

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

- 6 NOV 1978 (19) ES (11)

450534 (10) A1
FECHA DE PRESENTACION
- 6 MAYO 1977 (21) (22)

Concedido el Registro de acuerdo con los que se figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 20 444.4	8.5.76	Rep. Federal Alemana.
P 26 36 670.1	14.8.76	Rep. Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C / C11D	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES GLICOLICOS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. JUERGEN HARTIG., DR. HANS-MARTIN WEITZ		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos haciendo reaccionar una olefina con oxígeno molecular y un ácido carboxílico en presencia de un nuevo sistema de catalizador.

5

El modo de preparar los ésteres glicólicos es conocido, - pues los acetatos del etilenglicol-1,2 y propilenglicol-1,2 se obtienen por vía de los mismos - y se han publicado una variedad de catalizadores para realizar este proceso:

10

Según la memoria de patente francesa 1 421 288 se puede emplear un bromuro en caso dado junto con una sal metálica; como disolvente se usa una mezcla del ácido carboxílico con un hidrocarburo aromático.

15

Según la memoria de patente francesa 1 419 966 se emplean metales nobles del VIII^o grupo del sistema periódico, sirviendo el ácido nítrico o los nitratos como suministradores de oxígeno o bien como oxidantes.

20

En la memoria de patente estadounidense 3 542 857 se emplean sales de cerio solubles en ácido carboxílico como catalizadores.

25

La memoria de patente estadounidense 3 262 969 describe el

efecto catalítico de sistemas redox que contienen haluros de metal alcalino y sales de paladio.

5 Para el procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 1 931 563 son apropiados como catalizadores el yodo y los compuestos de yodo de cationes de metales pesados o alcalinos. También se sabe que bromo y cloro son apropiados para ser utilizados en un sistema similar que contiene adicionalmente cationes de metal que pueden tener diferentes valencias (p. ej. telurio, cerio, arsénico, antimonio, 10 manganeso, cobalto). Otros sistemas comparables se describen en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 126 505 y la memoria de patente británica 1 058 995. Entre los sistemas catalíticos arriba descritos los que más se prefieren en la práctica por diferentes motivos son los catalizadores 15 conteniendo telurio y bromo; sin embargo, estos sistemas además de ser agresivos son desventajosos, por ejemplo, en que se presentan considerables pérdidas de bromo, si no se realizan procesos complicados con el fin de recuperar los subproductos conteniendo bromo (véase la memoria de patente estadounidense 20 3 884 965). Además, los subproductos conteniendo halógeno reducen el rendimiento ya que en parte no pueden ser transformados en los productos finales.

25 Otro sistema catalítico que propone evitar estas desventajas se

describe en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 260 822 y las memorias de patente francesa 2 296 613 y 2 207 119. Se trata de compuestos complejos de determinados metales raros, transitorios de la serie de circonio, hafnio, niobio, tántalo, molibdeno, wolframio o renio p. ej. con metales alcalinos, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, aluminio o plata. En este contexto hay que mencionar sobre todo la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 260 822. Según esta publicación puede suponerse que los catalizadores que favorecen la oxidación de las olefinas constituyen compuestos complejos polinucleares cuyos átomos centrales son los elementos mencionados. Esta suposición se basa en la concepción que se ha desarrollado para complejos polinucleares de otra composición y eficiencia catalítica. Según esta concepción, en la composición de tales complejos polinucleares catalíticamente activos juegan un papel muy importante los halógenos, especialmente flúor, cloro y bromo.

Sin embargo, por la presencia evidentemente necesaria de halógenos todos estos catalizadores son sumamente corrosivos y se ha constatado que las mezclas de reacción que se forman, solamente se pueden usar en recipientes de p. ej. tántalo, titanio, hastelloy y otros materiales sumamente resistentes. Además, en este proceso que procede en forma poco específica,

se forman numerosos productos de oxidación de las olefinas, p. ej. metilacetato, acetaldehído, isopropilacetato etc., lo que compensa el precio en sí bajo de los catalizadores.

