

371916

PATENTE DE INVENCIÓN

Case No. 960-Spain

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C 07  
SUBCLASE C



371916

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la preparación de ésteres glicólicos de ácidos carboxílicos.

-----

*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE.UU. de A.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento para elaborar ésteres. De un modo más particular este invento se refiere a un procedimiento para elaborar ésteres del tipo glicol de ácidos carboxílicos, mediante la reacción de una olefina que contiene

5.

371916



por lo menos 3 átomos de carbono, con oxígeno molecular, una fuente de cloro o bromo y un metal de valencia variable, en presencia de un ácido carboxílico.

5. Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento mejorado para la elaboración de ésteres del tipo glicol de ácidos carboxílicos, a partir de una olefina que contiene por lo menos 3 átomos de carbono, con grandes rendimientos y selectividades, que anteriormente no se podían conseguir en esta rama de la industria. Otro objeto adicional del invento es proporcionar un proceso de elaboración continuo para la elaboración de estos ésteres y que se caracteriza porque son regenerables un
10. cierto número de reactivos.
- 15.

- Según este invento, se ha descubierto que se pueden obtener ésteres del tipo glicol de ácidos carboxílicos, con grandes rendimientos y selectividades, poniendo en íntimo contacto una olefina que
20. contenga por lo menos 3 átomos de carbono (que en adelante se denominará "olefina"), bromo o cloro (o un compuesto, que contenga bromo o cloro), oxígeno y por lo menos un catión de ciertos cationes metálicos de valencia variable, en presencia de un ácido carboxílico. (En adelante, el uso de la expresión "halógeno" servirá para definir el bromo, cloro, o sus
25. compuestos). El término "éster del tipo glicol de ácido carboxílico" se refiere a la variedad de compuestos preparados cuando se hace reaccionar una
30. olefina y un ácido carboxílico, según se describirá

371916



más adelante y según el procedimiento del invento.

Ya se conocen procedimientos para elaborar ésteros a partir de olefinas, pero todos ellos tienen el inconveniente que supone su bajo rendimiento

5. to y/o bajas selectividades, que los hace antieconómicos a escala industrial. Además, los procedimientos anteriores al invento no son regenerables o bien exigen instalaciones costosas para la regeneración. Por ejemplo, un procedimiento comprende la reacción de
10. una mezcla de propileno, oxígeno, ácido acético y un catalizador mezclado de un acetato metálico y un acetato alcalinotórreo en presencia de un iniciador para formar una mezcla de mono- y di-acetato de propilenglicol. Este procedimiento tiene el inconveniente
15. de una baja conversión y baja selectividad y solo por estas razones lo hace carente de atractivo a escala industrial.

- Hemos descubierto sorprendentemente qué se puede hacer reaccionar convenientemente una olefina
20. en presencia de bromo o cloro (o un compuesto que contenga bromo o cloro), oxígeno, un ácido carboxílico y por lo menos uno dentro de un grupo particular de cationes metálicos de valencia variable para obtener ésteros con un rendimiento y selectividad
25. convenientes para que los procedimientos puedan emplearse fácilmente a escala industrial. Hemos descubierto también sorprendentemente que nuestro invento funciona solamente con ciertos cationes metálicos de valencia variable y que, algunos de ellos, producen
30. conversiones extremadamente altas por paso. He-

371916



- mos descubierto asimismo que empleando la combinación única en su género de un catión metálico de valencia variable y halógeno, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas mucho menores que las empleadas anteriormente para la oxidación de dichas olefinas y que, si así se desea, la reacción puede llevarse a cabo convenientemente sin el empleo de iniciadores que tenían que ser empleados con procedimientos anteriores al invento. Hemos descubierto además que nuestro procedimiento, al contrario que otros procedimientos, puede emplearse con éxito con una variedad de ácidos. Hemos averiguado también que una de las importantes ventajas ofrecidas por este invento es la reutilización prácticamente continua del bromo o cloro, o compuesto que contiene bromo o cloro, y del catión metálico de valencia variable. De este modo se observará que, según el invento, esencialmente los únicos reactivos consumidos son  $O_2$ , olefina y ácido. Por lo tanto, empleando el procedimiento del invento, hemos eliminado otro inconveniente de técnicas anteriores de tener que tirar reactivos o tener que emplear un costoso procedimiento de aislamiento de aquellos reactivos que no forman parte del producto final.
5. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en más de un recipiente de reacción aunque, si se desea, se puede llevar a cabo la reacción en un solo reactor. Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo con propileno en una operación discontinua o continua, pudiendose reciclar en la instalación
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

371916



los productos intermedios tales como dihaluro de propileno y/o monohalo carboxilato de propileno, para obtener diéster de propilenglicol adicional.

