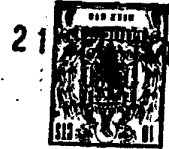


372706

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

PATENTE DE INTRODUCCION

Case No. A 53392.



*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*

PROCEDIMIENTO EN FASE VAPOR PARA LA PREPARACION DE ESTERES ORGANICOS  
INSATURADOS.

-----

*Solicitante:* NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, entidad  
norteamericana, residente en 99 Park Avenue, New York City,  
Estado de Nueva York, EE.UU de A.

-----

Esta invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para la preparación de ésteres orgánicos insaturados y más particularmente con un método para activar el catalizador empleado en la preparación de ésteres insaturados de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato de vinilo, a

5.

372706



partir de compuestos orgánicos insaturados.

- En los años recientes, se ha producido una creciente demanda de ésteres insaturados de ácidos orgánicos en una variedad de campos, tales como en la preparación de polímeros, copolímeros y resinas a partir de estos polímeros. Además, estos ésteres han tenido una creciente aplicación en la síntesis de drogas y como intermedios químicos, tales como agentes acetiladores. Estas demandas acrecentadas han conducido a intentos de producción de estos ésteres con elevados rendimientos mediante procedimientos económicos y eficaces. Aunque no se pretende limitarlo a él, por conveniencia el presente procedimiento se explicará e ilustrará en relación con el acetato de vinilo.
- 5.
- 10.

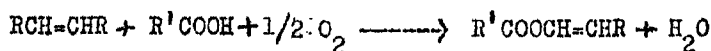
- La primera mención al acetato de vinilo se hizo en 1912 cuando Klatte lo obtuvo como subproducto en la preparación del diacetato de etilideno mediante la combinación directa de ácido acético y acetileno en presencia de una sal de mercurio. El acetato de vinilo se produce ahora comercialmente mediante la reacción de acetileno con ácido acético o por reacción de acetaldehído con anhídrido acético. Una importante desventaja de estos procedimientos es el costo relativamente elevado de los reactivos. Esta desventaja se muestra aun mayor en la preparación de ésteres distintos al acetato de vinilo, por ejemplo en la síntesis del acetato de propenilo a partir de acetileno metílico.
- 15.
- 20.
- 25.

- En un procedimiento recientemente propuesto, se hace reaccionar un compuesto orgánico insaturado, un ácido orgánico y oxígeno o un gas que lo contenga, en fase gaseosa y en presencia de un adecuado catalizador, para formar el correspondiente éster. La reacción general para la preparación de é-
- 30.

372706



teros insaturados mediante el procedimiento de esta invención puede ilustrarse mediante la siguiente ecuación:



5. en la que cualquiera o ambas R' pueden ser un átomo de hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático o aromático, de cadena recta o ramificada y sustituido o sin sustituir, de 1 a 16 átomos de carbono por molécula aproximadamente, no excediendo de 18 el número total de átomos de carbono por molécula.
10. R' puede ser un átomo de hidrógeno o un radical alifático, cicloalifático o aromático, de cadena recta o ramificada, sustituido o sin sustituir, de 1 a 17 átomos de carbono por molécula aproximadamente y, preferiblemente, debido a las bajas presiones de vapor, de 1 a 10 átomos de carbono por molécula.

15. Como material inicial, puede emplearse un alqueno que tenga de 2 a 18 átomos de carbono por molécula aproximadamente. Alquenos ilustrativos incluyen al etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, isobutileno, hexeno-1, isoocteno, triisobutileno, octadeceno-1, penteno-2, penteno-3 y similares. Otros hidrocarburos insaturados que pueden emplearse para este fin incluyen al butadieno, estireno, p-cloroestireno, acetato de alilo, alil-benceno, acrilato de etilo, hexadieno-1,5 y similares.
- 20.

25. El ácido orgánico libre, RCOOH, que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y que reacciona con el compuesto insaturado RCH=CHR, puede ser fórmico, acético, cloroacético, fenil-acético, propiónico, isobutírico, benzoico, p-toluico, láurico, palmítico, esteárico y similares, y sus mezclas. También pueden emplearse ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido adípico.