5 El cometido de la presente invención consiste en encontrar un sistema catalítico que no tuviese las desventajas anteriores o en forma mucho menos marcada.

Se ha encontrado que los ésteres 1,2-glicólicos se pueden
10 preparar haciendo reaccionar una olefina con oxígeno molecular y un ácido carboxílico en presencia de un catalizador de elevada selectividad y velocidad, si como catalizador se emplea un compuesto del ácido o-titánico con un alcohol de bajo peso molecular o un ácido carboxílico de bajo peso molecular. El
15 compuesto se puede emplear por sí sólo o aplicado sobre un soporte.

Los compuestos se preparan p. ej. haciendo reaccionar haluros y/o ésteres del titanio tetravalente o bien del ácido titánico
20 (preferentemente $TiCl_4$) con un alcohol mono o polivalente o una mezcla de un anhídrido de un ácido carboxílico mono o polivalente con el ácido carboxílico o bien su anhídrido; se prefiere emplear el ácido acético o su anhídrido ya que por lo general los productos finales más importantes del procedimiento
25 de la invención son los acetatos. Los compuestos también se

forman en la mezcla a reaccionar, que contiene ácido acético, cuando se le agrega titanio.

5 Las proporciones molares entre el compuesto titánico y el ácido carboxílico o su anhídrido que se mantienen en la obtención del catalizador son de p. ej. 1:4 hasta 1:10 y no parecen ser críticas ya que no es absolutamente necesario eliminar el ácido carboxílico en caso dado excesivo.

10 Por regla general, las reacciones indicadas son espontáneas y tienen lugar a temperaturas de entre 0 y 200°C o también a temperaturas por encima o por debajo de esta zona.

15 Los catalizadores objeto de la invención son generalmente conocidos como sustancias; según las concepciones que se encuentran en la literatura tienen, por ejemplo, la fórmula estructural $Ti(OR^1)_4$ siendo R^1 un radical alquilo con p. ej. 1 a 20 átomos de carbono y formando dos radicales R^1 en cada caso un radical alquilenos bivalente (éster glicólico). Como ejemplo sean mencio-
20 nados el tetrabutolato de titanio y el diglicolato de titanio.

Los catalizadores también pueden ser anhídridos de éster (mez-
clados) p. ej. de la fórmula $Ti(OR^1)_m(OAc)_n$ en la que R^1 tiene
el significado arriba indicado y Ac significa un radical acilo
25 de un ácido carboxílico y m y n significan juntos el número 4,

5 pudiendo adoptar cada uno valores enteros de entre 1 y 3. El ácido carboxílico puede ser mono o polivalente y olefínicamente insaturado o saturado. Los ácidos carboxílicos apropiados generalmente tienen 1 a 20, especialmente 2 a 10 átomos de carbono.

10 Además son apropiados como catalizadores los anhídridos del ácido o-titánico mezclados con un ácido carboxílico, algunos de los cuales son particularmente eficientes; por razones estéricas frecuentemente no son conocidos como compuestos simétricamente tetrasustituídos, sino que presentan p. ej. la fórmula $(\text{AcO})_3\text{Ti-O-Ti}-(\text{OAc})_3$, teniendo Ac el significado arriba indicado.

15 Por lo visto, los catalizadores generalmente son ésteres, anhídridos de éster o anhídridos de ácido o-titánico mezclados con un ácido carboxílico. Asimismo resulta lógico designarlos como titanatos básicos de un ácido carboxílico. En este sentido hay que mencionarse la publicación de Pande
20 y Mehrotra en J. prakt. Chem., 5, 101 y sig. (1958). Otras indicaciones importantes se encuentran en M. Gina y E. Monath, Z. anorg. Chem. 143, 383 y sig. (1925); A. Rosenheim y O. Schütte, Z. anorg. Chem. 26, 252 (1960); Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, tomo 41, p. 371 y sig.; Chemistry and
25 Industry 1958 (Sept. 13), p. 1198-99; Z. anorg. Chemie 290, 87 (1957); J. Am. Chem. Soc. 79, 4344 (1957).