Según el invento se hace reaccionar una

5. olefina con oxígeno molecular en presencia de un ácido carboxílico, una fuente apropiada de halógeno y uno o más de los metales siguientes: Te, Ce, Sb, Mn, As ó Co. El ácido carboxílico se utiliza preferiblemente como disolvente y se emplea también para formar la parte de ácido del éster deseado. No obstante, si así se desea, se puede emplear un disolvente inerte junto con el ácido carboxílico. Son ejemplos de dichos disolventes inertes el benceno, t-butilbenceno, etc. Entre los ácidos carboxílicos empleados con el invento se encuentran comprendidos los
10. ácidos alifáticos, ácidos monocarboxílicos, ácidos heterocíclicos y ácidos aromáticos, tanto sustituidos como insustituidos. Por ejemplo, el invento comprende el uso de ácidos monoalifáticos inferiores
15. de 1 a 4 átomos de carbono, como son los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico e isobutírico; ácidos monoalifáticos intermedios (de 5 a 10 átomos de carbono) tales como: valérico, isovalérico, caproico, caprílico y cáprico; ácidos monoalifáticos superiores (de 11 a 30 átomos de carbono) tales como:
20. láurico, miriático, palmítico, esteárico, hexacosanoico y tricosanoico; ácidos dialifáticos de 2 a 6 átomos de carbono, tales como: oxálico, malónico, succínico, glutérico y adípico. El invento comprende
25. además el uso de ácidos monoalifáticos sustituidos
- 30.

371916



- que contengan uno o más sustituyentes funcionales tales como alcoxi inferior, (metoxi, propoxi), cloro, ciano, alquiltio inferior (metiltio, etiltio, butiltio) y otros, de los que se pueden citar como
5. ejemplos los ácidos: acetoacético, cloropropiónico, cianoacético, metoxiacético y 3-metiltiopropiónico. Entre los ácidos aromáticos comprendidos se pueden mencionar los ácidos que contengan uno o más grupos carboxilo tales como: benzoico, l-naftoico, o-tolui
10. co, m-toluico, o-toluico, o-clorobenzoico, m-clorobenzoico, p-clorobenzoico, o-nitrobenzoico, m-nitrobenzoico, p-hidroxibenzoico, antranílico, m-aminobenzoico, p-aminobenzoico, fenilacético, 2,4-diclorofeniloxiacético, hidrocínámico, 2-fenilbutírico y
15. ftálico. Los ácidos monocarboxílicos alicíclicos pueden contener de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, tanto sustituidos como sin sustituir, y contener uno o más grupos carboxilo, tales como: ciclopropanocarboxílico, ciclopentanocarboxílico y hexa-
20. hidrobencico. Los ácidos heterocíclicos pueden contener de 1 a 3 anillos condensados tanto sustituidos como sin sustituir, conteniendo uno o más grupos carboxilo y por lo menos uno y menos de cuatro heteroátomos tales como oxígeno, azufre o nitrógeno,
25. de los cuales se pueden citar como ejemplos los ácidos: picolínico, nicotínico, 3-indolacético, furóico, 2-tiofenocarboxílico, quinolínico, 2-metilindol-3-acídico, 3-clorofuroico y 4-nitronictínico.

30. En los aspectos más preferidos del invento, el ácido carboxílico es un ácido alifático o

371916



27 SEP. 1931

ácido aromático, pero en especial los ácidos aromáticos de monofenilo y el ácido alifático inferior como son los ácidos monoalifáticos insustituídos inferiores o ácido benzoico y, de un modo más especial, el ácido acético.

5. El invento comprende además el uso de ácidos carboxílicos mezclados en cualquier proporción que se desee, aunque es preferible emplear el mismo ácido como disolvente y como parte ácida del éster que se desee obtener ulteriormente. El invento comprende también el que se pueda utilizar el producto de éster final como disolvente. El ácido carboxílico empleado puede ser apropiadamente cualquier ácido disponible en el mercado, como son los ácidos acuosos. No obstante, es preferible emplear ácidos comerciales que no tengan más del 25 % de agua y especialmente menos del 15 % de agua, como es el ácido acético al 98 %. Los ácidos utilizados pueden contener idóneamente las diversas impurezas orgánicas e inorgánicas asociadas normalmente con los diversos ácidos comerciales y, para los fines del invento, pueden permanecer como impurezas o eliminarse según se desee.

