

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21 454.998	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	13-1-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.833  
Case 3266.493

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
649.102	14-1-76	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SALES DE MANGANESO"		
71 SOLICITANTE (S)		
TENNECO CHEMICALS, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook, Nueva Jersey 07662, Estados Unidos de America		
72 INVENTOR (ES)		
Alfred Fischer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

1 Este invento se refiere a un procedimiento mejo-  
rado para la producción de sales de manganeso de ácidos or-  
gánicos. Más particularmente, se refiere a un procedimien-  
to para la producción de sales de manganeso por la reacción  
5 del óxido manganeso con ácidos orgánicos en presencia de un  
catalizador de ácido fórmico.

Las sales de manganeso de los ácidos orgánicos  
se emplean como secantes para pinturas, barnices, y tintas  
de impresión, como estabilizadores para diversas composicio-  
10 nes resinosas, como catalizadores para procedimientos quí-  
micos y como aditivos para fueloils, grasas, y aceites lu-  
bricantes.

Las sales de manganeso de los ácidos orgánicos  
pueden prepararse por tres tipos de procedimientos, a sa-  
ber, procedimientos de doble descomposición, procedimientos  
15 de reacción metal-ácido orgánico y procedimientos de reac-  
ción, óxido de metal-ácido orgánico.

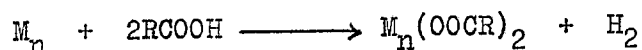
En los procedimientos de doble descomposición am-  
pliamente empleados, una solución acuosa de una sal de man-  
20 ganeso soluble en agua, tal como sulfato de manganeso, se  
hace reaccionar con una solución acuosa de la sal de sodio  
de un ácido monocarboxílico orgánico. La reacción se lleva  
a cabo generalmente en presencia de un disolvente orgánico  
inmiscible en agua, tal como alcoholes minerales, formando  
25 una solución de la sal de manganeso en el disolvente orgá-  
nico y una solución de subproducto de sulfato de sodio en  
la fase acuosa. La reacción que tiene lugar se muestra en  
la ecuación siguiente:



30 Cuando se emplean comercialmente, los procedimien

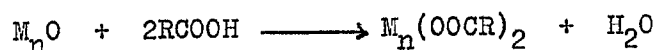
1        tos de doble descomposición tienen la desventaja de formar  
volúmenes relativamente grandes de solución de sulfato de  
sodio acuoso como subproducto, que limita severamente la  
5        productividad y que presenta problemas de contaminación po-  
tenciales. Además, es extremadamente difícil y costoso li-  
berar completamente la sal de manganeso del sulfato de so-  
dio subproducto.

10        La reacción del manganeso con un ácido monocarboxí-  
lico orgánico formando una sal de manganeso e hidrógeno se  
muestra en la ecuación siguiente:



15        Aunque este procedimiento no tiene la desventaja  
de los procedimientos de doble descomposición, requiere que  
se tomen precauciones para eliminar sin peligro el hidróge-  
no desprendido.

20        Las sales de manganeso pueden también prepararse  
por procedimientos de fusión en las que el óxido de manga-  
neso se hace reaccionar con un ácido orgánico formando la  
sal de manganeso y agua, como se muestra en la ecuación si-  
guiente:



25        Los procedimientos de fusión no tienen las desven-  
tajas antes mencionadas de los procedimientos de doble des-  
composición o de los procedimientos de reacción metal-ácido  
orgánico. Sin embargo, son antieconómicos para la práctica  
a escala industrial a no ser que el óxido manganso que se  
emplea sea al menos del 98% de pureza, debido a que cuando  
30        menos puro es el material que se emplea más bajos son los

1 rendimientos de las sales de manganeso, incluso cuando los  
períodos de reacción son muy largos. Incluso cuando se em-  
plea óxido manganeso de elevada pureza en los procedimien-  
tos de fusión, los rendimientos satisfactorios de las sales  
5 resultan solo después de prolongados períodos de reacción.

De acuerdo con este invento, se ha encontrado que  
las sales de manganeso de los ácidos orgánicos pueden pro-  
ducirse con rendimientos excelentes en períodos de tiempo  
relativamente cortos, llevando a cabo la reacción del óxi-  
do manganeso con ácidos monocarboxílicos orgánicos en pre-  
10 sencia de un catalizador de ácido fórmico.