Si bien parece que el catalizador de la invención en algunos casos también presenta dos átomos de metal centrales al igual que los sistemas conocidos que contienen titanio, no hay ninguna indicación acerca de esto y especialmente acerca de la elevada
5 eficiencia del catalizador de la invención.

Queriendo emplear como catalizador un agente que se ha obtenido aplicando un compuesto del ácido o-titánico con un alcohol de bajo peso molecular y/o un ácido carboxílico
10 de bajo peso molecular sobre un soporte sólido, se pueden fijar los compuestos en si solubles que se preparan haciendo reaccionar haluros y/o ésteres del titanio tetravalente (preferentemente $TiCl_4$) con un alcohol mono o polivalente o una mezcla de un anhídrido de un ácido carboxílico mono o
15 polivalente con un ácido carboxílico, sobre el soporte.

Los soportes apropiados para la obtención de los catalizadores sólidos que, por ejemplo, adsorben los compuestos solubles son conocidos; se presta p. ej. un soporte a base de carbón
20 activo (superficie alrededor de $1000\text{ m}^2/\text{g}$), silicagel ($\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$) u óxido de aluminio ($\sim 0,5\text{ m}^2/\text{g}$). También son apropiados otros óxidos, fosfatos, silicatos, volframatos sólidos, heteropoliácidos sólidos, insolubles en la mezcla de reacción. La experiencia enseña que la naturaleza química
25 del soporte no es decisiva, ni tiene importancia si los

compuestos solubles son solamente adsorbidos o absorbidos por el soporte.

5 Los catalizadores sólidos se pueden preparar p. ej. suspendiendo el soporte en una solución apropiada del compuesto titánico, evaporándolo hasta quedar seco y lavándolo, en caso
10 dado, con un líquido de lavado apropiado. Además de este proceso de impregnación también se puede pulverizar una solución apropiada sobre el soporte caliente o frío lo que ahorra material, formándose entonces una capa catalíticamente activa sobre la superficie del soporte.

15 El catalizador sólido prácticamente no desprende sustancias solubles a la mezcla de reacción fuertemente ácida.

Resulta sorprendente que el catalizador adsorbido posea la misma eficiencia que en estado disuelto.

20 Al igual que los procedimientos conocidos, el proceso de la invención se realiza a temperatura más elevada, ventajosamente a entre 50 y 200°C. Aceptando una velocidad más reducida una vez o un equipo más complicado otra vez se puede quedar por encima o por debajo de esta zona de temperatura.

25 Para lograr una conversión satisfactoria o un rendimiento

satisfactorio se realizará el procedimiento de la invención ventajosamente bajo presión. Realizando el procedimiento escalonadamente, la presión mínima a aplicar viene determinada por la cantidad de la olefina o bien del oxígeno a introducir en la mezcla de reacción, así como por la temperatura de reacción que se emplea. Realizando el proceso en continuo ha demostrado ser ventajoso aplicar una presión de entre 10 y 100 bares. Para el caso de quedar por encima o por debajo de este margen de presión valen análogamente las mismas indicaciones hechas sobre la temperatura.

La cantidad catalíticamente activa del catalizador puede variar en un amplio margen; está comprendida, por ejemplo entre 10^{-3} y 0,2 moles/mol de olefina. En todo caso, una cantidad catalíticamente activa se manifiesta en el resultado de la reacción.

El nuevo catalizador presenta considerables ventajas: no es corrosivo ni costoso, y además tiene una considerable velocidad de reacción y posee una excelente selectividad no alcanzada hasta la fecha. (Por selectividad se entiende la proporción molar de los productos de reacción que se desean obtener a la totalidad de los productos de reacción.)