25. Las olefinas (teniendo todas ellas por lo menos 3 átomos de carbono) empleadas apropiadamente y dentro del alcance del invento son los alquenos, aralquenos y cicloalquenos. Entre los alquenos se encuentran comprendidos los monoalquenos, dialquenos y trialquenos. El doble enlace en el monoalqueno no puede estar situado en cualquiera de los átomos

30.

371916



- de carbono como puede ser en las posiciones alfa, beta, gamma y delta y otras. Estos alquenos son apropiadamente de cadena recta o ramificada conteniendo de 3 a 30 átomos de carbono. Entre los dialquenos el doble enlace puede estar conjugado o aislado y la cadena de carbono puede ser recta o ramificada donde los dobles enlaces se encuentran situados en cualquier posición deseada y la olefina puede contener hasta 30 átomos de carbono. Los aralquenos comprendidos por el invento contienen un núcleo aromático con una cadena secundaria de alquenoilo según se ha descrito. Los cicloalquenos de este invento son compuestos que contienen de 5 a 15 átomos de carbono en el núcleo y por lo menos un doble enlace.
5. De un modo más específico los alquenos pueden ser monoalquenos inferiores de 3 a 5 átomos de carbono, alquenos intermedios de 6 a 12 átomos de carbono o alquenos superiores de 13 a 30 átomos de carbono. Entre los alquenos inferiores se pueden
10. mencionar los alquenos tales como: propeno-1, alcohol alílico, buteno-1, buteno-2, 2-metil-buteno-2, penteno-1 y otros. Entre los alquenos intermedios se pueden mencionar: hepteno-2, octeno-1 y deceno-1, y entre los alquenos superiores se pueden mencionar:
15. tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, pentacoseno-1 y triaconteno-1. Los dialquenos inferiores pueden contener apropiadamente hasta 8 átomos de carbono; los alquenos intermedios de 9 a 14 átomos de carbono y los alquenos superiores de 15 a 20
20. átomos de carbono. Son ejemplos de estos dialquenos
- 25.
- 30.

371916

26 SEP



inferiores: 1,3-butadieno; 1,5-hexadieno; 1,4-pentadieno y 1,3-hexadieno.

- De un modo más específico los aralquenos pueden ser aralquenos inferiores tales como los fenilalquenos y difenilalquenos que se caracterizan porque la cadena secundaria de alqueno puede ser cualquiera de las descritas anteriormente. son ejemplos de estos compuestos los fenilalquenos inferiores que se caracterizan porque la cadena secundaria de alqueno contiene de 2 a 5 átomos de carbono, como son el estireno, 2-metilestireno y alfa-etil-beta-metil-estireno y difenilalquenos tales como 1,1-difeniletileno, 1,2-difenilpropeno y 2,3-difenilbut-2-eno.

15. De un modo más específico, los cicloalquenos pueden tener de 5 a 12 átomos de carbono tales como el ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexeno, ciclodeceno y ciclododeceno.

20. Todos los alquenos, aralquenos y cicloalquenos anteriores pueden contener uno o más sustituyentes funcionales que sean inertes a la reacción, tales como nitró, ciano, cloro, alcoxi inferior (metoxi, propoxi), alquiltio inferior (metiltio, butiltio) hidroxilo, alcanciloxi inferior de 2 a 6 átomos de carbono (acetiloxi) y otros.

25. En los aspectos más preferidos del invento se emplean, los mono- y di-alquenos inferiores, monoalquenos intermedios, monoalquenos superiores, aralquenos inferiores y cicloalquenos; y en su aspecto de mayor preferencia se emplean propileno,
- 30.

37 19 16 26 SEP 1953



alcohol alílico, 1-3 butadieno, acetato de alilo, cloruro de alilo, buteno-2, metilbuteno-2, deceno-1, estireno y ciclohexeno; pero especialmente se emplean propileno y buteno-2.