Aunque el ácido fórmico es el catalizador prefe-  
rido y el catalizador más comúnmente empleado en el proce-  
dimiento de este invento, pueden también emplearse otros  
15 compuestos que son capaces de generar ácido fórmico en las  
condiciones de la reacción de fusión. Estos incluyen for-  
miato de amonio, formiatos de amina tales como formiato de  
dietilamina, y formiatos inferiores tales como formiato de  
metilo, formiato de etilo, y formiato de isopropilo y sus  
20 mezclas.

El empleo de una cantidad tan pequeña como el 1%,  
basada en el peso de manganeso en el óxido manganeso, de un  
catalizador de ácido fórmico da como resultado un rendimien-  
to sustancialmente mejorado de sal de manganeso en un pe-  
25 ríodo de reacción más corto. En la mayor parte de los casos,  
se emplea del 2% al 8%, basado en el peso del manganeso en  
el óxido manganeso, del catalizador de ácido fórmico debido  
a que esta cantidad proporciona el rendimiento más alto de  
la sal de manganeso en el tiempo más corto. El empleo de  
30 cantidades mayores del catalizador no proporciona beneficios

1 adicionales. Cuando el ácido fórmico o un compuesto que es  
capaz de generar ácido fórmico se emplea para catalizar la  
reacción entre el óxido manganeso y un ácido monocarboxíli-  
co orgánico, se obtienen rendimientos del 95% al 99% en pe-  
5 so de la sal de manganeso, en el 10% al 50% del tiempo que  
se requiere cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia  
de un catalizador de ácido fórmico o en presencia de una  
cantidad equivalente de ácido acético.

10 Aunque puede emplearse óxido manganeso en cual-  
quier grado de pureza en el procedimiento de este invento,  
se prefiere que el óxido manganeso empleado sea de al menos  
98% de pureza. Los resultados óptimos se obtienen cuando el  
óxido manganeso contiene al menos 99% de MnO.

15 Puede emplearse en el procedimiento de este inven-  
to una amplia variedad de ácidos monocarboxílicos orgánicos.  
Incluyen ácidos alifáticos, ácidos alicíclicos, ácidos aro-  
máticos y mezclas de estos ácidos. Los ácidos monocarboxíli-  
cos preferidos son ácidos monocarboxílicos alifáticos y ali-  
cíclicos, saturados e insaturados que tienen de 5 a 22 áto-  
20 mos de carbono. Ejemplos de estos ácidos preferidos inclu-  
yen ácido pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico,  
ácido n-nonanoico, ácido n-decanoico, ácido laúrico, ácido  
esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido 2-metil-  
butanoico, ácido 2-etil-butanoico, ácido 2-etil-4-metilpen-  
25 tanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido trimetilacético, áci-  
do 2,2,4,4-tetrametilpentanoico, ácido 2-isopropil-2,3-di-  
metilbutanoico, ácido 2-propil-4-metilpentanoico, ácido 2-  
-propilheptanoico, ácido 2-metilnonanoico, ácido 2-etil-oc-  
tanoico, ácido 3,3-dimetilbutanoico, ácido 3-etilpentanoico,  
30 ácido 3-etil-4-metilpentanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoi-

1 co, ácido 5-metilheptanoico, ácido 4,8-dimetilnonanoico, áci  
do 4-pentenoico, ácido 2-etil-3-propilacrílico, ácido 10-  
-undecenoico, ácido oleico, ácido erúcico, ácido brasídico,  
ácidos nafténicos, ácidos de colofonia, y ácidos terpénicos.

5 Puede emplearse en el nuevo procedimiento un solo  
ácido monocarboxílico o una mezcla de dos o más de estos  
ácidos. Las mezclas comercialmente disponibles de los áci-  
dos que pueden emplearse incluyen ácidos grasos de aceite  
de tall, ácidos grasos de aceite de linaza, y otros ácidos  
10 grasos de aceites secantes y aceites semisecantes, así como  
oxo-ácidos de  $C_8-C_{18}$ , que pueden prepararse por la oxidación  
de los aldehidos correspondientes por el procedimiento des-  
crito en la patente de EE.UU. 3.124.475, y ácidos trialcohi  
lacéticos de  $C_9-C_{11}$ .