30. El catalizador puede ser cualquier miembro del

372706



- grupo del platino o del grupo del paladio o una sal del mismo, orgánica o inorgánica. Preferiblemente, el catalizador será un metal noble o sal del grupo VIII, incluyéndose como ejemplos específicos de ellos el paladio, radio, platino, rutenio,
5. osmio, iridio, benzoato paladioso, acetato paladioso, propionato paladioso, acetato de rutenio, benzoato platinoso, acetato de rodio, sulfato paladioso y similares, así como sus mezclas. Son preferibles las sales que contienen la valencia del metal (II) y especialmente del metal paladio (II). El catalizador puede estar sin sustentarse o sustentado sobre un material adecuado, tal como carbono, sílice, alúmina o similares.
10. Los catalizadores sustentados pueden obtenerse comercialmente o prepararse por cualquier medio conveniente, tal como por disolución de la sal o sales metálicas en un adecuado disolvente,
15. por ejemplo agua, adición del soporte, por ejemplo carbono, y evaporación del disolvente con calor bajo vacío. Pueden emplearse cualesquiera cantidades catalíticas necesarias de catalizador.

- La reacción anteriormente descrita se lleva a cabo
20. generalmente a una temperatura comprendida entre 0 y 350°C y preferiblemente entre 50 y 250°C, aproximadamente, y bajo condiciones de presión, que pueden ser de 1,05 a 105,5 Kg/cm<sup>2</sup> (Kilos por centímetro cuadrado) aproximadamente, y preferiblemente a una presión del orden de 1,05 a 17,5 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.
- 25.

- Sin embargo, se comprenderá que ni la temperatura ni las condiciones de presión empleadas se consideran críticas. No obstante, cuando se llevó a cabo el procedimiento perfeccionado de esta invención, se observó que el uso de
30. presiones incrementadas, por ejemplo de 4,22 Kg/cm<sup>2</sup> manomé-

372706



tricos, ejercía un efecto positivo sobre el ritmo de la síntesis del éster.

5. En operaciones comerciales, el citado procedimiento en fase vapor o gas para la síntesis de ésteres orgánicos insaturados presenta ciertas limitaciones. En primer lugar, la actividad catalítica es relativamente baja para operaciones comerciales a gran escala y además la estabilidad de los catalizadores es algo inferior a la que sería deseable.

10. Un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento en fase vapor o gas perfeccionado para preparar ésteres orgánicos insaturados, que evita las dificultades encontradas en los procedimientos anteriormente propuestos o los inconvenientes de tales procedimientos.

15. Otro objeto de la invención es proporcionar un método de activación de catalizadores empleados en el procedimiento en fase vapor para preparar ésteres insaturados a partir de compuestos orgánicos insaturados, sustituidos e insustituidos, y ácidos carboxílicos orgánicos.

20. Otro objeto de la invención es proporcionar un método para la estabilización de catalizadores empleados en la preparación de tales ésteres orgánicos insaturados.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento en fase vapor catalítico perfeccionado para la preparación de acetato de vinilo a partir de etileno.

25. Estos y otros objetos resultarán fácilmente evidentes con la siguiente descripción de la invención.

30. De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto ahora que el catalizador empleado en la preparación en fase vapor de ésteres orgánicos insaturados a partir de compuestos orgánicos insaturados y ácido orgánico, puede activarse para