5. Las olefinas empleadas por este invento pueden contener la variedad de impurezas normalmente asociadas con las olefinas disponibles en el mercado. Además, es conveniente emplear olefinas comerciales que contengan material inertes normalmente asociadas con estas olefinas, tales como el propano y el propileno. Además estas materias inertes pueden emplearse en cualquier proporción que se desee y se emplean de preferencia en las diversas proporciones en que se obtienen de una variedad de fuentes comerciales.
- 10.
- 15.

- El compuesto metálico de valencia variable (catión metálico) empleado con este invento puede ser una sal simple o mezclas de sales. Por ejemplo, se puede emplear como parte aniónica de la sal cualquiera de los grupos carboxílicos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente y como parte catiónica, Fe, Ca, Sb, Mn, As ó Co ó una mezcla de los cationes metálicos. El estado de valencia del metal en la reacción inicial puede encontrarse en cualquier estado de valencia normalmente asociado con el metal. Por ejemplo, se puede emplear inicialmente el catión manganeso o mangánico, catión cobaltoso o cobáltico y otros. Para los fines de este invento, la única característica crítica de los metales es que tengan una valencia variable, siendo
- 20.
- 25.
- 30.



371916

26 SEP. 1969

- aplicable cualquier estado inicial de valencia. El catión metálico de valencia variable puede añadirse en cualquier forma que, en solución, en condiciones de reacción, produzca por lo menos algunos iones metálicos solubles. Por ejemplo, el metal que se ha de añadir puede ser el propio metal en forma finamente dividida, el carbonato del metal, óxido, hidróxido, bromuro, cloruro, alcóxido inferior (metóxido), fenóxido o carboxilato del metal, donde el ión de carboxilato es igual o diferente al anión del disolvente. Si se desea emplear un catión metálico de valencia variable y bromo o cloro con el procedimiento del invento, se puede emplear cualquiera de los metales citados en forma de su bromuro o cloruro.
5. En su aspecto de preferencia, el compuesto metálico se añade como su óxido, hidróxido o sal del disolvente ácido y/o reactivo. En los aspectos de mayor preferencia del invento, se emplea la sal de ácido carboxílico del compuesto metálico y preferiblemente contiene el anión de un ácido aromático o ácido alifático, particularmente el anión de los ácidos monoalifáticos inferiores insustituídos como es el ácido acético, ácido propiónico y ácido butanoico, o ácido benzoico, pero en especial ácido acético.
  10. Los cationes metálicos de valencia variable más preferidos del invento divididos según su uso junto con una fuente de bromo o cloro son: Te, Sb, Mn o As con una fuente de bromo y, en particular, Te y Mn; y Ce, Mn y Co con una fuente de cloro, en particular Mn y Co.
  15. En su aspecto de preferencia, el compuesto metálico se añade como su óxido, hidróxido o sal del disolvente ácido y/o reactivo. En los aspectos de mayor preferencia del invento, se emplea la sal de ácido carboxílico del compuesto metálico y preferiblemente contiene el anión de un ácido aromático o ácido alifático, particularmente el anión de los ácidos monoalifáticos inferiores insustituídos como es el ácido acético, ácido propiónico y ácido butanoico, o ácido benzoico, pero en especial ácido acético.
  20. Los cationes metálicos de valencia variable más preferidos del invento divididos según su uso junto con una fuente de bromo o cloro son: Te, Sb, Mn o As con una fuente de bromo y, en particular, Te y Mn; y Ce, Mn y Co con una fuente de cloro, en particular Mn y Co.
  25. Los cationes metálicos de valencia variable más preferidos del invento divididos según su uso junto con una fuente de bromo o cloro son: Te, Sb, Mn o As con una fuente de bromo y, en particular, Te y Mn; y Ce, Mn y Co con una fuente de cloro, en particular Mn y Co.
  30. Los cationes metálicos de valencia variable más preferidos del invento divididos según su uso junto con una fuente de bromo o cloro son: Te, Sb, Mn o As con una fuente de bromo y, en particular, Te y Mn; y Ce, Mn y Co con una fuente de cloro, en particular Mn y Co.

371916 2<sup>a</sup> SER. 1909

El compuesto metálico empleado puede contener convenientemente las impurezas normalmente asociadas con los compuestos metálicos disponibles comercialmente y no precisa de purificación complementaria. En el aspecto preferido del invento se emplea el compuesto disponible comercialmente.

