



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 245 254**

② Número de solicitud: 200401508

⑤ Int. Cl.:
C07C 68/00 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **11.06.2004**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2005**

Fecha de la concesión: **15.01.2007**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.2007**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT-Edif. I1 y I2
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC)**

⑱ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;
Dómine, Marcelo Eduardo y
Renz, Michael**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados.**

㉓ Resumen:

Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de un diéter, preferente un acetal, con una fuente de oxígeno, en presencia de:

- uno o más agentes iniciadores de radicales,
- uno o más aditivos que generen un medio de reacción básico, y
- de uno o más catalizadores.

ES 2 245 254 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados.

5 **Campo de la técnica**

Catálisis homogénea, Catálisis heterogénea, Petroquímica.

Antecedentes

10 Diferentes tipos de compuestos orgánicos oxigenados, y en particular compuestos orgánicos poli-oxigenados conteniendo de 3 a 12 átomos de carbono, y más específicamente de 3 a 5 átomos de carbono, y 3 o más átomos de oxígeno, son ampliamente utilizados en diferentes tipos de industrias, tales como industrias plásticas, farmacéuticas y también como aditivos para combustibles en la industria del refino.

15 Entre este tipo de compuestos oxigenados se encuentran los carbonatos orgánicos, intermedios de síntesis muy interesantes y versátiles, utilizados en la preparación de lubricantes, disolventes y plastificantes, y sobre todo como monómeros para la obtención de diferentes policarbonatos. Así, por ejemplo, di-fenil carbonatos (DFC) o di-metil carbonatos (DMC) obtenidos por reacción de carbonilación oxidativa utilizando CO y O₂ [J. 1. Kroschwitz *et al.* (eds.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Vol. 19, J. Wiley & Sons, New York, 1996, p. 584] son ampliamente utilizados en la preparación de diferentes policarbonatos. Estos últimos también pueden ser obtenidos por procesos que incluyen el uso de fosgeno (COCl₂), que es un compuesto químico peligroso y nocivo para el medio ambiente [C. D. Chang *et al.*, US-6008399, 1999].

25 Se han propuesto otros métodos alternativos, menos peligrosos y menos contaminantes, para la síntesis de carbonatos, con el fin de sustituir los procesos que utilizan fosgeno como reactivo. Uno de ellos consiste en la reacción catalítica de metanol con CO y O₂, para dar lugar a la formación de di-metilcarbonato, utilizando una sal de Cu como catalizador. En este caso, las bajas selectividades obtenidas y la disolución parcial de la sal metálica en el medio reactivo son los principales inconvenientes [J. E. Hallgren *et al.*, US-4360477, 1982]. En este sentido, Anic S. p. A. [U. Romano *et al.*, US-4318862, 1982; y US-4218391, 1979] ha suavizado el efecto negativo de la sal de Cu no disuelta, trabajando con exceso de metanol en el proceso, aunque esto trae aparejado un menor rendimiento de di-metil carbonato, y la posterior y complicada separación de éste y el agua generada en el proceso.

35 Otros métodos de obtención de carbonatos utilizan complejos de metales de transición en fase homogénea [Z. Kricsfalussy *et al.*, EP-659731, 1995]. Así, se ha propuesto el uso de estos catalizadores Me-complejos, que contienen metales de transición capaces de cambiar su estado de oxidación mediante reacciones de oxi-reducción a lo largo del proceso, con un alcohol alifático, CO y O₂ para obtener el correspondiente carbonato orgánico [Gaenzler, W., US-3952045, 1975]. En todos estos casos, a las dificultades propias de la elaboración y manipulación de los catalizadores se suman la imposibilidad de recuperación del mismo del medio reactivo para su posterior re-uso y la inviabilidad económica de este tipo de procesos.

45 Por otro lado, existen diversos tipos de procesos accesibles para producir carbonatos orgánicos, como por ejemplo: la reacción de urea o uretanos con alcoholes y un catalizador, la reacción de haluros o sulfatos de alquilo con carbonatos alcalinos, la reacción de CO con alquil-nitritos y un catalizador, la reacción de olefinas con ozono, aunque todos ellos tienen escasa importancia a nivel industrial.