15 La reacción entre el óxido manganoso y el ácido  
monocarboxílico orgánico se lleva a cabo preferiblemente  
en presencia de agua. El agua no toma parte en la reacción;  
principalmente ayuda a distribuir uniformemente el catali-  
zador en toda de la mezcla de reacción. El agua puede aña-  
dirse a la mezcla de reacción antes, durante o después de  
20 la adición del catalizador. Alternativamente, una solución  
acuosa del catalizador puede añadirse a la mezcla de reac-  
ción. La cantidad de agua que se añade está generalmente en  
tre aproximadamente 10% y 80% del peso de manganeso en el  
25 óxido manganoso. Además del agua que se le añade, la mezcla  
de reacción contiene agua formada como subproducto de la  
reacción del óxido manganoso con el ácido monocarboxílico  
formando la sal de manganeso.

30 La reacción catalizada por ácido fórmico entre el  
óxido manganoso y el ácido monocarboxílico orgánico se lle-

1 va a cabo generalmente en presencia de un disolvente orgá-  
nico, inerte e inmisible en agua que es preferiblemente  
un hidrocarburo alifático o aromático o un hidrocarburo  
5 clorado. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos  
tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, dipente-  
no, turpentina, fracciones de hidrocarburos de petróleo, ta  
les como gasolina, alcoholes minerales, queroxeno, aceites  
minerales, fueloil y naftas aromáticas, e hidrocarburos clo-  
10 rados tales como tetracloruro de carbono, o-diclorobenceno,  
monoclorotolueno, dicloruro de etileno y percloroetileno.  
Si se desea, pueden emplearse mezclas de estos disolventes.

En el procedimiento de este invento, se añade un  
catalizador de ácido fórmico a una mezcla de reacción que  
comprende óxido manganoso, al menos un ácido monocarboxíli-  
15 co orgánico, y un disolvente orgánico inerte a una tempera-  
tura por debajo del punto de ebullición del agua. Puesto  
que se desprende calor cuando el catalizador se añade a tem-  
peraturas por encima de 70°C, el catalizador se añade pre-  
feriblemente a una temperatura entre 15°C y 60°C. La mezcla  
20 de reacción se calienta luego a una temperatura entre aproxi-  
madamente 90°C y 115°C hasta que ha reaccionado la mayor par-  
te del óxido manganoso. La mezcla de reacción puede calentarse  
luego para eliminar el agua que está presente y filtrarse  
para separar el óxido manganoso sin reaccionar y otras impu-  
rezas sólidas de dicha mezcla. La solución de sal de manga-  
25 neso resultante puede emplearse, por ejemplo, como un aditi-  
vo para combustible o como un secante para composiciones de  
revestimiento de superficies, sin purificación o tratamien-  
to adicional diferente al ajuste de su contenido de mangane-  
so al nivel deseado.

30 Las soluciones de sal de manganeso preparadas por

1 el procedimiento de este invento contienen generalmente des  
de aproximadamente 5% a 12% en peso de manganeso como metal.  
El contenido de metal real está limitado para una solución  
de sal particular por el peso molecular del ácido monocar-  
5 boxílico empleado en su preparación y por la viscosidad re-  
querida para la solución final. A menudo es necesario emplear  
un peptizador para disminuir la viscosidad de la solución  
de sal de manganeso. Entre los aditivos que pueden emplear-  
se con este fin están los fosfatos ácidos de alcoholo que  
10 están descritos en la patente de EE.UU. 2.456.824 y los po-  
lioxialcoholen-glicoles, tales como dipropilen-glicol y  
tripropilen-glicoles, que están descritos en la patente de  
EE.UU. 2.807.553.

15 El invento se ilustra además por los ejemplos si-  
guientes:

Ejemplo 1

Una mezcla de 58,8 g de óxido manganeso (99% de  
MnO), 259 gramos de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, y 175  
gramos de alcoholes minerales (P. de Eb. 160°-200°C) se ca-  
20 lentó a 75°C. Se añadió una solución de 1,1 gramos de ácido  
fórmico al 90% en 20 gramos de agua, y la mezcla se calen-  
tó a su temperatura de reflujo (99°-103°C). Después que la  
mezcla de reacción se hubo calentado a esta temperatura du-  
rante 2,5 horas, había reaccionado la mayor parte del óxido  
25 manganeso.