- 5.
- Cuando se desea emplear un compuesto que contenga bromo o cloro en la fase inicial de la reacción en lugar de bromo o cloro en sí, se puede emplear cualquier compuesto capaz de producir, mediante oxidación u otros medios, iones de bromo o cloro en solución. Por ejemplo, se pueden emplear ácidos halhídricos (gaseosos o acuosos, preferiblemente ácido acuoso concentrado) cualquier haluro metálico como son los bromuros o cloruros de metal alcalino, metal alcalinotérreo o de metales pesados, trihaluros alcalinos (bromuro de potasio, cloruro de calcio, bromuro de manganeso y otros), los bromuros o cloruros metálicos correspondientes a los metales que se pueden emplear con el invento o haluros orgánicos como son los haluros alifáticos inferiores (haluro de propilo, haluro de pentilo), haluros cicloalifáticos inferiores (haluro de ciclohexilo) o dihaluros alifáticos inferiores, (dicloruro de propileno, dibromuro de propileno), todos los cuales se consideran con fines de nomenclatura como compuestos capaces de producir aniones de bromo o cloro. El invento comprende también el uso de una mezcla de dos o más compuestos productores de halógeno, conteniendo el mismo halógeno o un halógeno diferente, así como
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



371916 SEP. 1909

- mezclas donde el catión del compuesto de haluro puede ser igual o diferente al catión del otro compuesto metálico empleado. En el aspecto más preferido del invento, la reacción se lleva a cabo en presencia de bromo o cloro o del ácido de halógeno, o mezclas de cloro y bromo y, en especial, ácido bromhídrico concentrado, ácido clorhídrico concentrado.
5. El halógeno puede contener apropiadamente impurezas normalmente asociadas con el halógeno disponible comercialmente y en el aspecto preferido del invento se emplean los materiales disponibles en mercado.
- 10.

- Por consiguiente, en el aspecto de mayor preferencia de este invento, el ácido carboxílico se emplea como disolvente así como la parte para el éster ulterior y es un ácido monoalifático inferior, especialmente ácido acético; el halógeno se encuentra en forma de bromo o cloro molecular o ácido halhídrico; y los cationes metálicos son Te, As, Sb o Mn en el sistema del bromo y Ce, Mn ó Co en el sistema del cloro.
- 15.
- 20.

- Los diversos reactivos se pueden emplear en una amplia gama de concentraciones, dependiendo las concentraciones mínimas efectivas de la temperatura, tiempo y tipo de halógeno y metal empleados. Generalmente, la concentración de halógeno expresada en porcentaje en peso de bromo o cloro respecto al total de la solución, puede ser del orden del 0,01 % al 30 % o mayor, pero es preferible que sea del orden del 0,1 % al 20 % y especialmente del 0,5 % al 10 %. La concentración del catión total ac
- 25.
- 30.

26 SEP



37 19 16

5. tuable presente expresada en términos de equivalentes de catión por equivalentes de halógeno expresado como bromo o cloro puede variar apropiadamente de 1:0,1 a 1:100, pero preferiblemente de 1:0,2 a 1:40, especialmente de 1:1 a 1:20.

10. La relación molar de oxígeno a olefina no es un factor crítico y, por lo tanto, se pueden emplear cualesquiera relaciones que sean apropiadas. Por ejemplo se pueden emplear relaciones del orden de 1:1000 a 1:0,001. La fuente de oxígeno puede ser gas oxígeno o una mezcla de oxígeno y un gas inerte como la que se encuentra en el aire.

15. Cuando se emplea un disolvente inerte, la cantidad de ácido carboxílico utilizado deberá ser, por razones prácticas, por lo menos equivalente a la necesaria para preparar el producto final a partir de la olefina.

20. La temperatura de la reacción puede variar de 50°C al punto de ebullición del disolvente dentro de la zona de reacción, pero preferiblemente puede variar de 90 a 160°C.

25. El tiempo de la reacción dependerá en gran modo de la concentración de los reactivos y, por lo tanto, puede estar comprendido apropiadamente entre 1 minuto y uno o más días. No obstante, en las condiciones de mayor preferencia, el tiempo de la reacción puede estar comprendido entre 10 minutos y 4 horas.

