



21 EN

Int. CIA. C07C

No. 432.092

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NISSO PETROCHEMICAL INDUSTRIES  
CO., LTD.

RESIDENCIA: No. 1, Honcho 4-chome, Nihonbashi,  
Chuo-ku, TOKYO, Japón

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION  
DE UN ETHER ALQUILENGLICOLICO DE UN  
ESTER DE UN ACIDO ORGANICO.

Prioridad: Patente japonesas No 129937/1973 del 19-11-73  
No 129938/1973 del 19-11-73  
No 127052/1974 del 6-11-74

TR



1           Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento  
para la producción de un éter alquilenglicólico de un éster  
de un ácido carboxílico orgánico y más especialmente se re-  
fiere a un nuevo procedimiento para la producción de un éter  
5           monoalquilenglicólico o polialquilenglicólico de éster de  
ácido carboxílico orgánico a partir de un éster de ácido car-  
boxílico orgánico y un óxido de alquileno, por reacción direc-  
ta del óxido de alquileno con el éster del ácido carboxílico  
orgánico.

10           Es sabido que el éter alquilenglicólico de un éster  
no puede ser producido por reacción directa del óxido de al-  
quileno con el éster del ácido carboxílico orgánico. Así, el  
éter alquilenglicólico del éster del ácido carboxílico orgá-  
nico es producido por esterificación de un éter monoalquílico  
15           de alquilenglicol con el ácido carboxílico orgánico que es  
producido por una reacción de intercambio de éster entre el  
éster del ácido carboxílico orgánico y un éster alquílico de  
alquilenglicol. Como procedimiento mejorado de esta reacción  
en dos etapas, en la publicación de patente japonesa número  
20           SHO45-20286, se describe un procedimiento en el que la reac-  
ción de adición de óxido de alquileno y la reacción de inter-  
cambio de éster se producen por adición de óxido de alquileno  
a una mezcla del éster del ácido carboxílico orgánico y el  
alcohol. Sin embargo, este procedimiento requiere un largo  
25           tiempo para completar la reacción y la separación del mate-  
rial deseado es muy difícil.

30           Por consiguiente, el objeto de esta invención es pro-  
porcionar un procedimiento en el que se produce un éter alqui-  
lenglicólico de un éster de un ácido carboxílico orgánico me-  
diante una reacción de una sola etapa a partir de un éster de



1 un ácido carboxílico orgánico y un óxido de alquileo.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento en el que el éter alquilenglicólico del éster del ácido carboxílico orgánico se produce con un alto rendimiento.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento en el que el éter alquilenglicólico del éster del ácido carboxílico orgánico puede ser fácilmente separado de la mezcla de reacción.

10 Hemos encontrado que algunos compuestos que contienen aluminio, titanio, hierro, cinc o estaño presentan una acción catalítica en la reacción de adición de óxido de alquileo al éter alquilenglicólico de los ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos y además algunos compuestos que contienen elementos del Grupo Vb tienen acción catalítica como promotores de los compuestos de aluminio, titanio, hierro, cinc o estaño.

15 En la invención, para la preparación de éteres alquilenglicólicos de ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos, se hace reaccionar un óxido de etileno con el éster del ácido carboxílico orgánico a unos 50-300°C, empleando por lo menos un catalizador básico seleccionado entre los compuestos metálicos halogenados o los compuestos organometálicos de cinc (Zn), aluminio (Al), titanio (Ti), estaño (Sn) y hierro (Fe), cuando el catalizador básico se emplea por lo menos con un cocatalizador del grupo seleccionado entre los compuestos que contienen los elementos del Grupo Vb nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto.

20 La reacción de un óxido de alquileo y un éster de un ácido carboxílico orgánico es la siguiente, obteniéndose un éter monoalquilenglicólico o polialquilenglicólico del és-

30





1 licos orgánicos los siguientes: formiato de metilo, formiato  
de etilo, formiato de propilo, formiato de amilo, formiato  
de octilo, formiato de decilo, formiato de dodecilo, formiato  
5 de tetradecilo, formiato de hexadecilo, formiato de octadeci-  
lo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo,  
acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo,  
acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de decilo, ace-  
tato de undecilo, acetato de tridecilo, acetato de pentadeci-  
10 lo, acetato de heptadecilo, propionato de metilo, propionato  
de etilo, propionato de propilo, propionato de decilo, butila-  
to de amilo, butilato de heptilo, butilato de decilo, vale-  
rato de butilo, valerato de hexilo, valerato de octilo, ciclo-  
pentacarboxilato de etilo, caproato de metilo, caproato de  
15 etilo, caproato de vinilo, caproato de propilo, caproato de  
alilo, caproato de butilo, caproato de octilo, caproato de do-  
decilo, caproato de pentadecilo, ciclohexacarboxilato de etilo,  
enantoato de metilo, enantoato de butilo, enantoato de  
octilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de  
isopropilo, benzoato de n-butilo, benzoato de isobutilo, ben-  
20 zoato de isoamilo, benzoato de fenilo, caprilato de metilo,  
caprilato de propilo, caprilato de amilo, caprilato de hepti-  
lo, pelargonato de etilo, pelargonato de vinilo, caprato de  
metilo, caprato de vinilo, caprato de isopropilo, caprató  
de heptilo, laurato de metilo, laurato de etilo, laurato de  
25 vinilo, laurato de propilo, laurato de octilo, laurato de do-  
decilo, laurato de octadecilo, miristato de etilo, miristato  
de butilo, palmitato de metilo, palmitato de etilo, palmitato  
de amilo, estearato de etilo, estearato de octilo, estearato  
de hexadecilo, oleato de metilo, oleato de etilo, oleato de  
30 propilo, oleato de isopropilo, oleato de isobutilo, oleato de



1 isoamilo, oleato de oleilo, ricinoleato de metilo, ricinoleato de etilo, ricinoleato de propilo y ricinoleato de heptilo.

5 Además, pueden emplearse los ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos donde R<sup>m</sup> es un grupo alquilo sustituido con un grupo hidroxilo o un grupo hidroxialcoxilo. Por ejemplo, pueden emplearse los ésteres producidos por esterificación de un ácido carboxílico orgánico, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido ciclohexilcarboxílico, ácido enántico, 10 ácido benzoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido capríco, ácido láurico, ácido tridecilcarboxílico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y ácido ricinoleico con un polihidroxialquilenglicol o un polialquilenglicol tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, 15 glicerina, pentaeritritol y sorbitol. Además, pueden emplearse otros ésteres de ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido cítrico y ácido tereftálico.

20 Como catalizadores básicos, se utilizan los compuestos halogenados u organometálicos de cinc, aluminio, titanio, estaño o hierro en los que el átomo de carbono está unido a estos átomos metálicos directamente o a través de un átomo intermedio de oxígeno, azufre o nitrógeno. Los compuestos típicos entre los compuestos halogenados u organometálicos pueden ser representados por la fórmula  $MQ_n$  (1), donde M es un átomo 25 seleccionado entre el grupo formado por Zn, Al, Ti, Sn y Fe, n es la valencia de M y Q es simultáneamente grupos iguales o diferentes constituidos por un átomo de halógeno, R, OR, SR, NR<sub>2</sub> y PR<sub>2</sub> (donde R representa simultáneamente grupos hidrocarbonados iguales o diferentes, de 1 a 20 átomos de carbono, 30 que contienen o no contienen grupos sustituyentes, o un



1 átomo de hidrógeno). Cuando M es Zn, normalmente n es 2 y Q  
es un átomo de halógeno, R u OR. Como átomo de halógeno pre-  
ferido podemos citar en especial el cloro, bromo, yodo o  
5 flúor. Como grupo R, podemos citar los grupos alquilo, ciclo-  
alquilo, alilo, arilo o arilalquilo como metilo, etilo, vinilo,  
propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, deci-  
lo, estearilo, fenilo, naftilo, bencilo, toluilo, ciclopenti-  
lo, ciclohexilo, ciclopentadifenilo o derivados de los mismos.

A continuación damos algunos ejemplos típicos de com-  
10 puestos de cinc y compuestos de organo-cinc (Q es halógeno y R):  
yoduro de yodometil-cinc, cloruro de etil-cinc, yoduro de etil-  
cinc, yoduro de isopropil-cinc, bromuro de alil-cinc, bromu-  
ro de crotil-cinc, yoduro de fenil-cinc (Q es R), dimetil-cinc,  
15 dietil-cinc, divinil-cinc, etil-propil-cinc, dipropil-cinc,  
di-isopropil-cinc, etil-isopropil-cinc, etil-isobutil-cinc,  
etil-ciclopentadienil-cinc, propil-isobutil-cinc, dibutil-  
cinc, di-isobutil-cinc, di-sec-butyl-cinc, isobutil-isoamil-  
cinc, diciclopentadienil-cinc, di-isoamil-cinc, fenil-ciclo-  
pentadienil-cinc, bis-clorofenil-cinc, difenil-cinc, di-to-  
20 luil-cinc, diheptil-cinc, bis-2-fenilpropil-cinc, di- $\beta$ -naftil-  
cinc; (Q es R y OR): (Q es OR): metil-etoxi-cinc, etil-isopro-  
poxi-cinc. En estos ejemplos, los compuestos más preferibles  
son los de organo-cinc con dos grupos R.

25 Cuando M es Al, n es 3 y Q son átomos o grupos igual-  
les o diferentes seleccionados entre átomos de halógeno, R,  
OR, SR, NR<sub>2</sub> y PR<sub>2</sub>. Como átomos de halógeno son preferibles en  
particular los átomos de cloro, bromo, yodo o flúor. Como gru-  
po R, se eligen preferiblemente los grupos alquilo, cicloal-  
quilo, alilo, arilo o arilalquilo como metilo, etilo, propi-  
30 lo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, decilo, do-



1 decilo, estearilo, fenilo, naftilo, bencilo, toluilo, ciclo-  
pentilo, ciclohexilo o derivados de los mismos.

5 A continuación damos ejemplos típicos de compuestos  
de aluminio: cloruro de aluminio, yoduro de aluminio, fluoru-  
ro de aluminio, bromuro de aluminio, (Q es halógeno y R): di-  
cloruro de metil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, diclo-  
ruro de isobutil-aluminio, dibromuro de etil-aluminio, diclo-  
ruro de alil-aluminio, dicloruro de vinyl-aluminio, sesquiclo-  
10 ruro de metil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, ses-  
quibromuro de metil-aluminio, sesquiyoduro de etil-aluminio,  
sesquicloruro de isobutil-aluminio, sesquicloruro de hexil-  
aluminio, sesquicloruro de ciclohexil-aluminio, dicloruro de  
fenil-aluminio, dibromuro de fenil-aluminio, bromuro de dime-  
15 til-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, bromuro de dietil-  
aluminio, yoduro de dietil-aluminio, cloruro de di-isobutil-  
aluminio, cloruro de etilfenil-aluminio, cloruro de dodecil-  
aluminio y cloruro de difenil-aluminio; (Q es R): hidruros de  
aluminio, trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tri-isopropil-  
20 aluminio, tri-n-butil-aluminio, trifenil-aluminio, tri-n-he-  
xil-aluminio, tri-bencil-aluminio, tri-octil-aluminio, triclo-  
rometil-aluminio, tri-p-toluil-aluminio, tridodecil-aluminio,  
metildietil-aluminio, etildihexil-aluminio, hidruro de dietil-  
aluminio e hidruro de di-isobutil-aluminio; (Q es OR): trime-  
25 toxi-aluminio, trietoxi-aluminio, tri-isopropoxi-aluminio,  
tributoxi-aluminio; (Q es NR<sub>2</sub>): tri(etilamino)aluminio, tri-  
(dietilamino)aluminio, tri(isopropilamino)aluminio, tri(di-  
isopropilamino)aluminio, tri(butilamino)aluminio, tri(dibutil-  
amino)aluminio, tri(hexilamino)aluminio, tri(ciclohexilamino)-  
30 aluminio, trianilino-aluminio, tri(N-etilanilino)aluminio;  
(Q es SR): trimetilmercapturo de aluminio, trietilmercapturo