50 En 1999, C. D. Chang *et al.* [US-6008399] reivindicaron el uso de un acetal orgánico (di-metoxi-metano, DMM), una fuente de oxígeno y un catalizador basado en un complejo de Ru para la obtención de un carbonato orgánico (di-metil carbonato, DMC). En este caso, a la necesaria preparación *in situ* de una solución del catalizador, se añaden los bajos rendimientos a carbonato deseado obtenidos.

55 También se pueden obtener carbonatos orgánicos, en este caso cíclicos, a partir de la reacción de un epóxido orgánico con CO₂, mediante un proceso de cicloadición catalizada por ácidos [H. Matsuda *et al.*, Chem. Lett., 1979, 573; R. Nomura *et al.*, J. Org. Chem., 1980, 3735]. Para este tipo de reacciones se utilizan como catalizadores complejos de metales de transición del tipo alquil-Zn o -Al, di-alquil-metoxi estannatos, haluros orgánicos de antimonio, los cuales son tóxicos, y sensibles al agua y al aire, con los consiguientes problemas operacionales, además de necesitar elevadas presiones y temperaturas de reacción para alcanzar niveles de conversión y selectividad aceptables.

60 Se han publicado otros tipos de catalizadores para este proceso, tales como: sales de metales alcalinos [K. Nihara *et al.*, J. Org. Chem., 58, 1993, 6198], óxidos mixtos de Al y Mg [K. Yamaguchi, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 121, 1999, 4526], complejos metálicos con bases de Schiff como ligandos [X.-B. Lu *et al.*, Appl. Catal. A: Gen., 234, 2002, 25], metal-porfirinas [W. J. Krupers *et al.*, J. Org. Chem., 60, 1995, 725] ftalocianinas [X.-B. Lu *et al.*, J. Mol. Catal., 186, 2002, 33], siendo en estos casos el costo de los catalizadores y las dificultades de su separación del medio de reacción complicaciones adicionales. Una solución a esta problemática consiste en la heterogeinización de éstos catalizadores metálicos, mediante el encapsulamiento de ftalocianinas metálicas en matrices zeolíticas, tal como la zeolita Y [R. Srivastava *et al.*, Catal. Lett., 89, 2003, 81]. También se han ensayado otros tipos de catalizadores heterogéneos, tales como TS-1 y Ti-MCM-41 [R. Srivastava *et al.*, Catal. Lett., 91, 2003, 81], para a partir del epóxido de la olefina

ES 2 245 254 B1

generar el correspondiente diol, que en una etapa posterior reacciona con CO₂ para dar el correspondiente carbonato orgánico cíclico, con muy buenas selectividades, aunque con muy bajas conversiones.

Además, en los últimos años ha crecido el interés por el uso de compuestos poli-oxigenados como aditivos en fracciones de combustibles líquidos, con la finalidad de aumentar el proceso de quemado de los mencionados combustibles en los motores, y sobre todo incrementar la combustión de los mismos en fase vapor, para de esta manera mejorar el rendimiento del combustible y al mismo tiempo reducir la contaminación atmosférica disminuyendo la producción de los gases nocivos (CO_x, NO_x) provenientes de la combustión parcial de los hidrocarburos presentes en los combustibles [W. C Orr, WO-9966009, 1999]. Estos compuestos denominados genéricamente ECS (“enhanced combustion structure”) [WO-9966009] se añaden en proporciones que van del 0.01 al 5% en peso en las gasolinas, siendo fundamental en ellos el contenido de oxígeno de los mismos, que representa al menos entre un 10 y un 40% en peso de la estructura. Ejemplos de este tipo de compuestos son diferentes carbonatos orgánicos, y otros compuestos poli-oxigenados como: éteres, di-éteres, ésteres, di-ésteres, hidroxí-éteres, hidroxí-ésteres, glicoles, alcoholes, aldehídos, cetonas, carboxi-alcoholes, alcoxi-aldehídos, alcoxi-cetonas, entre muchos otros.