Entre las olefinas que pueden emplearse para realizar el

procedimiento de la invención son las más valiosas desde el punto de vista de la importancia económica de los productos finales resultantes, el etileno y el propileno; pero en principio se pueden transformar también las olefinas superiores
5 en los ésteres glicólicos correspondientes en una reacción análoga. Como ácidos carboxílicos son apropiados en el sentido de la invención en principio todos los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular; pero debido a la importancia de los acetatos y puesto que los ésteres por su parte constituyen en muchos
10 casos solamente productos intermedios, se realizará el procedimiento en la mayoría de los casos con ácido acético. El criterio que indica la aptitud de un ácido carboxílico es generalmente su estabilidad a la oxidación a temperatura de reacción; además, por razones prácticas deberá ser líquido
15 en la zona de temperatura de entre temperatura ambiente y de reacción. Ácidos carboxílicos apropiados en el sentido de la invención son, por ejemplo, los ácidos grasos, los ácidos carboxílicos alifáticos, bivalentes, los ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados; como ejemplos sean
20 mencionados, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido pivalico, metacrílico, ciclohexenocarboxílico y el ácido heptadecanodicarboxílico. Cuando el catalizador constituye un anhídrido de ácido mezclado contiene, preferentemente, el mismo ácido carboxílico que se
25 emplea en el procedimiento.

Generalmente, se empleará el ácido carboxílico mismo como disolvente para realizar la reacción, pero en algunos casos especiales también se puede usar un agente auxiliar resistente a la oxidación, p. ej. un hidrocarburo aromático. También
5 los productos finales en principio son apropiados como disolventes.

Además la mezcla de reacción puede contener subproductos que se separan durante el siguiente proceso de elaboración y que se
10 reciclan. Sean mencionados, por ejemplo, el etilacetato y el isopropilacetato que se forman en la acetilación oxidativa de propileno. Esta medida permite aumentar el rendimiento total del procedimiento de la invención.

15 Los ésteres glicólicos que se preparan según la invención se emplean en gran escala como productos intermedios, disolventes y plastificantes. Los ésteres glicólicos de ácidos carboxílicos más elevados pueden emplearse como sustancias tenso-activas.

20 Ya que la saponificación de los ésteres procede generalmente sin problemas, también se pueden obtener los glicoles en que se basan de esta forma. En este caso se puede reciclar el ácido que se libera en la saponificación al proceso. Según
25 una propuesta sin publicar es posible reciclar el ácido no en

la forma libre sino en la forma de éster, siendo tan sólo necesario que la mezcla de reacción tenga propiedades saponificantes y que disponga de un ácido carboxílico libre para realizar la reacción.

5

Naturalmente se puede realizar el procedimiento tanto en etapas como en continuo, pudiéndose hacer uso de cualquiera de la indicaciones del estado de la técnica.

10

En los siguientes ejemplos se refieren las indicaciones cuantitativas en caso de duda al peso.

Ejemplo 1

15

En un autoclave de agitación de 2 l se introducen 600 g de ácido acético, 4,66 g de un compuesto que se ha obtenido por reacción de tetracloruro de titanio, ácido acético y anhídrido de ácido acético y que corresponde a la fórmula analítica $(\text{AcO})_3\text{TiOTi}(\text{OAc})_3$, así como 146 ml de propileno líquido. Además se introduce 13 l normales de oxígeno a

20

presión y después de un tiempo de calentamiento de 5 horas se agita el autoclave 3 horas a 160°C . Después de enfriar y descomprimir, evaporándose 31,25 l normales de componentes gaseosos, se obtienen en total 622,5 g de productos de reacción líquidos. Estos se filtran (residuo de filtración

25

4 g) y se concentran en un evaporador de rotación bajo presión reducida.

Ahora se destila la cantidad restante de 38,9 g bajo presión reducida (punto de ebullición medido a 0,2 mbares es de aprox. 70°C). El destilado consta en un 88% de propanodiol-1,2-diacetato, en un 10% de propanodiol-1,2-monoacetato-1 y 2% de propanodiol-1,2-monoacetato-2.

Analizando los productos de reacción sin concentrar en forma cuantitativa por cromatografía de gas se verifica la siguiente composición:

10	acetaldehido	0,25 % en peso
	metilacetato	0,80 "
	i-propilacetato	0,09 "
	alilacetato	0,08 "
	alilalcohol	0,007 "
15	propanodioldiacetato	4,36 "
	propanodiolmonoacetato-1	0,16 "
	propanodiolmonoacetato-2	0,05 "
	acetoximetoxipropano	0,04 "
	el resto es ácido acético, agua, propileno disuelto.	