1 de aluminio, tripropilmercaptopuro de aluminio, tributilmercaptopuro de aluminio, trifenilmercaptopuro de aluminio; (Q es PR<sub>2</sub>):  
5 trimetilfosfuro de aluminio, trietilfosfuro de aluminio, tri(isopropil-fosfuro) de aluminio, tri(butilfosfuro) de aluminio,  
5 tri(bencilfosfuro) de aluminio, tri(fenilfosfuro) de aluminio, tri(dietilfosfuro) de aluminio, tri(metilfenilfosfuro) de aluminio;  
de aluminio; (Q es halógeno y OR): dicloruro de metoxi-aluminio, dicloruro de etoxi-aluminio, dibromuro de etoxi-aluminio,  
dicloruro de isopropoxi-aluminio, dicloruro de butoxi-aluminio,  
10 dicloruro de fenoxi-aluminio, cloruro de dimetoxi-aluminio, cloruro de dietoxi-aluminio, bromuro de dietoxi-aluminio  
y cloruro de difenoxi-aluminio; (Q es R y OR): metoxi-dimetilaluminio, etoxi-dietil-aluminio, fenoxi-dietil-aluminio, isopropoxi-dietil-aluminio,  
15 metoxi-di-isobutil-aluminio, etil-dietoxi-aluminio, etil-difenoxi-aluminio, isobutil-dietoxialuminio;  
aluminio; (Q es halógeno y SR): dicloruro de metilmercaptopuro de aluminio, dicloruro de etilmercaptopuro de aluminio,  
dicloruro de isopropilmercaptopuro de aluminio, dicloruro de fenilmercaptopuro de aluminio, cloruro de dietilmercaptopuro de aluminio,  
20 bromuro de dietilmercaptopuro de aluminio, cloruro de di-isobutilmercaptopuro de aluminio, cloruro de difenilmercaptopuro de aluminio;  
aluminio; (Q es R y SR): metilmercaptopuro de dietil-aluminio, etilmercaptopuro de dietil-aluminio, isobutilmercaptopuro de dietil-aluminio,  
25 ciclohexilmercaptopuro de dietil-aluminio, fenilmercaptopuro de dietil-aluminio, laurilmercaptopuro de dietil-aluminio,  
dietilmercaptopuro de etil-aluminio, difenilmercaptopuro de etil-aluminio; (Q es halógeno y NR<sub>2</sub>): dicloruro de metilamino-aluminio,  
dicloruro de dimetilamino-aluminio, dicloruro de etilamino-aluminio, dicloruro de etilamino-aluminio,  
30 dibromuro de dietilamino-aluminio, dicloruro de isopropilami-



1 no-aluminio, cloruro de ciclohexilamino-aluminio, dicloruro  
de laurilamino-aluminio, dicloruro de anilino-aluminio, diclo-  
ruro de N-etilanilino-aluminio, dicloruro de bencilamino-alu-  
minio, dicloruro de toluilamino-aluminio, cloruro de bis(di-  
5 metilamino)-aluminio, cloruro de bis(dietilamino)-aluminio y  
cloruro de dianilino-aluminio; (Q es R y  $NR_2$ ): metilamida de  
dietil-aluminio, etilamida de dietil-aluminio, butilamida de  
dietil-aluminio, ciclohexilamida de dietil-aluminio, fenil-  
amida de dietil-aluminio, laurilamida de dietil-aluminio, ben-  
10 cilamida de dietil-aluminio, dietilamida de dietil-aluminio,  
difenilamida de dietil-aluminio, bis(dietilamida) de etil-alu-  
minio, bis(N-metiltoluilamida) de etil-aluminio; (Q es halóge-  
no y  $PR_2$ ): dicloruro de metilfosfino-aluminio, cloruro de etil-  
fosfino-aluminio, dicloruro de butilfosfino-aluminio, dicloru-  
15 ro de ciclohexilfosfino-aluminio, dibromuro de dimetilfosfi-  
no-aluminio, dibromuro de dietilfosfino-aluminio, dicloruro  
de fosfino-aluminio, dicloruro de fenilfosfino-aluminio, di-  
cloruro de metilfenilfosfino-aluminio, cloruro de dimetilfos-  
fino-aluminio, cloruro de dietilfosfino-aluminio, cloruro de  
20 dibutilfosfino-aluminio, cloruro de difenilfosfino-aluminio.  
(Estos halogenuros de organo-aluminio pueden ser preparados  
por reacción del correspondiente alcohol, mercaptano, amina  
o fosfina con un halogenuro de alquil-aluminio por procedi-  
mientos conocidos). (Q es R y  $PR_2$ ): metilfosfuro de dietil-  
25 aluminio, etilfosfuro de dietil-aluminio, butilfosfuro de  
dietil-aluminio, ciclohexilfosfuro de dietil-aluminio, dietil-  
fosfuro de dietil-aluminio, dibutilfosfuro de dietil-aluminio,  
fenilfosfuro de dietil-aluminio, dietilfosfuro de etil-almi-  
nio, difenilfosfuro de etil-aluminio, bis(dietilfosfuro) de  
30 etil-aluminio, bis(difenilfosfuro) de etil-aluminio. (Estos



1 compuestos organoaluminicos pueden ser preparados haciendo  
reaccionar el correspondiente alcohol, mercaptano, amina o  
fosfina con trialquil-aluminio). (Q es OR y SR, RO y NR<sub>2</sub>,  
OR y PR<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> y PR<sub>2</sub> y SR y PR<sub>2</sub>): dietilmercapturo de etoxi-  
5 aluminio, etilmercapturo de dietoxi-aluminio, bis(dietilami-  
da) de etoxi-aluminio, dietilamida de dietoxi-aluminio, bis-  
(difenilfosfuro) de etoxi-aluminio, difenilfosfuro de dieto-  
xi-aluminio, etilmercapturo de bis(dietilamino)-aluminio, die-  
tilmercapturo de dietilamino-aluminio, difenilfosfuro de bis-  
10 (dietilamino)-aluminio, bis(difenilfosfuro) de dietilamino-  
aluminio, difenilfosfuro de dietilmercpto-aluminio, bis(di-  
fenilfosfuro) de etilmercpto-aluminio. (Estos compuestos pue-  
den ser preparados haciendo reaccionar el correspondiente alco-  
15 hol, mercaptano, amina y fosfina con un alcóxido de alquil-alu-  
minio, un mercapturo de alquil-aluminio, una amida de alquil-  
aluminio o un fosfuro de alquil-aluminio). Como halogenuro or-  
ganoaluminico, Q puede seleccionarse entre los siguientes:  
halógeno, R y OR; halógeno, R y SR; halógeno, R y NR<sub>2</sub>; halóge-  
no, R y PR<sub>2</sub>; halógeno, OR y NR<sub>2</sub>; halógeno, OR y SR; halógeno,  
20 OR y PR<sub>2</sub>; halógeno, SR y NR<sub>2</sub>; halógeno, NR y PR<sub>2</sub> y halógeno,  
SR y PR<sub>2</sub> y son ejemplos típicos los siguientes: cloruro de me-  
til-etoxi-aluminio, cloruro de etil-isopropoxi-aluminio, clo-  
ruro de etil-fenoxi-aluminio, cloruro de etilmercpto-aluminio,  
cloruro de etilmercpto-aluminio, cloruro de etil-dietilamino-  
25 aluminio, cloruro de etil-difenilamino-aluminio, cloruro de  
etil-dietilfosfino-aluminio, cloruro de etil-difenilfosfino-  
aluminio, cloruro de etoxi-dietilamino-aluminio, cloruro de  
etoxi-fenilmercpto-aluminio, cloruro de etoxi-fenilfosfino-  
aluminio, cloruro de etilmercpto-dietilamino-aluminio, cloru-  
30 ro de dietilamino-difenilmercpto-aluminio y cloruro de etil-



1 mercapto-difenilfosfino-aluminio. (Estos compuestos pueden  
ser preparados haciendo reaccionar el correspondiente alcohol,  
mercaptano, amina y fosfina con un halogenuro de alquil-alumi-  
nio de acuerdo con procedimientos conocidos). Además, Q pue-  
5 de estar seleccionado entre R, OR y NR<sub>2</sub>; R, OR y SR; R, OR y  
PR<sub>2</sub>, R, RN<sub>2</sub> y SR; R, NR y PR<sub>2</sub>; P, SR y PR<sub>2</sub>; OR, NR<sub>2</sub> y SR;  
OR, NR<sub>2</sub> y PR<sub>2</sub>; OR, SR y PR<sub>2</sub>; NR<sub>2</sub>, SR y PR<sub>2</sub> y son ejemplos tí-  
picos los siguientes: dietilamida de etiletoxi-aluminio, dife-  
nilfosfuro de etiletoxi-aluminio, difenilfosfuro de etil-die-  
10 til-amino-aluminio y estos compuestos pueden ser preparados  
a partir de trialquil-aluminio por procedimientos conocidos.  
El compuesto de aluminio es únicamente empleado como catali-  
zador y preferiblemente se emplea un compuesto de aluminio  
que contenga la combinación aluminio-oxígeno, aluminio-haló-  
15 geno, aluminio-nitrógeno o aluminio-fósforo y todavía mejor  
se emplea un compuesto de aluminio que contenga la combina-  
ción aluminio-halógeno, aluminio-nitrógeno o aluminio-fósforo.

Cuando M es titanio, normalmente n es una valencia  
de 1 a 4 y Q son átomos o grupos iguales o diferentes selec-  
20 cionados entre átomos de halógeno, R u OR. En la práctica se  
emplean preferiblemente los halogenuros de titanio y los halo-  
genuros de organo-titanio. Como átomos de halógeno se prefie-  
ren los átomos de cloro, bromo, yodo o flúor y como grupo R  
se prefieren los grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alilo  
25 y arilalquilo tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo,  
butilo, isobutilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, esteari-  
lo, fenilo, naftilo, bencilo, toluilo, ciclopentilo, ciclohe-  
xilo o derivados de los mismos.

A continuación damos ejemplos típicos de los compues-  
30 tos de titanio: tetracloruro de titanio, tetrabromuro de ti-



1 tanio y tetrafluoruro de titanio; (Q es halógeno y R): tricloro-  
ruro de metil-titanio, tricloruro de etil-titanio, tricloruro  
de ciclopentadienil-titanio, dicloruro de dimetil-titanio,  
dicloruro de dietil-titanio; (Q es halógeno y OR): cloruro de  
5 trimetoxi-titanio, cloruro de trietoxi-titanio, cloruro de tri-  
isopropoxi-titanio, cloruro de tributoxi-titanio, cloruro de  
triamiloxi-titanio, cloruro de 2-etil-hexiloxi-titanio, cloru-  
ro de trifenoxi-titanio, cloruro de tribenciloxi-titanio, clo-  
ruro de triciclohexiloxi-titanio, dicloruro de dimetoxi-tita-  
10 nio, dicloruro de dietoxi-titanio, dicloruro de dibutoxi-tita-  
nio, dicloruro de diamiloxi-titanio, dicloruro de di-2-etil-  
hexiloxi-titanio, dicloruro de diciclohexiloxi-titanio, diclo-  
ruro de difenoxi-titanio, tricloruro de metoxi-titanio, tri-  
cloruro de etoxi-titanio, tricloruro de butoxi-titanio, tri-  
15 cloruro de ciclohexiloxi-titanio, tricloruro de fenoxi-tita-  
nio, tricloruro de benciloxi-titanio y los correspondientes  
compuestos de bromo y titanio que pueden ser ilustrados susti-  
tuyendo el átomo de cloro por un átomo de bromo en los compues-  
tos de cloruro de titanio antes citados.

20 El compuesto de titanio se emplea únicamente como ca-  
talizador, siendo preferibles los compuestos de titanio con-  
teniendo un enlace halógeno-titanio y la acción catalítica  
aumenta al aumentar el número de enlaces halógeno-titanio.

25 Cuando M es estaño, normalmente n es 4 y Q es átomos  
o grupos iguales o diferentes seleccionados entre halógenos,  
R, OR, SR, NR<sub>2</sub> y PR<sub>2</sub>. Especialmente se prefieren como átomos  
de halógeno los átomos de cloro, bromo, yodo o flúor y como  
grupos R se prefieren los grupos alquilo, cicloalquilo, ari-  
30 lo, alilo y arilalquilo tales como metilo, etilo, propilo,  
isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, decilo, dode-



1 cilo, estearilo, fenilo, naftilo, bencilo, tóluido, ciclopentilo, ciclohexilo o derivados de los mismos.

5 A continuación se dan ejemplos típicos de los compuestos de estaño: tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrayoduro de estaño y tetrafluoruro de estaño; (Q es halógeno y R): dicloruro de dimetil-estaño, dicloruro de dietil-estaño, dicloruro de di-n-propil-estaño, dicloruro de di-n-butil-estaño, dicloruro de difenil-estaño, dicloruro de ditoluil-estaño, dicloruro de dibencil-estaño, dicloruro de di-10 1-naftil-estaño, dibromuro de di-1-propenil-estaño, dicloruro de divinil-estaño, dicloruro de bis(p-clorofenil)-estaño; (Q es halógeno y R): cloruro de trimetil-estaño, cloruro de trivinil-estaño, cloruro de trietil-estaño, cloruro de triisopropil-estaño, cloruro de tripropil-estaño, cloruro de tri-15 butil-estaño, cloruro de tri-isoamil-estaño, cloruro de trifenil-estaño, cloruro de isohexil-estaño, cloruro de tribencil-estaño, cloruro de trioctil-estaño, yoduro de etil-dimetil-estaño, yoduro de metil-etil-propil-estaño, yoduro de butil-dimetil-estaño, bromuro de dietil-isobutil-estaño, cloruro de dibutil-vinil-estaño, yoduro de diamil-metil-estaño y los correspondientes compuestos de bromo-estaño, yodo-estaño y flúor-estaño que son ilustrados sustituyendo el átomo de cloro por el correspondiente átomo de halógeno en los compuestos de cloro-estaño antes citados. Estos compuestos 20 pueden ser preparados por procedimientos conocidos y cuando el compuesto de estaño se emplea únicamente como catalizador, la acción catalítica aumenta al aumentar el número de enlaces halógeno-estaño.