30. Los ésteres elaborados a partir de las olefinas y los diversos compuestos de ácido carboxí

26 SEP



371916

lico de este invento encuentran fácilmente uso como disolventes y como plastificantes. Por ejemplo, se puede usar diacetato de propilenglicol como disolvente, o como producto intermedio para preparar propilenglicol. De un modo similar, el diéster de 2,3-butanodiol y diéster de 2,3-dihidroxi 2-metilbutano puede piroescindir-se en condiciones bien conocidas para producir butadieno e isopreno respectivamente.

5.

Los ejemplos que siguen se dan a título

10.

de ilustración.

En un recipiente de 75 cc se cargaron 10 gramos de ácido acético, la cantidad indicada a continuación de catalizador y 1 gramo de propileno.

15.

Después se presionizó el recipiente de reacción con aire a 7,03 kg/cm<sup>2</sup> absolutos y después se calentó a 115°C agitando la mezcla durante dos horas.

Experimento	g	Catalizador.	% en peso de diacetato de propilenglicol en el efluente.
1	ninguno	ninguno	0
2	0,2 TeO <sub>2</sub>	ninguno	0
3	0,2 Ce Cl <sub>3</sub>	ninguno	0
4	0,2 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ninguno	0
5	0,2 Mn (OAc) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	ninguno	0
6	0,2 Te O <sub>2</sub>	0,5 HBr 48%	2,6
7	0,2 Mn (OAc) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	0,9 HCl 35%	0,8
8	0,2 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5 HBr 48%	1,9
9	0,2 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37 KBr	1,6



371916

SEP. 1969

Experimento	g	Catalizador	% en peso de diacetato de propilenglicol en el afluente
10	0,2 Co Cl <sub>3</sub>	0,9 HCl	39% 0,7
11	0,2 Co (OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,9 HCl	35% 1,2

10. Cuando se emplea cualquiera de los metales apropiados para el invento, sin el uso de una fuente de halógeno (experimentos 2-5) no se observa diacetato de propilenglicol. No obstante, cuando se emplean los metales del invento con una fuente de cloro o de bromo (experimentos 6-11) se observan producciones sustanciales de diacetato de propilenglicol. Por lo tanto, resultará evidente que la combinación de un metal y una fuente de halógeno conduce a producciones o rendimientos inesperadamente elevados si se compara con el empleo del metal solamente.

20. Cuando los experimentos 6 u 11 se realizan con ácido caproico, ácido palmítico, ácido succínico, ácido cloropropiónico, ácido cianoacético, ácido metoxiacético, ácido 3-metilpropiónico, ácido benzóico, ácido p-toluico, ácido 2-naftoico, ácido m-clorobenzoico, ácido o-nitrobenzoico, ácido salicílico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido m-aminobenzoico, ácido fenilacético, ácido 2-fenilbutírico, ácido 1-naftalenoacético, ácido hexahidrobenczoico, ácido picolínico, ácido nicotínico, ácido 3-indolacético, ácido furfórico, ácido 2-tiofenocarboxílico o ácido quinolínico, en lugar de ácido acético, se obtuvo el compuesto de carboxilato de propilenglicol

3719162



correspondiente.

- De un modo similar, cuando se realizaron los experimentos 7 u 8 empleando cantidades equivalentes de bromuro de cobalto, hidróxido de cerio,
5. carbonato de manganeso, metóxido de cerio, fenóxido de cobalto o una cantidad igual de una combinación de acetato de manganeso y acetato de cobalto, en lugar del compuesto metálico ilustrado, se obtuvieron resultados similares.
10. Similarmente, cuando se emplearon cantidades equivalentes de cloro, bromo, bromuro de plomo, tribromuro de potasio, 1-cloropropeno, bromuro de ciclohexilo o dibromuro de propileno, en lugar de la fuente de halógeno, en los experimentos 6 u 11, se
15. obtuvieron resultados similares.
- Similarmente, cuando cualquiera de los experimentos 6 a 11 se realizaron a temperaturas de 80°C, 120°C, 140°C, 180°C o 200°C, se obtuvieron resultados similares.
20. De una forma similar, cuando se realizó el experimento 9 empleando 0,123 g, 0,74 g ó 1,85 g de KBr en lugar de los 0,37 g de KBr, se obtuvieron resultados similares.
- Similarmente, cuando se emplearon 0,5 g,
25. 2,0 g, 3,0 g, 5,0 g ó 10 g, de propileno en lugar del 1,0 g de propileno en el experimento 6, se obtuvieron resultados similares.
- EJEMPLO 1
30. En un recipiente de 75 cc se cargaron 10 gramos de ácido acético y 0,2 gramos de TeO<sub>2</sub>, 0,5

371916<sup>26</sup>

5. gramo de HBr al 48 % y 2 gramos de buteno-2. Después se presionizó el recipiente de reacción con aire a 7,03 Kg/cm<sup>2</sup> absolutos y luego se calentó a 120°C agitando la mezcla durante dos horas. Después se destiló la mezcla de reacción a presión atmosférica para obtener 4,6 % en peso de 2,3-diacetoxi butano, temperatura de ebullición 190 - 194°C.