372706

- obtener ritmos de formación del producto éster acrecentados y estabilizarse para acentuar la duración activa del catalizador. El activador que puede emplearse en la realización de la activación y estabilización catalíticas es, en general, una
5. base, es decir, un compuesto que produce iones hidroxilos en solución acuosa. Más específicamente, las sales metálicas alcalinas o alcalino-térreas de ácidos débiles, tanto orgánicas como inorgánicas, han resultado ser útiles como activadores. Las sales de sodio, litio y potasio han resultado ser de hecho las más eficaces y el uso de sales sódicas, por ejemplo acetato sódico, es especialmente preferido. En general, las sales útiles serán aquéllas cuyas soluciones acuosas tengan un pH superior a 7 aproximadamente o cuya constante de ionización sea inferior a  $10^{-1}$ .
10. Las sales tendrán aniones tales como citrato, acetato, borato, fosfato, tartrato, benzoato, aluminato y similares. El uso de hidróxidos metálicos alcalinos o alcalino-térreos ha resultado ser también eficaz, como se muestra luego más específicamente. Las sales cálcicas de ácidos débiles o hidróxido cálcico de los compuestos básicos metálicos alcalino-térreos han conseguido los resultados más efectivos en la activación del catalizador. Se ha observado que, para los fines de esta invención, deberá evitarse particularmente la presencia de aniones haluros.
15. 20.

- Los catalizadores preferidos en la práctica del procedimiento perfeccionado son los de metales nobles del grupo VIII, tales como paladio, platino, rutenio, rodio, iridio, etc. Es especialmente preferido el uso de un catalizador de paladio. Los catalizadores pueden emplearse en forma de metal o como sales de ácidos orgánicos. Estos últimos serán un ácido carboxílico alifático o aromático y tendrán la fórmula gene-
25. 30.



372706

- ral R"COOH, en la que R" es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo, teniendo el ácido un total de 1 a 18 átomos de carbono. Catalizadores ilustrativos incluyen al metal de paladio, metal de platino, metal de rutenio, metal de rodio,
5. metal de iridio, acetato paladioso, propionato paladioso, benzoato paladioso, acetato de rutenio, acetato platinoso, benzoato platinoso, acetato de rodio y similares. Para los fines de la presente invención, es preferible no usar haluros u óxidos de metales nobles del grupo VIII como catalizador para
10. la producción de los ésteres orgánicos insaturados.

- El catalizador puede usarse como tal o junto con un vehículo. Es también posible depositar el catalizador sobre las paredes del reactor, sobre perlas de vidrio, etc., o emplearlo en una capa fluidificada o mezclado con sólidos inertes, para evitar su apelmazamiento y el atascamiento del
15. reactor. Sin embargo, se consiguieron notables resultados con el catalizador depositado sobre un vehículo. Los vehículos preferidos son la alúmina o mezclas de bario, estroncio o carbonatos cálcicos con sílice-alúmina. El vehículo de alúmina
20. es especialmente preferido a la vista de los excelentes resultados obtenidos cuando se emplea junto con los catalizadores anteriormente descritos. Otros vehículos convencionales, tales como carbono, gel de sílice y tamices moleculares, resultaron menos satisfactorios en el perfeccionado procedimiento de esta invención.
- 25.

- En general, sólo han de emplearse en el presente procedimiento proporciones catalíticas de los catalizadores. La proporción de catalizador puede variar entre el 0,1 y el 5% en peso aproximadamente, basado en el peso del soporte,
30. siendo un nivel preferido el del 0,5 al 2,0% en peso approxi-



372706

madamente.

Como más adelante se muestra, es posible mezclar simplemente el catalizador con el activador básico y conseguir no obstante los notables resultados de esta invención.

5. Sin embargo, en general, es preferible disolver el activador en un disolvente, mezclar el catalizador con la solución resultante y evaporar luego el disolvente. Esta última operación puede facilitarse llevando a cabo la evaporación bajo presión reducida. Los disolventes preferidos son el agua o un alcohol de bajo peso molecular que tenga de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente por molécula. Alcoholes ilustrativos incluyen metanol, etanol y similares. Sin embargo, se entenderá que pueden emplearse fácilmente métodos de depósito y disolventes distintos a los anteriormente especificados sin apartarse del amplio concepto de esta invención.
10. La inclusión de la base en el vehículo en lugar de un depósito superficial demostró ser menos satisfactoria para los presentes fines y bajo las presentes condiciones.
- 15.