25 Cuando M es hierro, prácticamente Q se selecciona entre los halógenos y especialmente pueden citarse los compuestos 30



1 cloruro férrico, bromuro férrico, yoduro férrico y fluoruro  
férrico, siendo el más preferido el cloruro férrico.

5 Estos catalizadores básicos pueden aumentar su acción  
catalítica cuando se utilizan con uno o más de los compuestos  
catalizadores que contienen nitrógeno, fósforo, arsénico,  
antimonio y bismuto que forman un enlace covalente, un enla-  
ce coordinado o una interacción con el átomo metálico del ca-  
talizador básico.

10 Como cocatalizador se emplea un compuesto que contenga  
un elemento del grupo Vb del Sistema Periódico tal como ni-  
trógeno, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto y con un áto-  
mo de halógeno y/o carbono directamente combinado con el áto-  
mo de nitrógeno, arsénico, fósforo, antimonio o bismuto y el  
compuesto es representado con la siguiente fórmula (2):



donde A es un átomo seleccionado entre los elementos del gru-  
po Vb del Sistema Periódico,  $R^2$  es simultáneamente átomos o  
grupos iguales o diferentes de halógenos, hidrógeno o hidro-  
carburo sustituido o no sustituido de 1 a 20 átomos de carbo-  
no; dos de los radicales  $R^2$  pueden formar un hidrocarburo cí-  
clico y por lo menos uno de los radicales  $R^2$  es un grupo hi-  
drocarburo al mismo tiempo. Normalmente,  $R^2$  está selecciona-  
do entre halógeno como cloro, bromo, yodo o flúor, alquilo e  
hidrocarburos tales como alilo, arilo o arilalquilo. Son ejem-  
25 plos típicos del grupo hidrocarburo los siguientes: metilo,  
etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, te-  
tradecilo, estearilo, fenilo, toluilo, bencilo, naftilo y ci-  
clohexilo.

30 Cuando A es nitrógeno, pueden emplearse monoaminas o po-  
liaminas primarias, secundarias o terciarias. En la práctica



1 pueden emplearse la metilamina, dimetilamina, trietilamina,  
etilamina, dietilamina, trietilamina, isopropilamina, tri-iso  
propilamina, hexilamina, ciclohexilamina, laurilamina, anili-  
na, N-metilanilina, N,N-metiletilanilina, difenilamina,  $\alpha$  o  $\beta$ -  
5 aminonaftaleno, bencilamina, toluidina, piperidina, piridina,  
morfolina, N-metiltoluidina, piperazina, trietilendiamina,  
quinoleína, oxazina y quinuclidina y se prefieren las aminas  
con una cadena hidrocarbonada lineal saturada o una cadena ci-  
cloalquíllica.

10 Cuando A es fósforo, pueden emplearse monofosfinas o  
polifosfinas primarias, secundarias o terciarias. En la prác-  
tica se emplean la metilfosfina, etilfosfina, propilfosfina,  
butilfosfina, pentilfosfina, ciclohexilfosfina, bencilfosfi-  
na, dimetilfosfina, dietilfosfina, di-isopropilfosfina, tri-  
15 metilfosfina, trietilfosfina, etildimetilfosfina, tri-isopro-  
pilfosfina, trivinilfosfina, fenilfosfina, difenilfosfina,  
trifenilfosfina, alildifenilfosfina, metilfenilfosfina, etil-  
diclorofosfina, propildiclorofosfina, isobutildiclorofosfi-  
na, clorometildiclorofosfina, dimetilbromofosfina, diclorofe-  
20 nilfosfina, difenilclorofosfina, metildibromofosfina, fenil-  
diclorofosfina, dimetilbromofosfina, metildiclorofosfina,  
dietilclorofosfina, dibromoclorofosfina, etilmetilclorofosfi-  
na, 1-naftildiclorofosfina, dimetilvinilfosfina, naftildife-  
nilfosfina, 1-metilciclitetrametilenfosfina, 1-fenilclorote-  
25 trametilenfosfina, 1-etilpentametilenfosfina y se prefieren  
las fosfinas terciarias.

30 Cuando A es arsénico, pueden emplearse monoarsinas o  
poliarsinas primarias, secundarias y terciarias. En la prác-  
tica, se emplean la metildicloroarsina, etildicloroarsina,  
butildicloroarsina, p-bromofenildicloroarsina, fenildicloro-



1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

arsina, fenildibromoarsina, fenildiyodoarsina, dimetilcloroarsina, dimetilyodoarsina, dietilcloroarsina, difenilcloroarsina, metilarsina, dimetilarsina, trimetilarsina, etilarsina, dietilarsina, trietilarsina, trialilarsina, tri-n-propilarsina, fenilarsina, p-aminofenilarsina, bencilarsina, p-toluilarsina, dicloroarsina, trifenilarsina, tetraetildiarsina y tetrafenildiarsina y se prefieren las arsinas terciarias.

Cuando A es antimonio, pueden emplearse monoestibinas o poliestibinas primarias, secundarias o terciarias. En la práctica, se emplean metildibromoestibina, metildicloroestibina, fenildicloroestibina,  $\alpha$ -naftildicloroestibina, dimetilbromoestibina, dimetilcloroestibina, dimetilyodoestibina, dietilbromoestibina, di-isopropilbromoestibina, dibromocloroestibina, difenilcloroestibina, di- $\alpha$ -naftilyodoestibina, metilestibina, dimetilestibina, trimetilestibina, trietilestibina, trivinilestibina, tri-n-propilestibina, tributilestibina, tripentilestibina, trifenilestibina, trihexilestibina, tridecilestibina, tri-p-toluilestibina, tetraetildiestibina y tetrafenildiestibina y se prefieren las estibinas terciarias.

Cuand A es bismuto, pueden emplearse compuestos de bismuto primarios, secundarios o terciarios. En la práctica se emplean el dibromuro de metilbismuto, dicloruro de metilbismuto, diyoduro de metilbismuto, dibromuro de etilbismuto, dibromuro de fenilbismuto, cloruro de dimetilbismuto, cloruro de difenilbismuto, cloruro de di- $\alpha$ -naftilbismuto, trimetilbismuto, trietilbismuto, trifenilbismuto, difenil- $\alpha$ -naftilbismuto, y tri- $\alpha$ -naftilbismuto.

Entre estos compuestos, las aminas, fosfinas, arsinas y estibinas son más efectivas que los compuestos de bismuto y las más efectivas son las aminas y las fosfinas.



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

En la invención, además del compuesto cocatalizador donador de electrones y formador de enlaces coordinados o de interacciones con el catalizador básico, puede utilizarse un segundo cocatalizador. Pueden emplearse los compuestos que contienen elementos de los grupos VIa o VIIa del Sistema Periódico como segundo cocatalizador y a continuación damos ejemplos típicos de este segundo cocatalizador:

Eteres de cadena lineal o cíclicos tales como éter dimetílico, éter dietílico, éter di-isopropílico, éter metilfenílico, éter dietílico de etilenglicol y tetrahidrofurano; hidrocarburos halogenados como cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de butilo, clorobenceno, bromuro de etilo y yoduro de etilo; sulfuros como sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de etilisopropilo, sulfuro de dibutilo y sulfuro de difenilo, cetonas como metil-etil-cetona y dietil-cetona; aldehidos como formaldehido y acetoaldehido.

En el grupo de compuestos representados por la fórmula (1), en especial los compuestos de aluminio con enlaces halógeno-aluminio, oxígeno-aluminio, nitrógeno-aluminio o fósforo-aluminio, el titanio halogenado, los compuestos de organotitanio polihalogenados, el estaño halogenado, los compuestos organoestannosos polihalogenados y el hierro halogenado ejercen un excelente efecto catalítico por sí mismos sin añadir un cocatalizador.

Además, cuando se utiliza el cocatalizador con el catalizador básico, el efecto catalítico es aumentado y, en especial cuando el catalizador básico no ejerce un efecto catalítico suficiente por sí solo, el efecto del cocatalizador resulta notable y el efecto del catalizador básico y del cocatalizador algunas veces llega a ser igual o incluso superior al efecto



1 to del catalizador básico cuando se utiliza por sí solo y tie  
ne un efecto catalítico suficiente.

5 La cantidad a utilizar de catalizador básico o cocata-  
lizador no está limitada; sin embargo, normalmente se emplea  
de 0,01 a 20 % en peso y preferiblemente de 0,1 a 5 % en pe-  
so de catalizador básico calculado sobre el éster del ácido  
10 carboxílico orgánico y la relación atómica entre el número de  
átomos del elemento del Grupo Vb contenido en el catalizador  
y el número de átomos metálicos contenidos en el catalizador  
básico es de 0,05-10 y preferiblemente de 0,2-5.

15 En la práctica, el catalizador básico o la mezcla de  
catalizador básico y cocatalizador son empleados en la reac-  
ción directa o indirectamente. Preferiblemente, antes de la  
reacción, el catalizador básico y el cocatalizador son pre-  
viamente tratados por deshidratación o reacción de deshidro-  
carbonatación entre el catalizador básico y el cocatalizador.  
El estado del catalizador pretratado o de la mezcla de cata-  
lizador básico y cocatalizador difiere de acuerdo con la re-  
lación atómica empleada. Por ejemplo, cuando son tratados  
20 previamente un mol de trietilaluminio como catalizador básico  
y menos de 4 moles de dietilamina, se obtiene una mezcla ca-  
talítica que contiene compuestos covalentes de mono- y tri-(di-  
etilamino)aluminio. Cuando se emplea un mol de trietilaluminio  
y más de 4 moles de dietilamina, se obtiene una mezcla catalí-  
25 tica que contiene compuestos coordinados como tri(dietilami-  
no)aluminio en el que el aluminio está coordinado con dietil-  
amina.

30 La coordinación de átomos del grupo Vb con un átomo me-  
tálico M o la interacción de átomos del grupo Vb y los átomos  
metálicos M se consigue mezclando el catalizador básico y el



1 cocatalizador en una proporción distinta a la proporción en  
la cual el catalizador básico y el cocatalizador forman un  
compuesto covalente. El pretratamiento del catalizador básico  
5 y el cocatalizador puede llevarse a cabo en presencia o  
ausencia de un disolvente inerte, a temperatura elevada o a  
la temperatura ambiente. Como disolvente inerte pueden emplear  
se diversas clases de disolventes orgánicos como éteres, ceto-  
nas y ésteres. Por ejemplo, se emplean preferiblemente el he-  
xano, heptano, octano, éter de petróleo, benceno, tolueno, xi-  
10 leno y ciclohexano. El catalizador pretratado puede ser em-  
pleado con o sin disolvente y, si es necesario, el cataliza-  
dor pretratado puede ser refinado. Además, cuando el catali-  
zador básico y el cocatalizador son directamente agregados al  
sistema de reacción formado por el éster del ácido carboxíli-  
15 co orgánico y el óxido de alquileo, durante la reacción del  
óxido de alquileo con el éster del ácido carboxílico orgáni-  
co tiene lugar una transposición del catalizador. Como el  
oxígeno y el agua tienen tendencia a descomponer el cataliza-  
dor, es preferible tratar o manipular este último en atmósfe-  
20 ra inerte.

Quando se utiliza el catalizador, puede ser agregado  
sin ningún portador o con un portador sólido tal como  $\alpha$ -alú-  
mina y la reacción del óxido de alquileo con el éster del  
ácido carboxílico orgánico puede ser efectuada en fase líqui-  
25 da en un sistema continuo o discontinuo. Incluso en el sis-  
tema discontinuo, la cantidad requerida de óxido de alquileo  
puede ser agregada de una sola vez o intermitentemente.

La relación molar de óxido de alquileo a éster de áci-  
do carboxílico orgánico no está limitada y cuando es neces-  
30 rio añadir un pequeño número de moles de óxido de alquileo



1 al éster de ácido carboxílico orgánico, se emplea un pequeño  
número de pesos moleculares de óxido de alquileo y cuando  
se requiere un gran número de moles de óxido de alquileo,  
se emplea un gran número de pesos moleculares de óxido de  
5 alquileo.