Veinte gramos de fosfato ácido de butilo se aña-  
dieron a la mezcla de reacción para reducir su viscosidad.  
La mezcla resultante se calentó a 130°C para eliminar de  
ella el agua. Después que se hubieron añadido a dicha mez-  
30 cla los alcoholes minerales para reemplazar lo perdido en

1 la etapa de secado, la mezcla de reacción se filtró para  
separar las impurezas y el óxido manganeso sin reaccionar  
de dicha mezcla de reacción.

5 Se obtuvo una solución de 3,5,5-trimetilhexoato  
de manganeso en alcoholes minerales que contenía 9% en pe-  
so de manganeso como metal. El rendimiento del trimetilhe-  
xanoato de manganeso era 95%. La solución de trimetilhexa-  
noato de manganeso era estable y no se emulsificaba fácil-  
mente cuando se agitaba con un volumen igual de agua.

10 Ejemplo 2

Una mezcla de 65,3 gramos de óxido manganeso (99%  
de MnO), 216 gramos de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, 65,5  
gramos de ácido 2-etilhexanoico, y 145 gramos de alcoholes  
minerales (P. de Eb. 160°-200°C) se calentó a 75°C. Una so-  
lución del catalizador preparada añadiendo 1,3 gramos de  
15 ácido fórmico al 90% y 1,5 gramos de hidróxido de amonio  
al 28% a 37,2 gramos de agua se añadió a dicha mezcla. La  
mezcla de reacción se calentó luego hasta su temperatura  
de reflujo (99°-104°C) y se mantuvo a dicha temperatura du-  
rante 4 horas. Al final de ese tiempo, había reaccionado la  
20 mayor parte del óxido manganeso.

Veinticinco gramos de fosfato ácido de butilo se  
añadieron a la mezcla de reacción para reducir su viscosi-  
dad. La mezcla resultante se calentó a 130°C para separar  
25 el agua de dicha mezcla. Después que se hubieron añadido los  
alcoholes minerales para reemplazar lo perdido en la etapa  
de secado, la mezcla de reacción se filtró para separar las  
impurezas y el óxido de manganeso sin reaccionar de dicha  
mezcla.

30 Se obtuvieron 484 gramos de una solución de jabón

1 de manganeso mixto de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y ácido  
2-etilhexanoico en alcoholes minerales que contenía 10% en  
peso de manganeso como metal. El rendimiento del jabón de  
manganeso era 96,8%.

5 Ejemplo 3

Una mezcla de 65,3 gramos de óxido manganeso (99%  
de MnO), 216 gramos de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, 65,5  
gramos de ácido 2-etilhexanoico, y 145 gramos de alcoholes  
minerales (P. de Eb. 160°-200°C) se calentó a 75°C. Una so-  
lución del catalizador preparada añadiendo 2,8 gramos de  
10 ácido fórmico del 90% a 25 gramos de agua se añadió a dicha  
mezcla. La mezcla de reacción se calentó luego hasta su tem-  
peratura de reflujo y se mantuvo en dicha temperatura duran-  
te 50 minutos.

15 Veinticinco gramos de fosfato ácido de butilo se  
añadieron a la mezcla de reacción para reducir su viscosi-  
dad. La mezcla resultante se calentó a 130°C eliminando el  
agua de dicha mezcla, y se añadieron alcoholes minerales pa-  
ra reemplazar lo perdido en la etapa de secado. Después de  
20 filtración, se obtuvo una solución del jabón de manganeso  
mixto de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y ácido 2-etil-hexa-  
noico en alcoholes minerales que contenía 10% en peso de  
manganeso como metal. El rendimiento del jabón de mangane-  
so era 95,5%.

25 Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 3 empleando como catalizador  
una solución de 4,2 gramos de ácido fórmico al 90% en 25  
gramos de agua. Después que se hubo calentado la mezcla de  
reacción a su temperatura de reflujo durante 1 hora, se ob-  
30 tuvo una solución del jabón de manganeso mixto de ácido

1 3,5,5-trimetilhexanoico y ácido 2-etilhexanoico en alcoholes  
minerales que contenía 10% en peso de manganeso como metal.  
El rendimiento del jabón de manganeso era 95,0%.