- La proporción de activador empleada puede variar evidentemente dentro de una amplia gama y sólo ha de emplearse una cantidad que efectúe la activación y estabilización deseada. En general, cuando se emplea un vehículo, la cantidad de activador oscilará entre el 0,1 y el 20% en peso aproximadamente, y preferiblemente entre el 0,5 y el 10% en peso, basado en el vehículo más el catalizador metálico.
- 20.
- 25.

- Aunque ni la temperatura ni la presión de reacción son aspectos críticos de esta invención, son preferibles unas presiones superiores a la atmosférica, puesto que se incrementa así el ritmo de reacción. Esta se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 0 y 350°C
- 30.



372706

aproximadamente y preferiblemente entre 50 y 250°C y a una presión de 1,01 a 105,5 Kg/cm<sup>2</sup> y preferiblemente de 1,01 a 17,5 kg/cm<sup>2</sup>.

5. En la versión específica de la presente invención, se pasa una corriente gaseosa que comprende etileno, ácido acético y oxígeno o un gas que lo contenga (por ejemplo, aire) sobre un catalizador adecuado que ha sido activado con una base. La corriente gaseosa producto contiene acetato de vinilo con excelentes rendimientos.

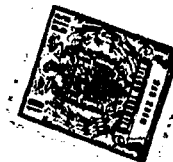
10. Puede mantenerse convenientemente un nivel constante de ácido acético en la corriente gaseosa saturando el etileno y el aire mediante paso de los mismos a través de ácido acético líquido o sobre él. Asimismo, es posible, si se desea, vaporizar el ácido acético separadamente en una cámara de evaporación rápida y dosificarlo como gas. Los gases de salida del reactor son enfriados o depurados para la recuperación del acetato de vinilo. Así, el acetato de vinilo producto se obtiene en mezcla con agua y con un exceso de ácido acético, si lo hay, pudiéndose separar esta mezcla por cualquier medio conveniente, por ejemplo mediante destilación fraccionada.

15. La proporción de oxígeno, la de compuesto orgánico insaturado y la de ácido orgánico pueden variar cada una de ellas entre el 2,5 y el 95% en volumen aproximadamente. La mezcla estequiométrica deberá contener aproximadamente un 20% de oxígeno en la corriente gaseosa, un 40% del compuesto orgánico insaturado y un 40% de ácido orgánico, aproximadamente. En versiones preferidas, el contenido en oxígeno puede variar entre el 5 y el 50% aproximadamente, el hidrocarburo insaturado entre el 5 y el 85% y

20.

25.

30.



372706

el ácido orgánico entre el 5 y el 60%, aproximadamente.

El oxígeno requerido para este procedimiento puede usarse en forma pura o como gas que contiene oxígeno, tal como aire. Según sea la economía implicada, el aire puede ser la fuente preferida del oxígeno.

5.

Es evidente que el procedimiento perfeccionado de esta invención puede utilizarse fácilmente para la preparación de una variedad de ésteres orgánicos insaturados. La reacción es aplicable a compuestos insaturados o alquenos distintos a los compuestos etilénicamente insaturados en la posición terminal, tales como etileno, y a otros ácidos orgánicos. Por ejemplo, pueden reaccionarse el buteno-2 ó el estireno con ácido acético y oxígeno en presencia de un catalizador adecuado, que ha sido activado con una base, para producir una mezcla de acetatos insaturados correspondientes al compuesto inicial  $RCH=CHR$ . Asimismo, el ácido acético puede sustituirse por otros ácidos orgánicos para producir los correspondientes ésteres insaturados.

10.

15.

20.

Se comprenderá más fácilmente la invención con referencia a las siguientes versiones ilustrativas.

Ejemplo I

25.

30.