Cuando se añade una gran cantidad de óxido de alquileo  
no al éster del ácido carboxílico orgánico, es preferible  
añadir intermitentemente el óxido de alquileo con objeto de  
evitar una intensa reacción exotérmica. La temperatura de  
10 reacción es normalmente de 50 a 300°C y preferiblemente de  
120 a 200°C y la reacción puede llevarse a cabo a presión  
superior a la atmosférica o a la presión de vapor a la tem-  
peratura de reacción. Normalmente se emplea una presión infe-  
rior a 50 kg/cm<sup>2</sup> y en el sistema discontinuo la presión des-  
15 ciende a medida que progresa la reacción y se hace constante  
cuando la reacción es completa.

Una vez completada la reacción, si se desea, se descom-  
pone el catalizador con agua y los productos pueden ser refi-  
nados por destilación de la mezcla de reacción. Cuando el cata-  
20 lizador es sólido en la mezcla de reacción, es preferible fil-  
trar ésta y después destilarla para obtener el producto y cuando  
el catalizador está disuelto en la mezcla de reacción, es prefe-  
rible destilarla sin filtrar. El catalizador puede ser recicla-  
do si la reacción se lleva a cabo en atmósfera apropiada.

25 En esta invención no se produce prácticamente éter gli-  
cólico y el éter alquilenglicólico del éster del ácido carboxí-  
lico orgánico se obtiene con gran rendimiento.

EJEMPLOS 1 a 21

30 En un autoclave de acero inoxidable, seco y provisto de  
un agitador magnético, se introducen las cantidades indicadas



1 en la Tabla I de acetato de etilo, óxido de etileno y catali-  
zador secos. Las materias primas del catalizador se tratan  
bajo nitrógeno gaseoso seco. La reacción se inicia a menos de  
15 kg/cm<sup>2</sup> y se interrumpe cuando la presión alcanza el equi-  
5 librio. Se filtra la mezcla de reacción, se recupera por des-  
tilación a la presión atmosférica el acetato de etilo que no  
ha reaccionado y después la mezcla se destila a presión redu-  
cida para obtener el producto deseado.

10 Los resultados se encuentran en la Tabla I, donde OE-1,  
OE-2 y OE-3 representan respectivamente el éter etilenglicó-  
lico de acetato de etilo, éter dietilenglicólico de acetato  
de etilo y los éteres polietilenglicólicos de acetato de eti-  
lo superiores al éter trietilenglicólico de acetato de etilo.

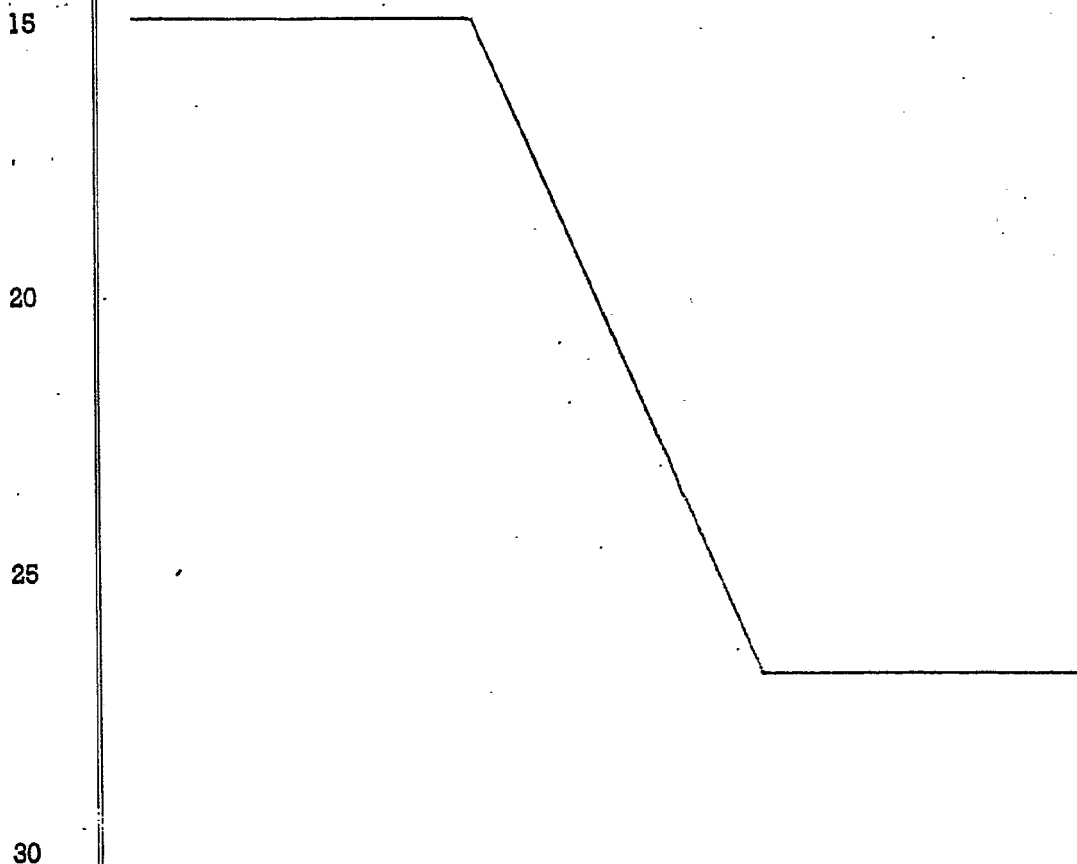


TABLA I

Ej.	Materia prima		Catalizador (g)	Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)		
	Ester del ácido carboxílico orgánico (acetato de etilo)	Oxido de aluminio (óxido de etileno)		Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OE-1	OE-2	OE-3
1	170	17	AlCl <sub>3</sub>	160	6,0	13,2	3,1	6,7
2	170	17	FeCl <sub>3</sub>	170	8,0	18,0	8,3	10,1
3	170	17	TiCl <sub>4</sub>	160	4,5	25,5	8,5	5,6
4	170	17	SnCl <sub>4</sub>	170	9,0	17,2 (55,5%)	6,2 (22,7%)	10,5
5	200	20	AlCl <sub>3</sub>	160	1,4	33,2	9,0	4,4
6	160	20	TiCl <sub>4</sub>	160	0,5	29,6 (49,8%)	11,0 (27,8%)	5,7
7	170	17	FeCl <sub>3</sub>	160	4,0	21,9	6,4	5,1
8	135	22,5	AlCl <sub>3</sub>	160	3,0	27,9	9,8	5,7
9	170	17	AlCl <sub>3</sub>	160	5,0	24,8	6,8	5,2
10	170	17	AlCl <sub>3</sub>	160	3,0	26,1	6,1	4,3
11	170	17	AlCl <sub>3</sub>	160	2,0	28,0	6,9	3,6
12	170	17	AlCl <sub>3</sub>	160	1,5	25,8	5,3	4,7
13	170	17	TiCl <sub>4</sub>	160	1,5	27,2	9,0	5,4
14	170	17	TiCl <sub>4</sub>	160	2,0	28,5	9,2	3,4
15	160	20	AlCl <sub>3</sub>	160	1,5	29,0	7,9	5,1
16	160	20	AlCl <sub>3</sub>	170	4,0	21,5	6,8	3,3
17	160	20	AlCl <sub>3</sub>	170	4,0	21,5	6,8	3,3
18	160	20	TiCl <sub>4</sub>	160	0,7	28,6	10,1	4,5
19	160	20	TiCl <sub>4</sub>	170	1,5	26,1	8,7	5,1
20	160	20	FeCl <sub>3</sub>	160	5,0	20,0	5,8	5,1
21	160	20	SnCl <sub>4</sub>	170	5,0	22,2	6,3	4,3

Nota. (e) Indica el rendimiento sobre el ácido de etileno.



1

5

5

10

15

20

25

30

Ej.	Materia prima		Catalizador	
	Ester del ácido carboxílico orgánico (acetato de etilo)	Oxido de alquileo (óxido de etileno)	Catalizador	Rendimiento (%)
1	170	17	AlCl <sub>3</sub>	1,
2	170	17	FeCl <sub>3</sub>	3,
3	170	17	TiCl <sub>4</sub>	1,
4	170	17	SnCl <sub>4</sub>	5,
5	200	20	AlCl <sub>3</sub>	1,
6	160	20	TiCl <sub>4</sub>	1,
7	170	17	FeCl <sub>3</sub>	1,
8	135	22,5	AlCl <sub>3</sub>	1,
9	170	17	AlCl <sub>3</sub>	1,
10	170	17	AlCl <sub>3</sub>	1,
11	170	17	AlCl <sub>3</sub>	1,
12	170	17	AlCl <sub>3</sub>	1,
13	170	17	TiCl <sub>4</sub>	1,
14	170	17	TiCl <sub>4</sub>	1,
15	160	20	AlCl <sub>3</sub>	1,
16	160	20	AlCl <sub>3</sub>	1,
17	160	20	AlCl <sub>3</sub>	1,
18	160	20	TiCl <sub>4</sub>	1,
19	160	20	TiCl <sub>4</sub>	1,
20	160	20	FeCl <sub>3</sub>	1,
21	160	20	SnCl <sub>4</sub>	2,

Nota: (%) indica el rendimiento sobre el óxido de etileno.



TABLA I

de alqui (óxido de ileno)	Catalizador (g)		Condiciones de reacción		Mezcla de reac- ción (g)				
	Catalizador básico	Cocatalizador	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OE-1	OE-2	OE-3		
17	AlCl <sub>3</sub>	1,14	-	0	160	6,0	13,2	3,1	6,7
17	FeCl <sub>3</sub>	3,24	-	0	170	8,0	18,0	8,3	10,1
17	TiCl <sub>4</sub>	1,90	-	0	160	4,5	25,5	8,5	5,6
17	SnCl <sub>4</sub>	5,2	-	0	170	9,0	17,2 (55,5%)	6,2 (22,7%)	10,5
20	AlCl <sub>3</sub>	1,4	Trietilamina	0,60	160	1,4	33,2	9,0	4,4
20	TiCl <sub>4</sub>	1,58	"	0,53	160	0,5	29,6 (49,8%)	11,0 (27,8%)	5,7
17	FeCl <sub>3</sub>	1,30	"	0,51	160	4,0	21,9	6,4	5,1
22,5	AlCl <sub>3</sub>	1,05	Piridina	0,37	160	3,0	27,9	9,8	5,7
17	AlCl <sub>3</sub>	1,13	n-butilamina	0,39	160	5,0	24,8	6,8	5,2
17	AlCl <sub>3</sub>	1,07	di-n-propil amina	0,51	160	3,0	26,1	6,1	4,3
17	AlCl <sub>3</sub>	1,07	tri-n-butil amina	0,92	160	2,0	28,0	6,9	3,6
17	AlCl <sub>3</sub>	1,07	n-etilpipe- ridina	0,57	160	1,5	25,8	5,3	4,7
17	TiCl <sub>4</sub>	1,52	Piperidina	0,43	160	1,5	27,2	9,0	5,4
17	TiCl <sub>4</sub>	1,33	n-etilmor- folina	0,50	160	2,0	28,5	9,2	3,4
20	AlCl <sub>3</sub>	1,33	Trifenil- fosfina	0,66	160	1,5	29,0	7,9	5,1
20	AlCl <sub>3</sub>	1,33	Trifenil- arsina	0,67	170	4,0	21,5	6,8	3,3
20	AlCl <sub>3</sub>	1,33	Difenilclo- rofosfina	0,63	170	4,0	21,5	6,8	3,3
20	TiCl <sub>4</sub>	1,90	Trifenil- fosfina	0,66	160	0,7	28,6	10,1	4,5
20	TiCl <sub>4</sub>	1,90	Trifenil- fosfina	0,67	170	1,5	26,1	8,7	5,1
20	FeCl <sub>3</sub>	1,62	Tributil- fosfina	0,40	160	5,0	20,0	5,8	5,1
20	SnCl <sub>4</sub>	2,60	Trifenil- fosfina	0,66	170	5,0	22,2	6,3	4,3

ento sobre el óxido de etileno.



EJEMPLOS 22 a 45

1

5

10

15

20

25

30

En un autoclave de acero inoxidable seco, como el descrito en el Ejemplo 1, se introducen las cantidades indicadas en la Tabla II de acetato de etilo, óxido de etileno y catalizador secos. El óxido de etileno se introduce de una sola vez y la reacción se lleva a cabo a 16<sup>0</sup>C en atmósfera de nitrógeno seco. Después de que la presión ha alcanzado el equilibrio, se enfría el autoclave y se añade a la mezcla de reacción alrededor del 90 % del agua necesaria para descomponer todo el catalizador. Se separa por filtración el precipitado de hidróxido de aluminio o hidróxido de titanio, se destila el acetato de etilo que no ha reaccionado y el producto deseado se obtiene por destilación a presión reducida.