De todo lo expuesto con anterioridad, parece evidente la necesidad de desarrollar procesos catalíticos alternativos para la producción de compuestos orgánicos poli-oxigenados, tales como carbonatos orgánicos entre otros, que eviten la utilización de reactivos peligrosos y contaminantes para el medio ambiente, pero que a la vez sean económica e industrialmente rentables y viables.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de un diéter con una fuente de oxígeno como oxidante, en presencia de:

- uno o mas agentes iniciadores de radicales,
- uno o más aditivos que generen un medio de reacción básico, y
- de uno o más catalizadores.

Según una realización de la presente invención, los compuestos poli-oxigenados Son preferentemente carbonatos orgánicos, alcoxi-éteres, alcoxi-di-éteres, alcoxi-ésteres o alcoxi-di-ésteres. Ejemplos de diéteres son por ejemplo 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, 1,4-dioxolano, trioxano, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

Según una realización particular de la invención los compuestos orgánicos poli-oxigenados, del tipo carbonatos orgánicos, pueden responder a la fórmula general:



en la que R₁ y R₂ son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido. Ejemplos de ellos son compuestos como: di-metil carbonato, di-etil carbonato, di-n-propil carbonato, di-iso-propil carbonato, di-n-butil carbonato, di-iso-butil carbonato, di-sec-butil carbonato, di-2-etil-hexil carbonato, di-ciclohexil carbonato y di-fenil carbonato.

Según una realización particular adicional de la presente invención, los compuestos orgánicos poli-oxigenados poseen la fórmula:



en la que R₁ y R₂ son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Por el procedimiento descrito en la presente invención se pueden obtener también compuestos orgánicos poli-oxigenados que poseen la fórmula general:



en la que R₁ y R₂ son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

ES 2 245 254 B1

En todos los casos antes mencionados, los compuestos orgánicos poli-oxigenados obtenidos a partir de la oxidación de un acetal orgánico se caracterizan porque poseen un porcentaje en peso de oxígeno en la estructura preferentemente de entre el 20 y el 70% en peso, y preferiblemente entre el 30 y 60%. Preferentemente, la relación en peso C/O en la estructura inferior a 2.

Según el procedimiento de la presente invención un ejemplo de diéter es 1,4-dioxano, 1,4-dioxolano o un acetal. El diéter es preferentemente un acetal. Dicho acetal orgánico está seleccionado preferentemente entre uno o más acetales alifáticos lineales, acetales alifáticos ramificados, acetales cíclicos, acetales aromáticos y combinaciones de los mismos.

El acetal orgánico de partida utilizado en el procedimiento de la presente invención puede ser seleccionado entre compuestos que responden a la fórmula



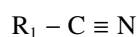
en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Preferiblemente, el acetal orgánico puede ser seleccionado entre di-metoxi-metano, di-etoxi-metano, di-n-propoxi-metano, di-iso-propoxi-metano, di-n-butoxi-metano, di-iso-butoxi-metano, di-sec-butoxi-metano, di-2-etil-hexoxi-metano, di-ciclohexoxi-metano, acetal derivado de di-fenil metano, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes. Así mismo, el acetal orgánico puede ser seleccionado entre 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, trioxano, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

La reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de un agente activador o iniciador de radicales libres, cuya función es acelerar el comienzo del proceso reactivo, favoreciendo la formación de los primeros radicales libres en el medio reactivo para iniciar la cadena radicalaria.

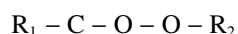
Como agentes iniciadores de radicales libres pueden utilizarse nitrilos orgánicos, peróxidos orgánicos, peróxidos inorgánicos, hidroperóxidos orgánicos, e hidroperóxidos inorgánicos, sin ser estos ejemplos limitantes.

