está comprendida entre 4 y 6 v en el curso de la electrólisis.

25. El análisis de la solución resultante muestra que contiene 52 g de adiponitrilo que ha sido, por tanto, sintetizado con un rendimiento eléctrico de un 93%.

EJEMPLO 6 -

30. En la célula de compartimientos separados descrita en el ejemplo 3 se cargan 10,25 g de acriloni-



342495

5. trilo y 10 g de una solución acuosa de tampón fosfato monobásico-fosfato dibásico de tetra-(n-butil) amonio obtenida neutralizando hasta un valor pH de 8,3 una solución acuosa de hidróxido de tetra-(n-butil) amonio al 40% en peso por ácido fosfórico concentrado.

10. Manteniendo el potencial del cátodo de mercurio a - 1,8 V con relación al electrodo de calomelano, se hace atravesar la célula por una cantidad de electricidad de 4.440 culombios. Se vacía la célula y después se enjuaga con metanol. Las dos soluciones mezcladas representan 22,9 g y el análisis muestra que la proporción de adiponitrilo es de 9% en peso. El rendimiento eléctrico es, por tanto, de un 83%.

15. Por cromatografía gas-líquido no se encuentra ni propionitrilo, ni bis-( $\beta$ -cianoetil) éter, ni  $\beta$ -hidroxipropionitrilo.

EJEMPLO 7 -

20. Se realiza el mismo montaje que en el ejemplo 2, pero con un ánodo de platino; el baño electrolítico se forma mezclando 10 g de acrilonitrilo y 10 g de una solución tampón de borato de tetra-(n-butil) amonio y de ácido bórico al 50% en peso de tampón (valor pH = 9).

25. Tras el paso de 2.880 culombios, la solución contiene 1,57 g de adiponitrilo, lo cual representa un rendimiento eléctrico de un 97,5%.

EJEMPLO 8 -

30. Se efectúa el mismo montaje que en el ejemplo 2, pero reemplazando el ánodo de níquel por una placa de plomo. El baño electrolítico está formado por una



342495

5. mezcla de 21,8 g de acrilonitrilo y 10 g de una solución con 450 g/litro de una mezcla de carbonato y bicarbonato de tetra-(n-propil) amonio. Hallándose la mezcla de estas sales en proporción tal que el valor pH de su solución acuosa es 9. Tensión en los bornes de la célula 5 V; después del paso de 12.200 culombios, se vacía la célula y se enjuaga con metanol. La solución así obtenida tiene un peso de 40 g y contiene 14,1% en peso de adiponitrilo que ha sido, por tanto, obtenido con un rendimiento eléctrico de 82,5%.
- 10.

Por cromatografía gas-líquido no se encuentra, ni propionitrilo, ni  $\delta$ -hidroxipropionitrilo, ni bis-( $\beta$ -cianoetil) éter.

EJEMPLO 9 -

15. Se opera como en el ejemplo 8; el baño electrolítico se forma de una mezcla de 17,3 g de acrilonitrilo, 10,5 g de agua y por 11,4 g de una solución acuosa con 589 g/l de una mezcla de carbonato y bicarbonato de tetra(n-hexil) amonio. La mezcla de estas sales se efectúa en tal proporción que el valor pH de su solución acuosa es de 9,4. Tensión a los bornes de la célula 8 V; tras el paso de 14.500 culombios, se vacía la célula y se enjuaga con metanol. La solución así obtenida tiene un peso de 44 g y contiene 14,5% en peso de adiponitrilo que ha sido, por tanto, obtenido con un rendimiento eléctrico de un 78,7%.
- 20.
- 25.

Por cromatografía gas-líquido no se encuentra, ni propionitrilo, ni  $\beta$ -hidroxipropionitrilo, ni bis-( $\beta$ -cianoetil) éter.

EJEMPLO 10 -

- 30.



342495

5. Se opera como en el ejemplo 8. El baño electrolítico se forma con una mezcla de 7,7 g de acrilonitrilo, 2,25 g de agua y 5 g de una solución con 680 g/l de una mezcla de carbonato y bicarbonato de tri(n-butil)n-propil amonio, hallándose la mezcla de estas sales en proporción tal que el valor pH de su solución acuosa es de 9. Tensión a los bornes de la célula 7 V; después del paso de 6.900 culombios se vacía la célula y se enjuaga con metanol.

10. El análisis muestra que esta solución contiene 3,04 g de adiponitrilo, que ha sido obtenido, por tanto, con un rendimiento eléctrico de 78,7%.

15. Por cromatografía gas líquido no se encuentra, ni propionitrilo, ni  $\beta$ -hidroxipropionitrilo, ni bis-( $\beta$ -cianoetil) éter.

N O T A

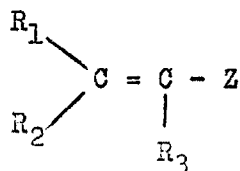
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar, que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 30 de junio de 1966, bajo el número PV. 67.733, 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: "PROCEDIMIENTO DE HIDRODIMERIZACION DE MONOMEROS ETILENICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

30.

30 JUN 1967

342495

1ª.- Procedimiento de hidrodimerización de monómeros etilénicos, de fórmula general:



15. en la cual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado y en la cual Z representa un grupo cetona, éster, nitrilo, amida o aldehído, caracterizado porque se reduce catódicamente, una solución electrolítica constituida por una mezcla ternaria que contiene el monómero y el agua en una relación ponderal relativa comprendida entre 15/85 y 75/25, mediante el empleo de un cátodo, en el cual el agua se reduce a un potencial inferior al del monómero,
20. de un ánodo insoluble con sobretensión de oxígeno inferior a la del oro, y de un 10 a un 30%, con relación a la mezcla global, de un electrólito constituido por una mezcla tampón que contiene, al menos, una sal de amonio cuaternario de un ácido mineral oxigenado con un valor
25. pK en el agua comprendido entre 5 y 11, hallándose los constituyentes de la mezcla tampón en tal proporción que el valor pH de su solución acuosa está comprendido entre 6 y 10.

30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el monómero es acrilonitrilo.



342495

3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el cátodo es plomo amalgamado, grafito o aleación Darcet.

5. 4ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ánodo de plomo, platino platinado, grafito, oro, níquel oxidado o acero inoxidable pasivado.

10. 5ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la célula de electrólisis comprende un compartimiento único.

6ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catión del electrólito es tetra-(n-butil) amonio.

15. 7ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido mineral oxigenado es ácido carbónico, bórico u ortofosfórico.

20. 8ª.- "Procedimiento de hidrodimerización de monómeros etilénicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,  
RHONE-POULENC S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

30 JUN 1967