Los resultados se encuentran en la Tabla II, donde OE-1, OE-2 y OE-3 representan respectivamente el éter etilenglicólico de acetato de etilo, el éter dietilenglicólico de acetato de etilo y los éteres polietilenglicólicos de acetato de etilo superiores al éter trietilenglicólico de acetato de etilo.

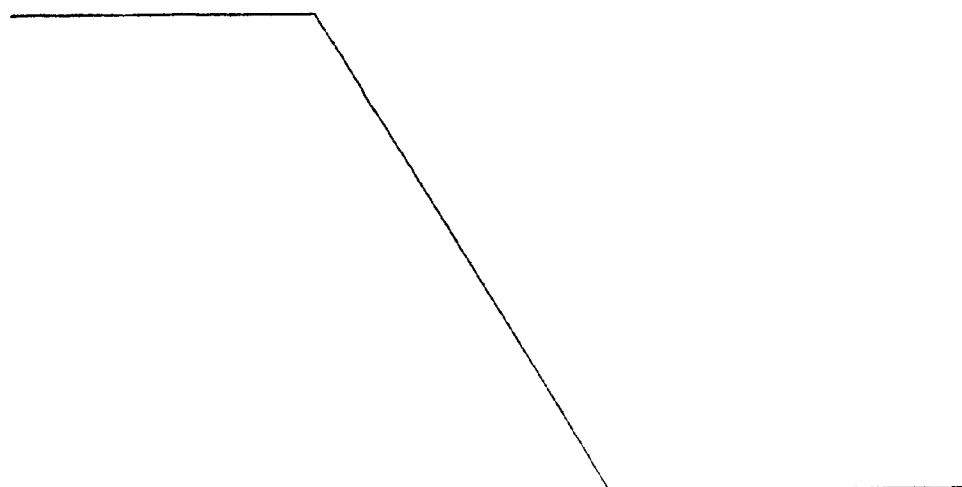


TABLA II

Ej.	Materia prima (g)		Catalizador (g)		Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)				
	Acetato de etilo	Oxido de etileno	Catalizador básico	Co-catalizador	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OE-1	OE-2	OE-3		
22	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,30	-	0	160	6,0	15,1 (52,5%)	3,7 (18,1%)	6,0
23	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,30	Trietilamina	0,51	160	2,5	25,2	5,8	5,7
24	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	"	0,31	160	4,0	22,8	6,2	5,8
25	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,50	tri-n-propil- amina	0,76	160	3,0	27,1	5,8	5,2
26	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Dietilamina	0,39	160	4,0	24,6	6,8	4,4
27	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Piperidina	0,45	160	5,0	21,8	5,2	5,1
28	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Quinuclidina	0,52	160	3,5	22,2	7,0	5,1
29	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Trietilen- diamina	0,28	160	5,0	25,4	5,8	4,9
30	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	N,N-dietil- amina	0,60	160	5,0	18,7	3,1	6,0
31	170	17	Al(O-i-Pr) <sub>3</sub>	1,63	-	0	160	6,0	18,0 (56,4%)	4,0 (20,0%)	6,0
32	170	17	Al(O-i-Pr) <sub>3</sub>	1,63	Trietilamina	0,51	160	2,0	27,4	6,5	3,9
33	170	17	Al(O-n-Bu) <sub>3</sub>	1,70	"	0,44	160	5,0	25,6	5,7	4,4
34	150	25	AlEt <sub>3</sub>	1,14	"	0,25	160	1,0	31,3	12,6	5,5
35	150	25	AlEt <sub>3</sub>	1,14	Dietilamina	0,37	160	0,5	30,6	12,2	6,4
37	160	20	Et <sub>2</sub> AlCl	1,21	-	0	160	2,5	25,6	6,2	4,3
38	160	20	Et <sub>2</sub> AlCl	1,21	Trietilamina	0,25	160	0,5	28,4	9,5	6,1
39	160	20	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	1,30	"	0,25	160	0,5	29,1	5,7	8,6
40	160	20	Et <sub>2</sub> AlCl	1,21	Trifenil- fosfina	0,26	160	0,6	28,7	6,0	6,2
41	160	20	(n-BuO) <sub>3</sub> TiCl	3,03	Trietilamina	0,25	160	4,0	21,3	4,7	4,1
42	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65	"	0,25	160	1,0	29,7	8,2	4,8
43	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl	3,03	-	0	160	7,0	21,7	6,0	8,0
44	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65	-	0	160	3,0	28,0	7,5	8,5

1

5

10

15

20

25

50



TABLA

Ej.	Materia prima (g)		Catalizador (g)		
	Acetato de etilo	Oxido de etileno	Catalizador básico	Cocatalizador	
5	22	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,30 -
	23	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,30 Trietilar
	24	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40 "
	25	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,50 tri-n-pro amina
10	26	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40 Dietilam:
	27	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40 Piperidin:
	28	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40 Quinuclid:
	29	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40 Trietilar diamina
15	30	170	17	Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40 N,N-diet: amina
	31	170	17	Al(O-iPr) <sub>3</sub>	1,63 -
	32	170	17	Al(O-iPr) <sub>3</sub>	1,63 Trietilar
	33	170	17	Al(O-nBu) <sub>3</sub>	1,70 "
20	34	150	25	AlEt <sub>3</sub>	1,14 "
	35	150	25	AlEt <sub>3</sub>	1,14 Dietilam:
	37	160	20	Et <sub>2</sub> AlCl	1,21 -
	38	160	20	Et <sub>2</sub> AlCl	1,21 Trietilar:
	39	160	20	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	1,30 "
25	40	160	20	Et <sub>2</sub> AlCl	1,21 Trifenil- fosfina
	41	160	20	(n-BuO) <sub>3</sub> TiCl	3,03 Trietilar:
	42	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65 "
	43	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl	3,03 -
30	44	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65 -



TABLA II

<u>Catalizador (g)</u>				<u>Condiciones de reacción</u>		<u>Mezcla de reacción (g)</u>		
<u>Catalizador básico</u>	<u>Cocatalizador</u>			<u>Temp. (°C)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>OE-1</u>	<u>OE-2</u>	<u>OE-3</u>
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,30	-	0	160	6,0	15,1 (52,5%)	3,7 (18,1%)	6,0
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,30	Trietilamina	0,51	160	2,5	25,2	5,8	5,7
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	"	0,31	160	4,0	22,8	6,2	5,8
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,50	tri-n-propil amina	0,76	160	3,0	27,1	5,8	5,2
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Dietilamina	0,39	160	4,0	24,6	6,8	4,4
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Piperidina	0,45	160	5,0	21,8	5,2	5,1
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Quinuclidina	0,52	160	3,5	22,2	7,0	5,1
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	Trietilen- diamina	0,28	160	5,0	25,4	5,8	4,9
Al(OEt) <sub>3</sub>	1,40	N,N-dietil- amina	0,60	160	5,0	18,7	3,1	6,0
Al(O-iPr) <sub>3</sub>	1,63	-	0	160	6,0	18,0 (56,4%)	4,0 (20,0%)	6,0
Al(O-iPr) <sub>3</sub>	1,63	Trietilamina	0,51	160	2,0	27,4	6,5	3,9
Al(O-nBu) <sub>3</sub>	1,70	"	0,44	160	5,0	25,6	5,7	4,4
AlEt <sub>3</sub>	1,14	"	0,25	160	1,0	31,3	12,6	5,5
AlEt <sub>3</sub>	1,14	Dietilamina	0,37	160	0,5	30,6	12,2	6,4
Et <sub>2</sub> AlCl	1,21	-	0	160	2,5	25,6	6,2	4,3
Et <sub>2</sub> AlCl	1,21	Trietilamina	0,25	160	0,5	28,4	9,5	6,1
Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	1,30	"	0,25	160	0,5	29,1	5,7	8,6
Et <sub>2</sub> AlCl	1,21	Trifenil- fosfina	0,26	160	0,6	28,7	6,0	6,2
(n-BuO) <sub>3</sub> TiCl	3,03	Trietilamina	0,25	160	4,0	21,3	4,7	4,1
(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65	"	0,25	160	1,0	29,7	8,2	4,8
(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl	3,03	-	0	160	7,0	21,7	6,0	8,0
(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65	-	0	160	3,0	28,0	7,5	8,5

TABLA II (continuación)

Ej.	Materia prima (g)		Catalizador (g)		Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)			
	Acetato de etilo	Oxido de etileno	Catalizador básico	Cocatalizador	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OE-1	OE-2	OE-3	
45	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65	Tributilfosfina	160	1,3	30,3	11,0	5,7
45'	160	20	ZnEt <sub>2</sub>	1,24	Trietilamina	160	4,0	20,5	7,7	6,4
45''	160	20	ZnEt <sub>2</sub>	1,24	Trifenilfosfina fina	160	4,0	19,6	7,3	6,1

Nota: (%) indica el rendimiento sobre el óxido de etileno; Et, iPr y Bu representan, respectivamente, etilo, isopropilo y butilo



18

1

5

10

15

20

25

30

1

T

Ej.	Materia prima (g)		Catalizador (g)		Coc
	Acetato de etilo	Oxido de etileno	Catalizador básico		
5	45	160	20	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> 2,65	Tr fo
	45'	160	20	ZnEt <sub>2</sub> 1,24	Tr
	45''	160	20	ZnEt <sub>2</sub> 1,24	Tr f.

10

Nota: (%) indica el rendimiento sobre el óxido de etileno;  
lo y butilo

15

20

25

30

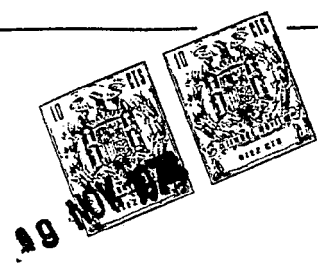


TABLA II (continuación)

<u>Catalizador (g)</u>			<u>Condiciones de reacción</u>		<u>Mezcla de reacción (g)</u>			
<u>Catalizador básico</u>	<u>Cocatalizador</u>		<u>Temp. (°C)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>OE-1</u>	<u>OE-2</u>	<u>OE-3</u>	
(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	2,65	Tributil- fosfina	0,26	160	1,3	30,3	11,0	5,7
ZnEt <sub>2</sub>	1,24	Trietilamina	0,51	160	4,0	20,5	7,7	6,4
ZnEt <sub>2</sub>	1,24	Trifenilfos- fina	1,31	160	4,0	19,6	7,3	6,1

nto sobre el óxido de etileno; Et, iPr y Bu representan, respectivamente, etilo, isopropi-



1

EJEMPLOS 46 y 47

De acuerdo con el Ejemplo 5, se hacen reaccionar acetato de etilo y óxido de propileno u óxido de isobutileno, empleando como catalizador cloruro de aluminio y trietilamina a 160°C.

5

Los resultados se encuentran en la Tabla III, donde OA-1, OA-2 y OA-3 representan respectivamente los correspondientes éteres alquilenglicólicos de acetato de alquilo, dialquilenglicólicos de acetato de alquilo y polialquilenglicólicos de acetato de etilo superiores a los éteres trialquilenglicólicos de acetato de alquilo.

10

EJEMPLOS 48 y 49

De acuerdo con el Ejemplo 23, se hacen reaccionar acetato de etilo y óxido de propileno u óxido de isobutileno empleando como catalizador el trietoxialuminio y trietilamina a 160°C.

15

Los resultados se encuentran en la Tabla IV, donde OA-1, OA-2 y OA-3 indican los correspondientes éteres alquilenglicólicos de acetato de alquilo, dialquilenglicólicos de acetato de alquilo y polialquilenglicólicos de acetato de alquilo superiores a los éteres trialquilenglicólicos de acetato de alquilo.