Ejemplo 5

5 Se repitió el Ejemplo 3 empleando como cataliza-  
dor una solución de 3,0 gramos de formiato de etilo al 97%  
en 30 gramos de agua. Después que la mezcla de reacción se  
hubo calentado a su temperatura de reflujo durante 1,5 horas  
se obtuvo una solución del jabón de manganeso mixto de áci-  
do 3,5,5-trimetilhexanoico y ácido 2-etilhexanoico en alco-  
10 holes minerales que contenía 10% en peso de manganeso como  
metal. El rendimiento del jabón de manganeso era de 95,8%.

Ejemplo 6

15 A una mezcla de 39,2 gramos de óxido manganeso  
(99% de MnO), 273,5 gramos de ácido nafténico (índice de  
acidez, 224 mg KOH/gramo), y 185 gramos de alcoholes mine-  
rales (P. de Eb. 160°-200°C) a 25°C se añadió una solución  
de catalizador preparada añadiendo 1,0 gramos de ácido fór-  
mico al 90% a 30 gramos de agua. La mezcla resultante se ca-  
20 lentó a su temperatura de reflujo (104°-108°C) durante una  
hora.

Después de la adición de 12,5 gramos de fosfato  
ácido de butilo a la mezcla de reacción, ésta se calentó  
a 130°C para separar el agua de dicha mezcla. Se añadieron  
25 alcoholes minerales para reemplazar lo perdido en la etapa  
de secado y se filtró la mezcla de reacción. Se obtuvieron  
492 gramos de una solución de naftenato de manganeso en al-  
coholes minerales que contenía 6% en peso de manganeso como  
metal. El rendimiento de naftenato de manganeso era 98,4%.

30

Ejemplo 7

1 A una mezcla de 39,2 gramos de óxido manganeso  
(99% de MnO), 180 gramos de ácido 2-etilhexanoico y 185  
gramos de alcoholes minerales (P. de Eb. 160°-200°C) a 25°C  
se añadió una solución de catalizador preparada añadiendo  
5 1,0 gramos de ácido fórmico al 90% a 30 gramos de agua. La  
mezcla resultante se calentó a su temperatura de reflujo du-  
rante una hora.

Después de la adición de 20 gramos de tripropilen-  
glicol a la mezcla de reacción ésta se calentó a 130°C pa-  
10 ra separar el agua de ella. Se añadieron alcoholes minera-  
les para reemplazar lo perdido en la etapa de secado y se  
filtró la mezcla de reacción.

Se obtuvieron 486 gramos de una solución de 2-etil-  
hexanoato de manganeso en alcoholes minerales que contenía  
15 6% en peso de manganeso como metal. El rendimiento del 2-  
-etilhexanoato de manganeso era 97,2%.

#### Ejemplo 8

A una mezcla de 65,3 gramos de óxido manganeso  
(99% de MnO), y 262,5 gramos de ácidos oxo-isooctanoicos,  
20 que consistía principalmente en ácidos 3,4-, 3,5-, y 4,5-di-  
metilhexanoico y ácidos 3- y 5-metilheptanoicos, se añadie-  
ron 165 gramos de nafta, que contenía 93,8% de compuestos  
aromáticos, 3,5% de parafinas, y 2,7% de naftenos y que te-  
nía un intervalo de ebullición de 160°-165°C. Una solución  
25 de catalizador preparada añadiendo 2,8 gramos de ácido fór-  
mico al 90% a 10 gramos de agua se añadió a la mezcla de  
reacción a 25°C. La mezcla resultante se calentó a su tempe-  
ratura de reflujo (99°-103°C) durante una hora.

Después de la adición de 25 gramos de fosfato áci-  
30 do de butilo a la mezcla de reacción, ésta se calentó a

1 130°C para separar el agua. Se añadió nafta para reemplazar lo perdido en la etapa de secado, y se filtró la mezcla de reacción.

5 Se obtuvieron 479 gramos de una solución de isooctanoato de manganeso en nafta que contenía 10% en peso de manganeso como metal. El rendimiento del isooctanoato de manganeso era 95,8%.

#### Ejemplo Comparativo A

10 Una mezcla de 58,8 gramos de óxido manganeso (99% de MnO), 259 gramos de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y 175 gramos de alcoholes minerales (P. de Eb. 160°-200°C) se calentó a 75°C. Se añadieron veinte gramos de agua y la mezcla se calentó a su temperatura de reflujo (99°-103°C) durante 8 horas.