20

Por lo tanto, la selectividad es de 72% en mol; el rendimiento espacio-tiempo asciende a 1830 g de destilado por kg de catalizador y hora.

25

Ejemplo 2

Se procede como en el ejemplo 1, reduciendo sin embargo el tiempo de calentamiento a 2 1/2 horas. En este caso, la selectividad es de 86% en mol y el rendimiento de espacio-tiempo asciende a 1360 g de producto por kg de catalizador y hora. Este resultado indica que con un tiempo de calentamiento más corto se forman menos subproductos, siendo el rendimiento al mismo tiempo más reducido.

10 Ejemplo 3

Para realizar el proceso en continuo se procede en la siguiente forma:

15 Como reactor se emplea un tubo de acero resistente a la presión, esmaltado en el interior que posee una anchura interior de 25 mm y una longitud de 2 m. El reactor está llenado con cuerpos de relleno (bolas huecas) de hastelloy C, una aleación anticorrosiva de metal, y se carga bajo una presión de 30 bares y una temperatura operacional de 170°C con una
20 mezcla de ácido acético, propileno y oxígeno disuelto conjuntamente con el catalizador que se ha disuelto en metanol. Las relaciones cuantitativas son las siguientes: entre 1,5 y 10 l de ácido acético por hora, 200 a 800 ml de propileno por hora y 7 a 3 ml de solución catalítica al 35% por
25 hora.

Los componentes líquidos se mezclan en un dispositivo de
mezclado que trabaja en continuo, introduciéndose primero el
ácido acético por una tobera de acero ajustable de tal forma
que el oxígeno pueda disolverse en cada caso en el ácido
5 hasta saturación. Controlando el nivel del líquido se asegura
que ningún oxígeno gaseoso pueda acompañar el líquido que
sale del dispositivo de mezclado de chorro. La solución homo-
génea conteniendo oxígeno (es decir libre de gas) así obtenida
se mezcla por vía de las bombas de disolución con los demás
10 componentes y se introduce en la forma descrita en el espacio
de reacción. La disposición de los dispositivos permite que se
disuelvan 0,15 ml normales de oxígeno por gramo de ácido
acético y bar a una temperatura de disolución de 40°C; esta
temperatura corresponde al punto de solubilidad determinado
15 mediante ensayos.

A la temperatura operacional se obtienen diferentes cantidades
de propilenglicolacetato dependiendo del tiempo de residencia
y de la composición de mezcla. Por lo general, la conversión
20 de oxígeno es completa.

Con una cantidad de 6 l/h de ácido acético, 30 ml de solución
catalítica y 500 ml de propileno se logra un rendimiento
espacio-tiempo de 400 g en acetatos por litro de espacio
25 de reacción y hora; reduciendo el caudal a un 25% (tiempo de

residencia cuádruple) se obtiene un rendimiento espacio-tiempo de 77 g.

Ejemplo 4

5 El dispositivo descrito en el ejemplo 1 se llena con 600 g de ácido acético, 3,4 g tetrabutirato de titanio, así como 146 ml de propileno (líquido). Se introducen 26 l normales de oxígeno a presión y después de un tiempo de calentamiento de 3 horas se agitan otras 3 horas a 160°C. Se obtienen 26,8 l
10 normales de gases conteniendo un 2% en volumen de oxígeno y 614,8 g de producto bruto líquido (mezcla de reacción). Procediendo en la forma descrita se obtienen 16,1 g de acetales destilables, difícilmente hervibles que constan de un 85,3% de propilenglicoldiacetato, un 12,5% de propilenglicolmonoacetato y un 2,1% de propilenglicol. Se calcula una selectividad
15 de un 67,3% dada una conversión de catalizador de 1570 g/kg.h.

Ejemplo 5

20 (a) Obtención del catalizador

El compuesto $Ti_2O(OAc)_6$ se prepara según la prescripción descrita en J. prakt. Chem. 5, p. 101 y sig. (1958).

La sal de titanio formada se disuelve en tanto metanol que,
25 tomando en consideración el soporte empleado, se obtenga una

concentración en titanio de un 3%.