20

25

30

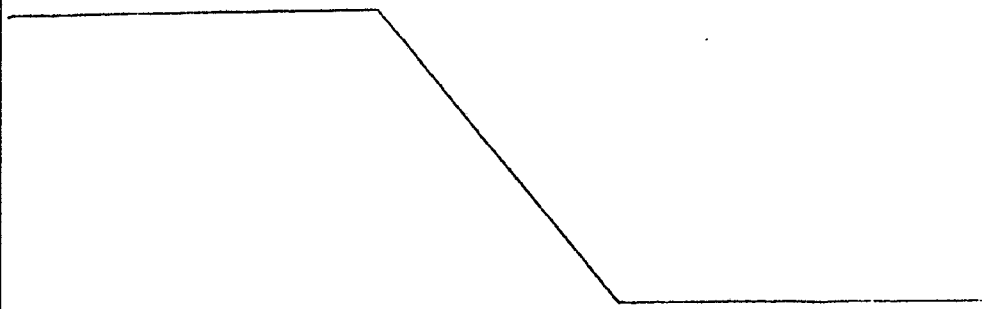




TABLA III

Ej.	Materia prima (g) Acetato de Oxido de al- etilo	Catalizador AlCl <sub>3</sub>	Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)			
			Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OA-1	OA-2	OA-3	
46	Oxido de pro- pileno 21	1,07	0,51	160	5,0	29,2	4,6	3,3
47	Oxido de iso- butileno 26	1,07	0,51	160	10,0	22,8	5,4	3,6

TABLA IV

Ej.	Materia prima (g) Acetato de Oxido de al- etilo	Catalizador Trietoxi-Al Trietilamina	Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)			
			Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OA-1	OA-2	OA-3	
48	Oxido de pro- pileno 21	1,94	0,76	160	4,0	38,9	3,6	2,6
49	Oxido de iso- butileno 26	1,94	0,76	"	6,0	33,9	2,4	2,7

1

5

10

15

20

25

50

1

TAE

5

10

15

20

25

30

Ej.	Materia prima (g)		Catalizador	
	Acetato de etilo	Oxido de alquilenos	AlCl <sub>3</sub>	Trietila

46

Oxido de propileno

160

21

1,07

0,5

47

Oxido de isobutileno

160

26

1,07

0,5

TA

Ej.	Materia prima (g)		Catalizador	
	Acetato de etilo	Oxido de alquilenos	Trietoxi-Al	Tri

48

Oxido de propileno

160

21

1,94

49

Oxido de isobutileno

160

26

1,94

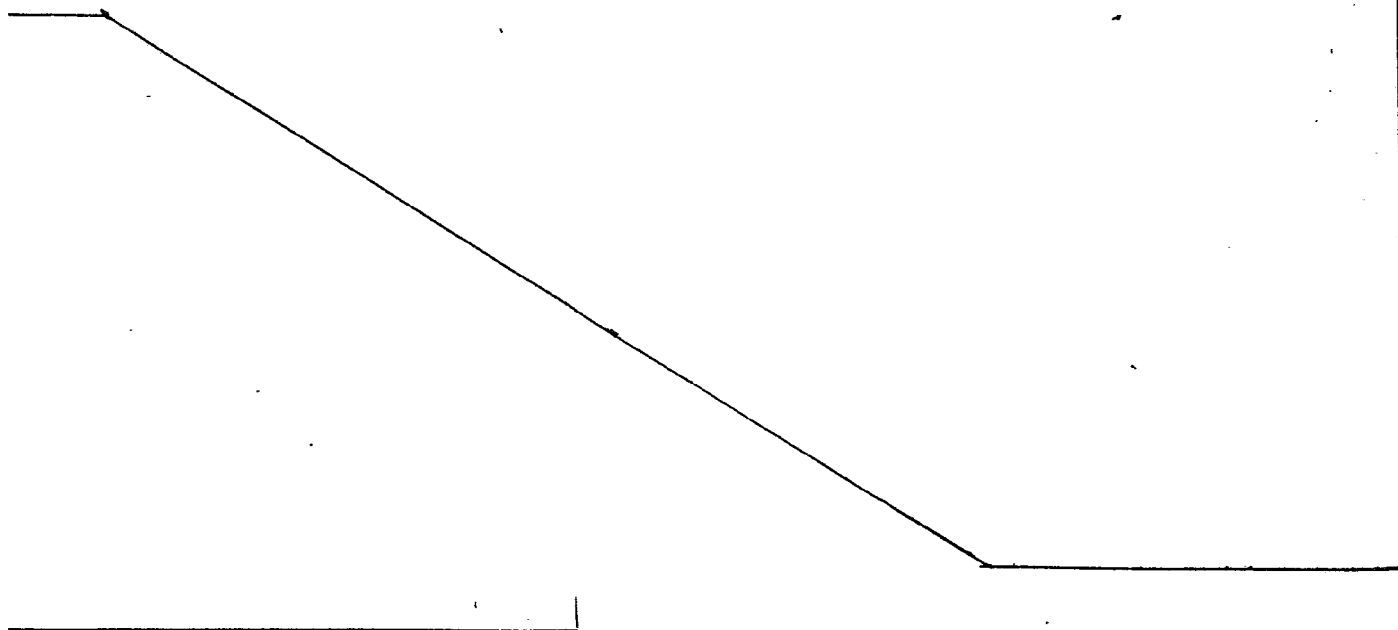


TABLA III

al-	Catalizador		Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)		
	$AlCl_3$	Trietilamina	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OA-1	OA-2	OA-3
pro-	1,07	0,51	160	5,0	29,2	4,6	3,3
iso-	1,07	0,51	160	10,0	22,8	5,4	3,6

TABLA IV

al-	Catalizador		Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)		
	Trietoxi-Al	Trietilamina	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OA-1	OA-2	OA-3
pro-	1,94	0,76	160	4,0	38,9	3,6	2,6
iso-	1,94	0,76	"	6,0	33,9	2,4	2,7







1 Así se obtienen 32,5 g del éter etilenglicólico del  
benzoato de etilo, 10,7 g del éter dietilenglicólico del ben-  
zoato de etilo y 11,6 g de éteres polietilenglicólicos de  
5 benzoato de etilo superiores al éter trietilenglicólico de  
benzoato de etilo.

EJEMPLO 56

Se repite el Ejemplo 55 a excepción de que se hacen  
reaccionar 22,5 g de acetato de fenilo y 13,2 g de óxido de  
etileno empleando como catalizador 1,33 g de cloruro de alu-  
10 minio y 0,25 g de trietilamina, a 140°C, durante 0,4 horas.  
Así se obtienen 29,4 g de éter etilenglicólico de acetato de  
fenilo, 11,3 g de éter dietilenglicólico de acetato de feni-  
lo y 9,2 g de éter polietilenglicólico de acetato de fenilo.

EJEMPLO 57

15 Se repite el Ejemplo 6 a excepción de que se hacen  
reaccionar 150 g de trioleato de glicerol y 15 g de óxido de  
etileno, empleando como catalizador 1,9 g de tetracloruro de  
titania y 0,6 g de trifenilfosfina, a 160°C, durante 2,0 ho-  
ras. Así se obtienen 53 g del producto de adición de óxido  
20 de etileno y trioleato de glicerol.

EJEMPLO 58

Se repite el Ejemplo 23 a excepción de que se hacen  
reaccionar 18 g de acetato de n-butilo y 16 g de óxido de  
etileno, empleando como catalizador 1,3 g de trietoxialumi-  
25 nio y 0,51 g de trietilamina a 160°C, durante 5 horas. Así  
se obtienen 18,2 g de éter etilenglicólico de acetato de n-bu-  
tilo, 4,4 g de éter dietilenglicólico de acetato de n-butilo  
y 6,0 g de éteres polietilenglicólicos de acetato de n-butilo  
superiores al éter trietilenglicólico de acetato de n-butilo.  
30

TABLA V

Ej.	Materias primas (g)		Catalizador		Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)		
	Ester del ácido orgánico	Oxido de etileno	AlCl <sub>3</sub>	Trietilamina	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	OA-1	OA-2	OA-3
50	Formiato de etilo 170	20	1,07	0,51	160	4,0	24,5	8,3	4,4
51	Acetato de etilo 170	20	1,07	0,51	160	5,0	25,0	5,0	6,4
52	Acetato de n-butilo 170	16	1,07	0,51	160	2,5	19,2	8,0	4,9
53	Propionato de etilo 170	18	1,07	0,51	160	3,0	24,3	8,1	6,3

20

25

30



6r

1

Ej.	Materias primas (g)		Catalizador	
	Ester del ácido carboxílico orgánico	Oxido de etileno	AlCl <sub>3</sub>	Trietila
	Formiato de etilo			
50	170	20	1,07	0,51
	Acetato de etilo			
51	170	20	1,07	0,51
	Acetato de n-butilo			
52	170	16	1,07	0,51
	Propionato de etilo			
53	170	18	1,07	0,51

20

25

30

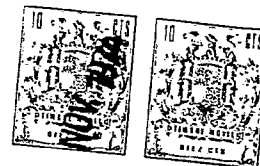


TABLA V

de no	Catalizador		Condiciones de reacción		Mezcla de reacción (g)		
	<u>AlCl<sub>3</sub></u>	<u>Trietilamina</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>OA-1</u>	<u>OA-2</u>	<u>OA-3</u>
	1,07	0,51	160	4,0	24,5	8,3	4,4
	1,07	0,51	160	5,0	25,0	5,0	6,4
	1,07	0,51	160	2,5	19,2	8,0	4,9
	1,07	0,51	160	3,0	24,3	8,1	6,3



1

EJEMPLO 59

5

Se repite el Ejemplo 32 a excepción de que se hacen reaccionar 170 g de propionato de etilo y 18,3 g de óxido de etileno, empleando como catalizador 1,6 g de tri-isopropoxialuminio y 0,51 g de trietilamina, a 160°C, durante 5 horas. Así se obtienen 20,6 g de éter etilenglicólico de propionato de etilo (el rendimiento es de 35,9% sobre el óxido de etileno), 3,5 g de éter dietilenglicólico de propionato de etilo (el rendimiento es de 9,4 % sobre el óxido de etileno) y 7,9 g de éter polietilenglicólico de propionato de etilo.

10

EJEMPLO 60

15

Se repite el Ejemplo 23 a excepción de que se hacen reaccionar 114 g de laurato de etilo y 22 g de óxido de etileno, empleando 1,3 g de trietoxialuminio y 0,5 g de trietilamina, a 160°C, durante 2 horas. Después de separar el catalizador por filtración y recuperar el laurato de etilo, se obtienen 51 g de éter polietilenglicólico de laurato de etilo con una adición de 3,9 moles de óxido de etileno por término medio.

20

EJEMPLOS 61-a 65

25

Se repite el Ejemplo 38 a excepción de que se hace reaccionar el óxido de etileno con un acetato de un alcohol superior sintético, tereftalato de dimetilo, triacetato de glicerol, diacetato de etilenglicol y acetato de dodecilo, empleando como catalizador cloruro de dietil-aluminio y trifenilfosfina, a 160°C, en las condiciones indicadas en la Tabla VI.

30

Los resultados están indicados en la Tabla VI.



TABLA VI

Ej.	Materias primas (g)		Catalizador		Tiempo de reacción (horas)	Productos (g)
	Ester del ácido carboxílico orgánico	Oxido de etileno	Catalizador básico (g)	Cocatalizador (g)		
61	Acetato de polilial (94)	22	Et <sub>2</sub> AlCl (1,21)	Trifenilfosfina (1,31)	1,0	Ester etilenglicólico, dietilenglicólico y polietilenglicólico de acetato de alquilo superior (116)
62	Tereftalato de dimetilo (97)	44	Et <sub>2</sub> AlCl	Trifenilfosfina (1,31)	1,0	(β-metoxietil)ftalato, bis-(β-metoxietil)ftalato y bis(β-metoxietil)ftalato de metilo (77)
63	Triacetato de glicerol (109)	22	Al(OEt) <sub>3</sub>	Trietilamina (0,70)	3,2	Tri(β-acetoxietil)glicérido y glicéridos superiores
64	Etilenglicol (146)	44	Al(OEt) <sub>3</sub>	Trietilamina (0,50)	2,0	Diacetato de dietilenglicol y diacetato de polietilenglicol (83)
65	Acetato de dodecilo (114)	22	(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	Trietilamina (0,25)	4,0	Eter etilenglicólico, dietilenglicólico o polietilenglicólico de acetato de dodecilo (59)

Nota: Et y Bu representan los grupos etilo y butilo, respectivamente.