15 Se añadieron 20 gramos de fosfato ácido de butilo y la mezcla se calentó a 130°C para separar el agua de ella. Después de que se hubieron añadido alcoholes minerales para reemplazar lo perdido en la etapa de secado, se filtró la mezcla de reacción.

20 Se obtuvieron 450 gramos de una solución de 3,5,5-trimetilhexanoato de manganeso en alcoholes minerales que contenía 9% en peso de manganeso como metal. El rendimiento de 3,5,5-trimetilhexanoato de manganeso era 90%.

#### Ejemplo Comparativo B

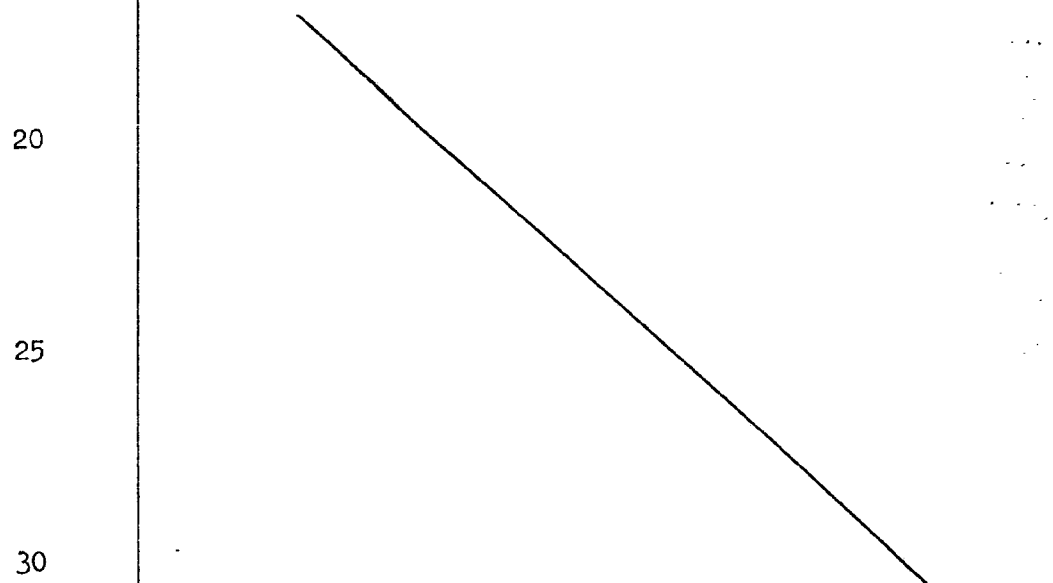
25 Una mezcla de 58,8 gramos de óxido manganeso (99% de MnO), 259 gramos de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y 175 gramos de alcoholes minerales (P. de Eb. 160°-200°C) se calentó a 75°C. Se añadió una solución de catalizador preparada añadiendo 1,4 gramos de ácido acético glacial a 20 gra  
30 mos de agua y la mezcla de reacción se calentó a su tempera-

1 tura de reflujo. Después de 5 horas a esta temperatura, el  
grado de conversión de óxido manganeso a 3,5,5-trimetilhe-  
xanoato de manganeso se mostró que era 72% por análisis quí-  
5 mico. La mezcla de reacción se calentó a su temperatura de  
reflujo durante 3 horas más.

Después de la adición de 20 gramos de fosfato áci-  
do de butilo, la mezcla de reacción se calentó a 130°C para  
separar el agua de ella. Después de que se hubieron añadido  
los alcoholes minerales para reemplazar lo perdido en la  
10 etapa de secado, se filtró la mezcla de reacción.

Se obtuvo una solución de 3,5,5-trimetilhexanoato  
de manganeso en alcoholes minerales que contenía 9% en peso  
de manganeso como metal. El rendimiento del 3,5,5-trimetil-  
hexanoato de manganeso era 90,4%.