En las operaciones tabuladas a continuación, se añadieron 10 g de paladio al 0,5% sobre pastillas de alúmina de 3,18 milímetros, obtenidas de Engelhard Industries, a una solución de la sal indicada y luego se evaporó lentamente el disolvente bajo presión reducida en un evaporador giratorio. Los catalizadores fueron secados durante 1,5 a 2 horas en un horno al vacío a 0,1 mm y 80°C. Luego se colocaron los catalizadores en un tubo de vidrio de 19,05 milímetros de diámetro interno. se calentaron a 120-130°C mientras se pasaba una

372706



corriente de oxígeno al 15% en etileno, saturada en ácido acético a 60°C, sobre la capa de catalizador a razón de 2 litros por hora a presión atmosférica y a una temperatura de reacción de 120 a 130°C. Los productos de reacción, recogidos a -76°C, fueron analizados para determinar el contenido en acetato de vinilo, después de una operación continua de 24 horas.

Tabla A

Operación nº	Activador m. moles/10 g Catalizador	Disolvente para el deposito	Acetato de vinilo m. moles /hr.
1	Ninguno	Agua	0,6
2	Ninguno	Metanol	0,8
3	5,0 LiOAc	Metanol	1,8
4	5,0 KOAc	Metanol	1,8
5	5,0 NaOAc	Agua	2,0
6	5,0 LiOH	Agua	1,8
7	3,0 Ca(OAc) <sub>2</sub>	Agua	1,2
8	5,0 LiCl	Agua	Vestigios
9	2,5 Cu(OAc) <sub>2</sub>	Agua	0,2
10	Ninguno	Ninguno	0,4
11	2,0 NaOAc	Agua	1,6

Catalizador - 1% paladio, como acetato de paladio.

Ejemplo II

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo I empleando varias concentraciones de acetato de litio depositado de metanol, depositado sobre un 0,5% de paladio en pastillas de alúmina de 1/8 de pulgada.

30.

Tabla B



372706

Acetato de litio m. moles/ 10 g. catalizador	Acetato de vinilo m. moles/ hora
Ninguno	0,8
0,5	1,0
1,0	1,2
5,0	1,8
10,0	2,0
20,0	1,3

10.

Ejemplo III

Se repitió el procedimiento del ejemplo I, usando en cada caso suficiente peso del compuesto para suministrar 2 miliequivalentes de sodio por 10 g de catalizador. Los depósitos se efectuaron a partir de agua y sobre un 1,25% de paladio en pastillas de alúmina. Los gases fueron saturados con ácido acético a 70° en lugar de a 60°C.

15.

2 miliequivalentes de Na <sup>+</sup> por 10 g de catalizador como	Acetato de vinilo m. moles /hora
Ninguno	0,8
Hidrógeno fosfato disódico	5,8
Pirofosfato sódico	5,0
Metaborato sódico	6,3
Acetato sódico	6,0
Tartrato de sodio y potasio	5,4
Aluminato sódico	5,1
Benzoato sódico	2,0
Citrato sódico	4,4

1 miliequivalente de cada uno de los elementos Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>



# 372706

### Ejemplo IV

Se mezclaron íntimamente negro de paladio (0,1 g) y acetato sódico anhidro (0,5 g) y luego se suspendieron en un tubo de vidrio de 19,05 milímetros de diámetro interno sobre lana de vidrio. El tubo se calentó luego a 125°C, mientras se pasaba un 15% de oxígeno en etileno, saturado con ácido acético a 70°C, sobre el catalizador a razón de 2 litros por hora. Después de una operación de 3 horas, el ritmo de formación de acetato de vinilo era de 0,6 milimoles por hora.

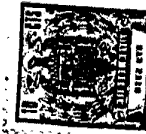
### 10. Ejemplo V

Se cargó un reactor de flujo de acero inoxidable de 12,70 milímetros de diámetro interno con 10 g de paladio al 0,5% sobre pastillas de alúmina de 3,18 milímetros, que habían sido activadas mediante el depósito de 0,5 g de LiOAc de una solución metanólica. Un flujo gaseoso de 9 litros por hora de etileno, medido a presión atmosférica y temperatura ambiente, fue saturado con ácido acético a 60-70°C, y luego mezclado con un flujo de 1 litro por hora de oxígeno. La corriente gaseosa mezclada fue pasada luego sobre el catalizador a 0, 30 y 4,22 Kg/cm<sup>2</sup> a 120-125°C. Los ritmos horarios de formación de acetato de vinilo son los indicados a continuación:

Tabla D

Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Acetato de vinilo m. moles /hora
0	1,5
2,11	3,8
2,11	3,5
4.22	8,0

372706



Ejemplo VI

Se repitió el procedimiento del ejemplo I, depositando 2 milimoles de acetato sódico de agua en cada uno de los siguientes catalizadores de pastillas de 3,18 milímetros.