1

5

10

15

20

25

30

1

Ej.	Materias primas (g)		Cataliz
	Ester del ácido carboxílico or- gánico	Oxido de etileno	Catalizador básico(g)
5	61	Acetato de po- lial (94)	22 Et <sub>2</sub> AlCl (1,21)
	62	Tereftalato de dimetilo (97)	44 Et <sub>2</sub> AlCl
10	63	Triacetato de glicerol (109)	22 Al(OEt) <sub>3</sub>
	64	Etilenglicol (146)	44 Al(OEt) <sub>3</sub>
15	65	Acetato de dodecil (114)	22 (n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>

Nota: Et y Bu representan los grupos etilo y butilo,

20

25

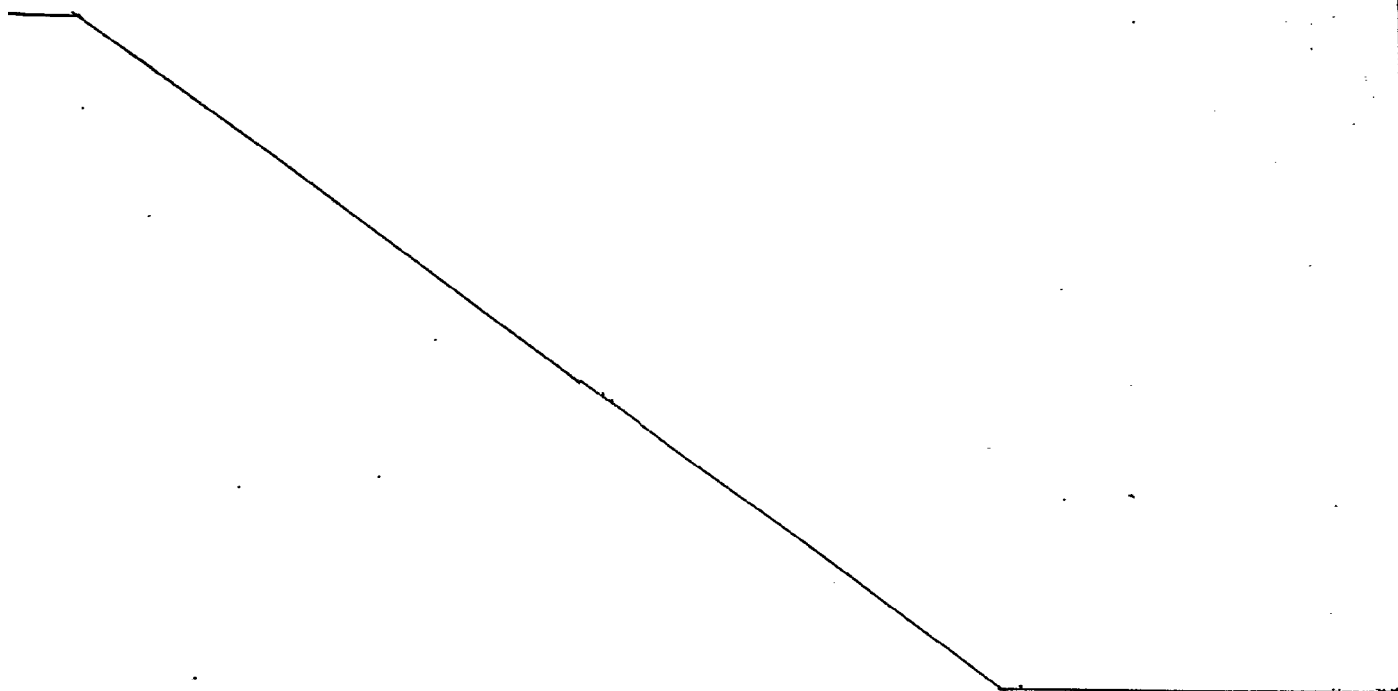
30



TABLA VI

Catalizador		Tiempo de reacción (horas)	Productos (g)
Catalizador básico(g)	Cocatalizador(g)		
Et <sub>2</sub> AlCl (1,21)	Trifenilfosfina (1,31)	1,0	Eteres etilenglicólico, dietilenglicólico y polietilenglicólico de acetato de alquilo superior (116)
Et <sub>2</sub> AlCl	Trifenilfosfina (1,31)	1,0	(β-metoxietil)ftalato, bis-(β-metoxietil)ftalato y bis(β-metoxietil)ftalato de metilo (77)
Al(OEt) <sub>3</sub>	Trietilamina (0,70)	3,2	Tri(β-acetoxietil)glicérido y glicéridos superiores
Al(OEt) <sub>3</sub>	Trietilamina (0,50)	2,0	Diacetato de dietilenglicol y diacetato de polietilenglicol (83)
(n-BuO) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	Trietilamina (0,25)	4,0	Eter etilenglicólico, dietilenglicólico o polietilenglicólico de acetato de dodecilo (59)

grupos etilo y butilo, respectivamente.





EJEMPLOS 65 a 90

1

5

10

15

20

25

30

En el autoclave descrito en el Ejemplo 1, se introducen 160 g de acetato de etilo seco, 20 g de óxido de etileno y el catalizador, a 160°C, durante los periodos indicados en la Tabla VII. Se preparan las catalizadores básicos (C) a partir del compuesto de aluminio (A) y del compuesto (B) indicados en la Tabla VII, por un método conocido. Las materias primas y el catalizador se tratan en atmósfera de nitrógeno gaseoso seco. Después de que la presión del autoclave ha alcanzado el equilibrio, se enfría el autoclave a la temperatura ambiente, se separa por destilación a la presión atmosférica el acetato de etilo que no ha reaccionado, sin descomponer el catalizador y después se destila el producto deseado a presión reducida. El producto obtenido se analiza por cromatografía de gases.

Los resultados se encuentran en la Tabla VII, donde OE-1, OE-2 y OE-3 representan respectivamente el éter etilenglicólico de acetato de etilo, éter dietilenglicólico de acetato de etilo y los éteres polietilenglicólicos de acetato de etilo superiores al éter trietilenglicólico de acetato de etilo.

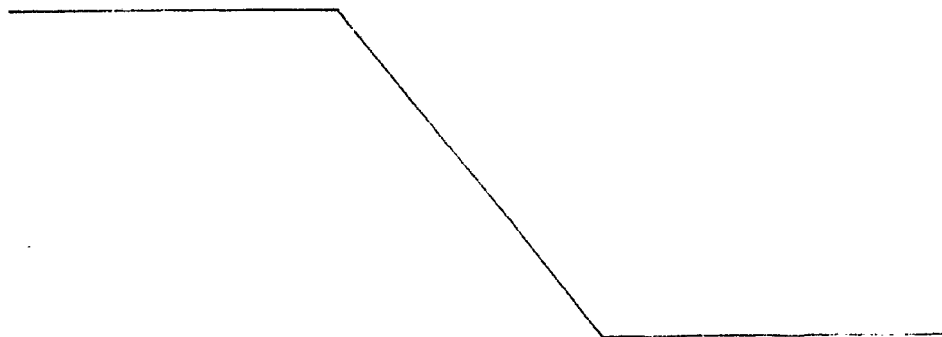


TABLA VII

Ej.	Catalizador b'sico			Catalizador		Tiempo de reac- ción, horas (1600C)	Producto		
	A	B	C		Cocatalizador		OE-1	OE-2	OE-3
66	AlEt <sub>3</sub>	Dietilamina	Al(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2,4	triethylamina	0,25	24,5	7,1	4,1
67	AlEt <sub>3</sub>	N-ethylanilina	Al(N <sup>Et</sup> <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3,9	triethylamina	0,25	21,1	3,5	2,8
68	AlEt <sub>3</sub>	Fenilmercaptano	Al(S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3,5	tributillfosfina	1,00	20,0	3,0	3,0
69	AlEt <sub>3</sub>	Difenilfosfina	Al(P <sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sup> <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3,5	triethylamina	0,25	28,2	9,3	4,5
70	Et <sub>2</sub> AlCl	Etanol	(EtO) <sub>2</sub> AlCl	1,5	-	0	27,3	8,6	6,2
71	Et <sub>2</sub> AlCl	Dietilamina	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> AlCl	2,1	dietilamina	0,25	28,9	8,8	6,6
72	Et <sub>2</sub> AlCl	Fenilmercaptano	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> AlCl	2,8	triethylamina	0,25	24,2	7,3	5,4
73	Et <sub>2</sub> AlCl	Fenilfosfina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (P <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> AlCl	2,8	-	0	29,7	10,1	4,5
74	AlEt <sub>3</sub>	Etanol	EtAl(OEt) <sub>2</sub>	1,5	trifenilamina	0,25	27,9	9,3	6,8
75	AlEt <sub>3</sub>	Etanol	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1,3	trifenilamina	1,50	20,0	3,5	2,6
76	AlEt <sub>3</sub>	Fenol	Et <sub>2</sub> Al(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,8	triethylamina	0,25	29,4	8,7	7,1
77	AlEt <sub>3</sub>	Dietilamina	Et <sub>2</sub> Al(NEt <sub>2</sub> )	1,6	-	0	29,1	11,0	6,0
78	AlEt <sub>3</sub>	Etilmercaptano	Et <sub>2</sub> Al(SEt)	1,5	triethylamina	0,25	28,1	6,5	5,4
79	AlEt <sub>3</sub>	Fenilmercaptano	Et <sub>2</sub> Al(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,9	trifenilfosfina	0,80	27,6	7,7	5,4
80	AlEt <sub>3</sub>	Difenilfosfina	Et <sub>2</sub> Al(P <sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sup> <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,9	-	0	29,9	10,2	9,4
81	AlEt <sub>3</sub>	Anilina	Et <sub>2</sub> Al(N <sup>H</sup> <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,8	triethylamina	0,25	23,8	5,4	4,2
82	EtAl(OEt) <sub>2</sub>	Dietilamina	(Et <sub>2</sub> N)Al(OEt) <sub>2</sub>	1,9	-	0	28,7	9,1	10,3
83	EtAl(OEt) <sub>2</sub>	Fenilfosfina	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PAl(OEt) <sub>2</sub>	2,3	-	0	28,9	9,4	6,3

1

5

10

15

20

25

30



1

T<sub>2</sub>

		Catalizador			
		Catalizador básico			
Ej.	A	B	C		
5	66	AlEt <sub>3</sub>	Dietilamina	Al(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2,
	67	AlEt <sub>3</sub>	N-etilanilina	Al(N $\begin{matrix} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ) <sub>3</sub>	3,
	68	AlEt <sub>3</sub>	Fenilmercaptano	Al(S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3,
10	69	AlEt <sub>3</sub>	Difenilfosfina	Al(P $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ) <sub>3</sub>	3,
	70	Et <sub>2</sub> AlCl	Etanol	(EtO) <sub>2</sub> AlCl	1,
	71	Et <sub>2</sub> AlCl	Dietilamina	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> AlCl	2,
	72	Et <sub>2</sub> AlCl	Fenilmercaptano	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> AlCl	2,
15	73	Et <sub>2</sub> AlCl	Fenilfosfina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P} \end{matrix}$ (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	2,
	74	AlEt <sub>3</sub>	Etanol	EtAl(OEt) <sub>2</sub>	1,
	75	AlEt <sub>3</sub>	Etanol	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1,
	76	AlEt <sub>3</sub>	Fenol	Et <sub>2</sub> Al(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,
20	77	AlEt <sub>3</sub>	Dietilamina	Et <sub>2</sub> Al(NEt <sub>2</sub> )	1,
	78	AlEt <sub>3</sub>	Etilmercaptano	Et <sub>2</sub> Al(SET)	1,
	79	AlEt <sub>3</sub>	Fenilmercaptano	Et <sub>2</sub> Al(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,
	80	AlEt <sub>3</sub>	Difenilfosfina	Et <sub>2</sub> Al(P $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ )	1,
25	81	AlEt <sub>3</sub>	Anilina	Et <sub>2</sub> Al(N $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ )	1,
	82	EtAl(OEt) <sub>2</sub>	Dietilamina	(Et <sub>2</sub> N)Al(OEt) <sub>2</sub>	1,
30	83	EtAl(OEt) <sub>2</sub>	Fenilfosfina	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P} \end{matrix}$ )Al(OEt) <sub>2</sub>	2,



TABLA VII

Catalizador		Cocatalizador		Tiempo de reacción, horas (160°C)	Producto			
Alc	C				OE-1	OE-2	OE-3	
	Al(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2,4	* trietilamina	0,25	4,0	24,5	7,1	4,1
	Al(N $\begin{matrix} \text{Et} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ) <sub>3</sub>	3,9	trietilamina	0,25	5,5	21,1	3,5	2,8
	Al(S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3,5	tributilfosfina	1,00	5,5	20,0	3,0	3,0
	Al(P $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ) <sub>3</sub>	3,5	trietilamina	0,25	1,5	28,2	9,3	4,5
	(EtO) <sub>2</sub> AlCl	1,5	-	0	2,0	27,3	8,6	6,2
	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> AlCl	2,1	dietilamina	0,25	2,0	28,9	8,8	6,6
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> AlCl	2,8	trietilamina	0,25	3,5	24,2	7,3	5,4
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{P} \end{matrix}$ ) <sub>2</sub> AlCl	2,8	-	0	1,0	29,7	10,1	4,5
	EtAl(OEt) <sub>2</sub>	1,5	trifenilamina	0,25	1,5	27,9	9,3	6,8
	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1,3	trifenilamina	1,50	5,0	20,0	3,5	2,6
	Et <sub>2</sub> Al(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,8	trietilamina	0,25	1,0	29,4	8,7	7,1
	Et <sub>2</sub> Al(NEt <sub>2</sub> )	1,6	-	0	0,6	29,1	11,0	6,0
	Et <sub>2</sub> Al(SET)	1,5	trietilamina	0,25	2,0	28,1	6,5	5,4
	Et <sub>2</sub> Al(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,9	trifenilfosfina	0,80	2,0	27,6	7,7	5,4
	Et <sub>2</sub> Al(P $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ )	1,9	-	0	1,5	29,9	10,2	9,4
	Et <sub>2</sub> Al(N $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ )	1,8	trietilamina	0,25	4,0	23,8	5,4	4,2
	(Et <sub>2</sub> N)Al(OEt) <sub>2</sub>	1,9	-	0	1,0	28,7	9,1	10,3
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{P} \end{matrix}$ )Al(OEt) <sub>2</sub>	2,3	-	0	1,5	28,9	9,4	6,3