5 En la solución se introducen 2 l de piezas extruidas de óxido de γ -aluminio que tienen un diámetro de 6 mm, se evapora el metanol y se seca el catalizador en un armario de desecación a 100°C y presión reducida. El contenido en titanio se comprueba mediante un análisis.

(b) Realización del procedimiento

10 El catalizador arriba descrito se coloca en un tubo de acero esmaltado, resistente a la presión que posee un diámetro interior de 50 mm y una longitud de 1,6 m. Los componentes de la mezcla de reacción - ácido acético, oxígeno y propileno - se conducen a una temperatura de 180°C y una presión operativa de 35 bares desde abajo a través del lecho catalítico.

Las proporciones cuantitativas son las siguientes:

20 Se hace pasar una cantidad de ácido acético que varía entre 1,5 y 10 l/h; al mismo tiempo se varía la cantidad de propileno (líquido) entre 200 y 1000 ml/hora. Antes de entrar en el reactor se trata el ácido acético cada vez en un dispositivo de mezclado con oxígeno hasta saturación.

25 A todas las proporciones cuantitativas y concentraciones se logra una conversión satisfactoria. Como ejemplo se

indicarán más abajo las cantidades que se obtienen cuando se transforman 5 l de ácido acético y 500 ml de propeno líquido/nor. La conversión de oxígeno asciende a un 95%. Las indicaciones se refieren a la mezcla de reacción librada de propileno (los valores indicados entre paréntesis se refieren a los productos transformados una vez eliminado el ácido acético, en por ciento en peso)

	metilacetato	0,039 (1,57)
	i-propilacetato	0,050 (2,01)
10	i-propanol	-
	alilacetato	0,022 (0,89)
	alilalcohol	-
	propanodiol-1,2-diacetato	1,616 (65,11)
15	propanodiol-1,2-monoacetato	0,755 (30,42)
	propanodiol-1,2	-

La selectividad se calcula con 85,5 por ciento en mol. La prueba se saca al cabo de un periodo de 26 horas.

20

Ejemplo 6

Se prepara el catalizador en la forma antes descrita, pero en lugar del óxido de aluminio se emplea ahora carbón activo y antes del secado propiamente dicho se destila la mayor cantidad de metanol en un simple dispositivo de destilación. El

25

secado se realiza a presión reducida y una temperatura de entre 60 y 70°C. El catalizador listo presenta un contenido en titanio de un 2,7% después del secado.

5 En el dispositivo descrito en el ejemplo 1 se colocan dos litros del catalizador así obtenido y se hace funcionar la planta a una presión de 30 bares y una temperatura de 180°C que se ajusta mediante calefacción exterior.