5.

Tabla E

Catalizador	Acetato de vinilo m. moles / Hora	
	No tratado	Activado con base
10 g 1% Pd sobre: Carbonato de Bario (20-25%) mas sílice-alúmina	1,0	4,5
Carbonato cálcico (20-25%) más sílice-alúmina	0,5	4,0

- Los anteriores datos muestran que el método de activación básica de esta invención conduzca a resultados notables con relación a la preparación de ésteres orgánicos insaturados. No sólo se consiguen resultados superiores cuando se emplean los activadores básicos en comparación con la síntesis en ausencia de activadores básicos, sino que la tabla
15. A demuestra además que los cloruros metálicos que quedan fuera del grupo prescrito son ineficaces, si no nocivos de hecho, para el presente procedimiento. El ejemplo IV muestra que el uso de un vehículo, aunque es preferido, no es absolutamente esencial. El ejemplo V ilustra los rendimientos perfeccionados alcanzados mediante el uso de presiones incrementadas.
20. No obstante, se comprenderá que pueden emplearse fácilmente varias presiones dentro de los valores antes indicados en la práctica del perfeccionado procedimiento de esta invención. El ejemplo VI emplea un diferente y preferido soporte de catalizador.
- 25.
- 30.

372706



Aunque esta invención ha sido descrita e ilustrada por los ejemplos mostrados, no se pretende limitarla estrictamente a ellos, pudiendo emplearse otras modificaciones y variaciones dentro del ámbito de las siguientes reivindicaciones.

5.

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO EN FASE VAPOR PARA LA PREPARACION DE ESTERES ORGANICOS INSATURADOS, caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

1ª.- Procedimiento en fase vapor para la preparación de ésteres orgánicos insaturados, mediante reacción de un compuesto orgánico insaturado que tenga de 2 a 18 átomos de carbono por molécula con un gas que contenga oxígeno y un ácido carboxílico orgánico que contenga de 1 a 18 átomos de carbono por molécula, en presencia de un catalizador consistente en metales de los grupos del paladio o del platino, caracterizado porque comprende el pretratamiento del catalizador con un activador seleccionado entre compuestos básicos consistentes en una sal metálica alcalina de un ácido débil, una sal metálica alcalino-térrea de un ácido débil, un hidróxido metálico alcalino o un hidróxido metálico alcalino-térreo.

20.

25.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el activador es una sal metálica alcalina de ácido acético, tal como acetato sódico o acetato lítico.

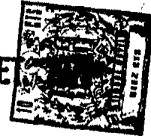
30.

372706



- 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el activador es una sal metálica alcalina de ácido bórico, tal como metaborato sódico.
5. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el activador es hidrógeno fosfato disódico o tartrato potásico y sódico.
- 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador está sustentado sobre un vehículo de alúmina.
10. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador está sustentado sobre un vehículo de carbonato-sílice-alúmina.
15. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es activado con el 0,1 al 20% en peso aproximadamente del activador.
20. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una presión elevada.
- 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el gas que contiene oxígeno es el propio oxígeno.
25. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador es metal de paladio.
- 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el compuesto orgánico insaturado es etileno.
30. 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicacio-

21 SET



372706

nes anteriores caracterizado porqué el ácido organico carboxilico es ácido acetico.

5. 13ª.- Procedimiento en fase vapor para la preparación de ésteres orgánicos insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 SET. 1971

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

A. GOMEZ ACEBO Y MODRY  
D.º y F.º Fundador F. Hernández Ruiz