TABLA VII (continuación)

Ej.	Catalizador			Tiempo de reacción, horas (160°C)	Producto					
	Catalizador básico		Cocatalizador		OE-1	OE-2	OE-3			
	A	B						C		
84	$\text{EtAl}(\text{OEt})_2$	Etilmercaptano	$(\text{EtS})\text{Al}(\text{OEt})_2$	1,8	trietilamina	0,25	2,5	27,4	6,8	5,6
85	$\text{Et}_2\text{Al}(\text{OEt})$	Dietilamina	$\text{EtAl}(\text{OEt})(\text{N} \begin{matrix} \text{Et} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{Et} \end{matrix})$	1,7	-	0	2,0	28,4	9,1	9,7
86	$\text{Et}_2\text{AlCl}$	Etanol	$\text{EtAl}(\text{OEt})\text{Cl}$	1,3	trietilamina	0,25	1,5	28,1	7,2	4,5
87	$\text{Et}_4\text{Sn}$	Tetracloruro de estaño	$\text{Et}_2\text{SnCl}_3$	2,5	-	0	5,0	22,2	4,1	5,0
88	$\text{Et}_4\text{Sn}$	Tetracloruro de estaño	$\text{Et}_2\text{SnCl}_2$	2,5	trietilamina	0,25	5,5	23,6	6,2	3,1
89	$\text{Et}_4\text{Sn}$	Tetracloruro de estaño	$\text{Et}_2\text{SnBr}_2$	3,4	tributilfosfina	1,00	6,0	23,8	4,7	3,6
90	$\text{AlEt}_3$	Morfolina	$\text{EtAl}(\text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix})_2$	2,1	-	0	1,5	28,3	9,3	6,5

Nota: Et representa el grupo etilo.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

1

5

10

15

20

25

30



1

Tf

Ej.	Catalizador				
	Catalizador básico				
	A	B	C		
5	84	$\text{EtAl(OEt)}_2$	Etilmercaptano	$(\text{EtS})\text{Al(OEt)}_2$	1.
	85	$\text{Et}_2\text{Al(OEt)}$	Dietilamina	$\text{EtAl(OEt)}(\text{N} \begin{array}{l} \text{Et} \\ \text{Et} \end{array})$	1.
	86	$\text{Et}_2\text{AlCl}$	Etanol	$\text{EtAl(OEt)Cl}$	1.
	87	$\text{Et}_4\text{Sn}$	Tetracloruro de estaño	$\text{EtSnCl}_3$	2
10	88	$\text{Et}_4\text{Sn}$	Tetracloruro de estaño	$\text{Et}_2\text{SnCl}_2$	2
	89	$\text{Et}_4\text{Sn}$	Tetracloruro de estaño	$\text{Et}_2\text{SnBr}_2$	3
	90	$\text{AlEt}_3$	Morfolina	$\text{EtAl}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array})_2$	2

15

Nota: Et representa el grupo etilo.

En resumen, la Patente de Invención que se solíc

20

25

30

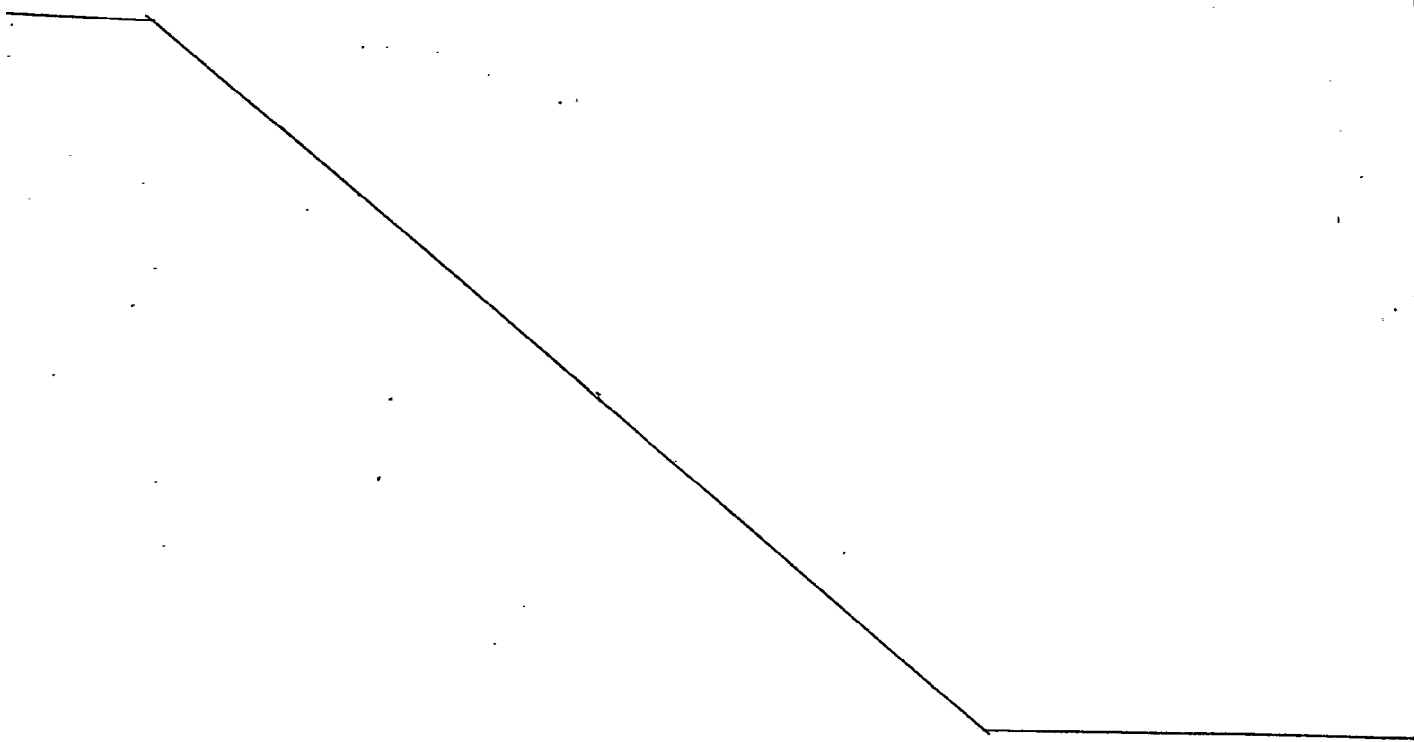


TABLA VII (continuación)

Catalizador			Cocatalizador		Tiempo de reacción, horas (160°C)	Producto		
Nombre	Concentración	Concentración	Nombre	Concentración		OE-1	OE-2	OE-3
Etano	(EtS)Al(OEt) <sub>2</sub>	1,8	triethylamina	0,25	2,5	27,4	6,8	5,6
	EtAl(OEt)(N <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	1,7	-	0	2,0	28,4	9,1	9,7
	EtAl(OEt)Cl	1,3	triethylamina	0,25	1,5	28,1	7,2	4,5
o de	EtSnCl <sub>3</sub>	2,5	-	0	5,0	22,2	4,1	5,0
o de	Et <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2,5	triethylamina	0,25	5,5	23,6	6,2	3,1
o de	Et <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	3,4	tributylfosfina	1,00	6,0	23,8	4,7	3,6
	EtAl(N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2,1	-	0	1,5	28,3	9,3	6,5

etilo.

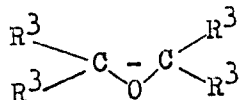
de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un éter alquilenglicólico de un éster de un ácido orgánico que consiste en hacer reaccionar un óxido de alquileo y - un éster de un ácido carboxílico orgánico empleando una cantidad catalítica de un catalizador básico seleccionado entre el grupo formado por los halogenuros de cinc, aluminio, titanio, estaño y hierro y los compuestos organometálicos de cinc, aluminio, titanio, estaño y hierro o el catalizador básico y por lo menos un cocatalizador seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno, fósforo, antimonio, arsénico y bismuto y por lo menos un átomo de halógeno o un átomo de carbono directamente combinados a los correspondientes átomos de nitrógeno, arsénico, fósforo, antimonio o bismuto, donde podría haberse producido una reacción química entre el catalizador básico y el cocatalizador con formación de un enlace covalente o un enlace coordinado entre los correspondientes átomos metálicos del catalizador y un átomo de nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio o bismuto de cocatalizador o producción de una interacción entre los citados átomos.

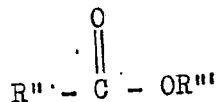
2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el óxido de alquileo tiene la siguiente fórmula



donde  $R^3$  representa simultáneamente grupos iguales o diferentes de hidrocarburos sustituidos o no sustituidos, de 1 a 10 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno.

3. Un procedimiento según la Reivindicación

1, donde el éster del ácido carboxílico orgánico tiene la siguiente fórmula:



5 donde R'' representa simultáneamente grupos iguales o diferentes de hidrocarburos sustituidos o no sustituidos, de 1 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno y R''' representa simultáneamente grupos iguales o diferentes de hidrocarburos sustituidos o no sustituidos de 1 a 20 átomos de carbono.

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador básico tiene la siguiente fórmula:



15 donde M es un átomo metálico seleccionado entre el grupo formado por cinc, aluminio, titanio, estaño y hierro, n es la valencia de M y Q es simultáneamente grupos iguales o diferentes seleccionados entre átomos de halógeno, R, OR, SR, NR<sub>2</sub> y PR<sub>2</sub>, donde R representa simultáneamente grupos hidrocarburos iguales o diferentes, sustituidos o no sustituidos, de 1 a 20 átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el éster del ácido carboxílico orgánico está seleccionado entre el grupo formado por formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, valeratos, ciclopentacarboxilatos, caproatos, enantoatos, benzoatos, caprilatos, pelargonatos, capratos, lauratos, miristatos, palmitatos, estearatos, oleatos y ricinoleatos.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el óxido de alquileo está seleccionado entre el -

30

1 grupo formado por óxido de etileno, óxido de propileno, óxi  
do de isobutileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-buti  
leno y óxido de estireno.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación  
4, donde el catalizador básico es un compuesto selecciona-  
do entre los halogenuros de cinc y los compuestos organocín-  
cicos.

10 8. Un procedimiento según la Reivindicación  
4, donde el catalizador básico es un compuesto seleccionado  
entre los halogenuros de aluminio y los compuestos organoalu-  
mínicos.

15 9. Un procedimiento según la Reivindicación  
4, donde el catalizador básico es un compuesto selecciona-  
do entre los halogenuros de titanio y los compuestos orga-  
notitánicos.

10. Un procedimiento según la Reivindicación  
4, donde el catalizador básico es un compuesto selecciona-  
do entre los halogenuros de estaño y los compuestos organoes-  
tánnicos.

20 11. Un procedimiento según la Reivindicación  
4, donde el catalizador básico es un compuesto seleccionado  
entre los halogenuros de hierro.

12. Un procedimiento según la Reivindicación  
1, donde el cocatalizador tiene la siguiente fórmula:

25



30 donde A representa nitrógeno, fósforo, antimonio, arsénico  
y bismuto y R<sup>2</sup> representa simultáneamente átomos o grupos  
iguales o diferentes de halógenos, hidrógeno o hidrocarburo-  
s sustituidos o no sustituidos de 1 a 20 átomos de carbo-

1 no, dos de los grupos  $R^2$  pueden formar un hidrocarburo cíclico y por lo menos uno de los grupos  $R^2$  es un grupo hidrocarburo.

5 13. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el cocatalizador es un compuesto seleccionado entre el grupo formado por aminas, fosfinas, arsinas y estibinas.

10 14. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el compuesto organocíclico responde a la fórmula  $ZnR_2$ , donde R representa grupos hidrocarburos iguales o diferentes, de 1 a 20 átomos de carbono y conteniendo o no conteniendo un grupo sustituyente.

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el compuesto organoaluminico responde a la fórmula  $AlQ_3$ , donde Q representa átomos o grupos iguales o diferentes seleccionados entre los átomos de halógeno, R, OR, SR,  $NR_2$  y  $PR_2$ , donde R representa simultáneamente grupos hidrocarburos iguales o diferentes, de 1 a 20 átomos de carbono y conteniendo o no conteniendo grupos sustituyentes, o hidrógeno.

20

16. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el compuesto de organotitanio es un halogenuro de organotitanio.

25 17. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde el compuesto de organoestaño es un halogenuro de estaño o un halogenuro de organoestaño.

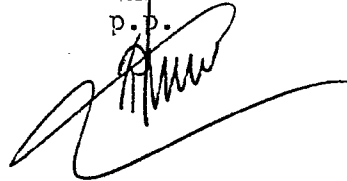
30 18. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ETHER ALQUILCICLICO DE UN ESTER DE UN ACIDO ORGANICO.

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta  
y una página mecanografiadas.

5                    Madrid, 19 de Noviembre 1.974

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30