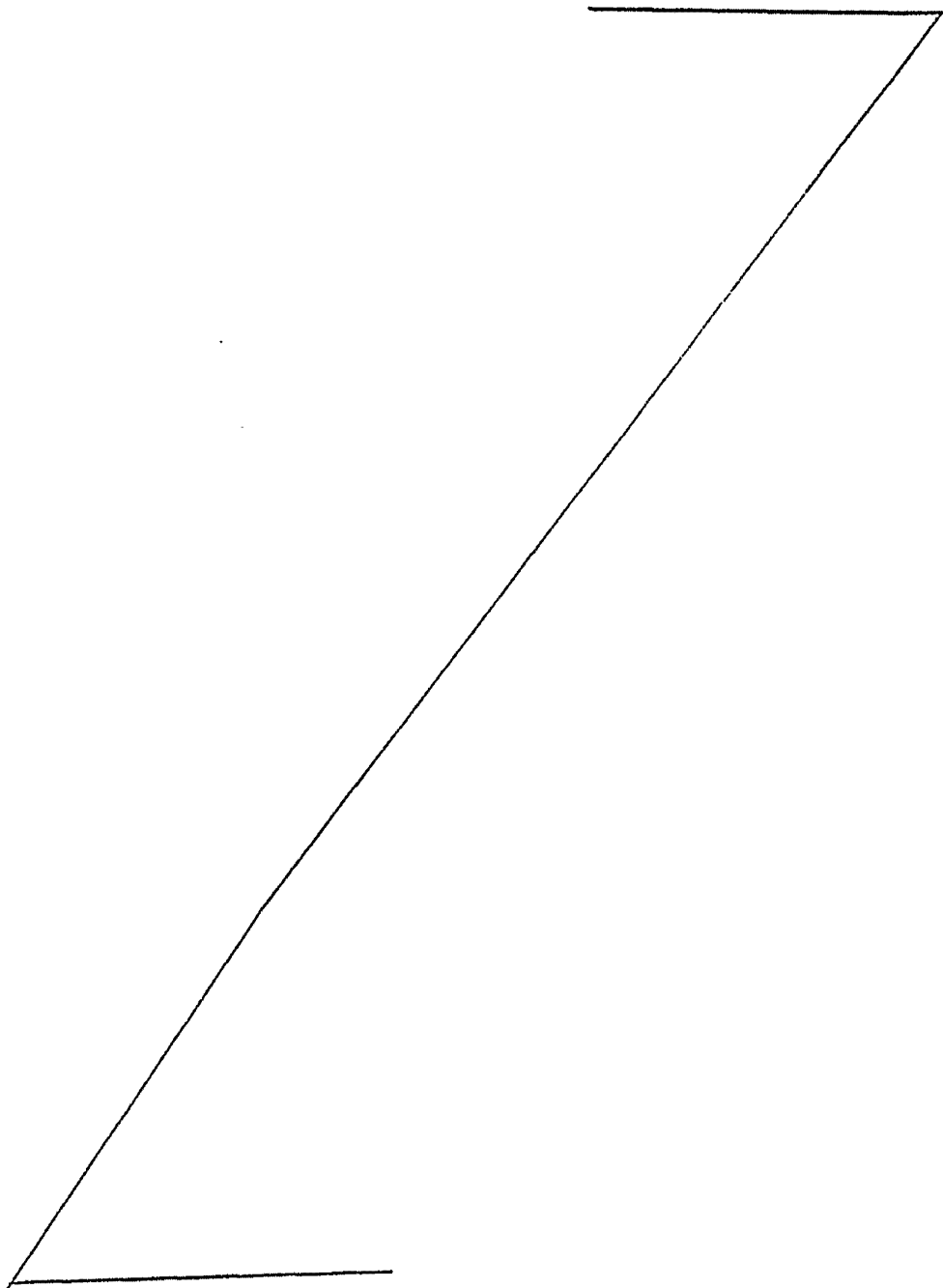
10 Haciendo pasar por hora 4 l de ácido acético saturado con oxígeno y 450 ml de propileno líquido, la mezcla de reacción obtenida tiene la siguiente composición (los valores indicados entre paréntesis se refieren a los productos transformados una vez eliminado el ácido acético, en por ciento en peso)

15	metilacetato	0,029 (3,84)
	i-propilacetato	0,096 (11,2)
	alilacetato	0,027 (3,1)
	propanodiol-1,2-diacetato	0,426 (49,6)
20	propanodiol-1,2-monoacetato	0,281 (32,7)

La selectividad asciende a 76 por ciento en mol.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar

que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una olefina, oxígeno y un ácido carboxílico a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C en presencia de un catalizador, procedente de la reacción espontánea a una temperatura comprendida entre 0 y 200°C de un haluro de titanio (IV) con un alcohol alifático mono o polivalente y/o un ácido carboxílico o su anhídrido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un compuesto de la fórmula $Ti(OR^1)_m(OAc)_n$ en la que R es un radical alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, n y m representan números enteros entre 1 y 3 a significan juntos el número 4, y Ac es un radical acilo de un ácido carboxílico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un compuesto de la fórmula $Ti(OR^1)_n$, siendo R^1 un radical acilo con 1 a 20 átomos de carbono.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un catalizador sólido formado por aplicación del compuesto de titanio sobre un soporte.

5.- Procedimiento para la obtención de ésteres glicólicos tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

-23-

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 29 MAYO 1978

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Gomez Acebo