15 Los datos presentados en los ejemplos se resumen  
en la Tabla siguiente:



30 25 20 15 10 5 1

Ejem- plo Nº	Acido empleado	Catalizador	% de cata- lizador ba- sado en MnO en el óxido man- ganoso	Tiempo de reac- ción, Horas	% de Mn en el pro- ducto	Rendi- miento de Ja- bón de Mn (%)
1	Acido 3,5,5-trimetilhe- xanoico	Acido Fórmico	2,2	2,5	9	95
2	Acido 3,5,5-trimetilhe- xanoico y ácido 3-etil- hexanoico	Formiato de amonio	3,2	4	10	96,8
3	Acido 3,5,5-trimetilhe- xanoico y ácido 2-etil- hexanoico	Acido fórmico	5,0	0,83	10	95,5
4	Acido 3,5,5-trimetilhe- xanoico y ácido 2-etilhe- xanoico	" "	7,5	1	10	95,0
5	Acido 3,5,5-trimetilhe- xanoico y ácido 2-etil- hexanoico	Formiato de etilo	6,0	1,5	10	95,8
6	Acido nafténico	Acido fórmico	3,0	1	6	98,4
7	Acido 2-etilhexanoico	" "	3,0	1	6	97,2
8	Acido oxo-isooctanoico	" "	5,0	1	10	95,8
Ejemplo						
Comp. A						
A	Acido 3,5,5-trimetilhe- xanoico	Ninguno	0	8	9	90
B	Acido 3,5,5-trimetilhe- xanoico	Acido acético	3,1	8	9	90,4

1 De los datos de la Tabla anterior, se observará que  
el ácido fórmico, el formiato de amonio y el formiato de etil  
lo son catalizadores eficaces para la reacción entre el óxi-  
do manganoso y los ácidos orgánicos. El empleo de estos ca-  
5 talizadores da como resultado un rendimiento sustancialmen-  
te mayor de sales de manganeso, en un tiempo de reacción mu-  
cho más corto que el que se obtuvo en ausencia de un catali-  
zador de ácido fórmico o en presencia de una cantidad equi-  
valente de ácido acético.

10

#### REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
20 Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-  
gen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la obtención de sales de  
manganeso, que comprende poner en contacto óxido manganoso  
25 con al menos un ácido monocarboxílico orgánico en presencia  
de un catalizador de ácido fórmico.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en  
el que se emplea al menos 1%, basado en el peso de mangane-  
so en el óxido manganoso, del catalizador de ácido fórmico.

30

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en

1 el que se emplea de 2% al 8%, basado en el peso de mangane-  
so en el óxido manganeso, de un catalizador de ácido fórmico,  
seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, for-  
miato de amonio, formiatos de amina, formiatos de alcoholo  
5 inferior y sus mezclas.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en  
el que el óxido manganeso se pone en contacto con el ácido  
monocarboxílico orgánico en presencia de un catalizador de  
ácido fórmico, agua, y un disolvente orgánico inerte inm-  
10 cible en agua.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en  
el que el ácido monocarboxílico orgánico se selecciona del  
grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos alifáticos y  
alíciclicos que tienen de 5 a 22 átomos de carbono.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en  
el que: a) al menos 1% de un catalizador de ácido fórmico,  
basado en el peso de manganeso en el óxido manganeso, se  
añade a una mezcla de reacción que comprende óxido mangane-  
so, al menos un ácido monocarboxílico orgánico, y un disol-  
20 vente orgánico inmiscible en agua, a una temperatura por  
debajo del punto de ebullición del agua, b) la mezcla de  
reacción se calienta a una temperatura entre 90°C y 115°C  
hasta que ha reaccionado sustancialmente todo el óxido man-  
ganeso, y c) se recupera una solución de sal de manganeso  
25 que contiene desde aproximadamente 5% hasta 12% en peso de  
manganeso como metal.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en  
el que en la etapa a) una solución acuosa del catalizador  
de ácido fórmico se añade a la mezcla de reacción.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en  
30

1 el que en la etapa a) el catalizador de ácido fórmico se  
añade a la mezcla de reacción a una temperatura entre 15°C  
y 60°C.

5 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en  
el que en la etapa b) la mezcla de reacción se calienta a  
su temperatura de reflujo.

10 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en  
el que la cantidad de agua que está presente está entre 10%  
y 80% del peso de manganeso en el óxido manganeso.

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en  
el que el disolvente orgánico inerte inmisible en agua es  
una fracción de hidrocarburos de petróleo.

12ª.- Procedimiento para la obtención de sales de  
manganeso.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22.ENE.1977

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poder

25

30

VAL.-