EJEMPLO 2

10. En un recipiente de 75 cc se cargaron 10 gramos de ácido acético, 0,2 gramo de Mn (OAc)<sub>2</sub>: :4H<sub>2</sub>O, 0,5 gramo de HBr al 48 % y 2 gramos de 2-metilbuteno-2. Después se presionizó el recipiente de reacción con aire a 7,03 kg/cm<sup>2</sup> absolutos y se calentó a 120°C agitando la mezcla durante dos horas.
15. Después se destiló la mezcla de reacción a presión reducida para obtener un 4,9 % en peso de 2,3-diacetoxi-2-metil butano, temperatura de ebullición a 5,5 mm Hg 68 - 72°C.

20. Similarmente, cuando se empleó alcohol alílico, hepteno-2, pentadeceno-1, 1,3-butadieno, estireno, ciclopenteno, en lugar del 2-metilbuteno-2 del Ejemplo 2 anterior, se obtuvieron los acetatos de alquilglicol, aralquilglicol y cicloalquilglicol correspondientes.

25.

NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse conatar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio



37 19 16 26 SEP. 1969

fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 26 de septiembre de 1.968 y bajo el número Ser. No. 762.978; acogiéndose por lo

5. 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 <sup>la</sup> preparación de ésteres
10. glicólicos de ácidos carboxílicos; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres glicólicos de ácidos carboxílicos, caracterizado porque comprende poner en íntimo contacto
15. una olefina con un ácido carboxílico, oxígeno, una cantidad efectiva de por lo menos un halógeno elegido del grupo consistente en bromo, cloro, un compuesto que contenga bromo y un compuesto que contenga cloro; y una cantidad efectiva de por lo menos un
20. catión metálico de valencia variable elegido del grupo consistente en Te, Cs, Sb, Mn, As y Co, a temperaturas elevadas.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se pone en contacto
25. una cantidad efectiva de al menos un halógeno elegido del grupo consistente en bromo y un compuesto que contenga bromo, y una cantidad efectiva de por lo menos un catión metálico de valencia variable elegido del grupo consistente en Te, Sb, Mn y As.

30. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación

37 19 16



5. ción 1ª, caracterizado porque se pone en contacto una cantidad efectiva de por lo menos un halógeno elegido del grupo consistente en cloro y un compuesto que contenga cloro, y una cantidad efectiva de por lo menos un catión metálico de valencia variable elegido del grupo consistente en Ce, Mn y Co.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el halógeno se elige del grupo consistente en bromo, cloro, ácido clorhídrico y ácido bromhídrico.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el halógeno se elige del grupo consistente en bromo y ácido bromhídrico.

15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el halógeno se elige del grupo consistente en cloro y ácido clorhídrico.

20. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque el ácido carboxílico se elige del grupo consistente en un ácido monoalifático, un ácido dialifático, un ácido monocarboxílico alicíclico, un ácido heterocíclico y un ácido aromático.

25. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque la olefina se elige del grupo consistente en un alqueno, un aralqueno y un cicloalqueno.

30. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tanto por ciento en peso del halógeno es de 0,01 a 30; la cantidad de catión metálico de valencia variable expresada en

371916<sub>2</sub> 6 SEP.



términos de equivalencia de catión a equivalencia de halógeno es de 1 : 0,01 a 1 : 100; y la temperatura de la reacción se encuentra comprendida entre 50°C y 200°C.

5. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el alqueno se elige entre propileno, buteno-2, 2-metilbuteno-2 y aceta-to de alilo.

10. 11ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres glicólicos de ácidos carboxílicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

26 SEP. 1969

Madrid,

HALCON INTERNACIONAL, INC.

GOMEZ ACEBO Y MODER  
Firmado: F. Hernández Roba