Preferiblemente, y en el caso del uso de compuestos que posean grupos funcionales del tipo nitrilo, los compuestos utilizados responden a la fórmula general:



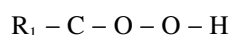
en la que R_1 está seleccionado entre un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-cíclico de 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo arilo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo bis-alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo bis-aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido. Más preferiblemente, los nitrilos orgánicos utilizados pueden ser: aceto-nitrilo, butiro-nitrilo, iso-butiro-nitrilo, fenil-nitrilo, azo-butiro-nitrilo, azo-iso-butiro-nitrilo, azo-bis-iso-butiro-nitrilo, azo-fenil-nitrilo, azo-bis-fenil-nitrilo, sin ser estos ejemplos limitantes.

En el caso de utilizar compuestos del tipo peróxidos como iniciadores, se prefieren los peróxidos orgánicos del tipo di-peróxidos, alquílicos o aromáticos, tales como peróxido de di-benzoílo, peróxido de di-fenilo, peróxido de di-tert-butilo, di-peroxo compuestos que responden a la fórmula general:



en la que R_1 y R_2 pueden ser sustituyentes iguales o distintos entre sí, pudiendo ser los mencionados sustituyentes del tipo: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquil-cíclicos con 4 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituidos o no sustituidos.

En el caso de utilizar compuestos del tipo hidroperóxidos, se prefieren los hidroperóxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de cumeno (CHP), hidroperóxido de etil-benceno (EBHP), hidroperóxido de tert-butilo (TBHP), y en general aquellos del tipo hidroperóxido que responden a la fórmula general:



en la que R_1 represente un sustituyente seleccionado entre: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

ES 2 245 254 B1

En el procedimiento de oxidación selectiva de diéters, y especialmente acetales, orgánicos descrito en la presente invención, el medio básico (pH entre 9 y 12) puede lograrse mediante la adición de un aditivo que puede ser una o más sales básicas que comprenden iones alcalinos, alcalinotérreos, iones de metales de transición, o mezclas de ellos. Dicha sal o compuesto tampón controlante del pH, puede estar constituida por un anión orgánico o inorgánico, y un catión metálico del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos (grupos Ia y IIa de la tabla periódica), de transición (por ejemplo de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica), y combinaciones de los mismos.

En el caso de las sales compuestas por aniones orgánicos, éstos pueden ser seleccionados preferentemente entre formiatos, acetatos, butiratos, adipatos, oxalatos, ftalatos, tere-ftalatos, carbonatos y combinaciones de los mismos, entre muchos otros.

En el caso de sales compuestas por aniones inorgánicos, éstos pueden ser, por ejemplo, del tipo carbonatos, fosfatos, sulfatos, nitratos, cloratos, bromatos, fosfonatos, sulfonatos, fosfitos, sulfitos, nitritos, cloritos, bromitos y combinaciones de los mismos.

Según el procedimiento de la presente invención la fuente de oxígeno puede estar seleccionada entre oxígeno molecular en forma pura, aire, aire enriquecido con oxígeno, una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y combinaciones de los mismos. Dicha mezcla gaseosa puede comprender dos o más gases.

Así por ejemplo, se puede utilizar aire como fuente de oxígeno, ozono enriquecido con oxígeno, N₂ enriquecido con oxígeno, Ar enriquecido con oxígeno, o mezclas de ellos, sin ser estos ejemplos limitantes. La cantidad de oxígeno y la fuente seleccionada dependerán del tipo de reactor y de las condiciones de reacción específicas del proceso. Preferiblemente, la cantidad de oxígeno presente en el medio reactivo será cercana a la estequiométrica o menor (siempre en relación a la cantidad inicial de diéter, particularmente acetal orgánico, utilizada), y dependiendo de la temperatura y presión en el reactor, con el fin de minimizar las reacciones secundarias no deseadas.

Como catalizador para el proceso de oxidación descrito en la presente invención pueden utilizarse sales de metales de transición. Dichas sales son sales que funcionen en fase homogénea o semi-homogénea (disueltos parcialmente en la mezcla reactiva). Entre ellas se incluyen sales de metales de transición de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica. Preferiblemente, los catalizadores metálicos consisten en sales de Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Ce y combinaciones de los mismos. El contraión de estas sales puede estar seleccionado entre aniones inorgánicos del tipo: haluros, nitritos, nitratos, sulfitos, sulfatos, sulfonatos, fosfitos, fosfatos, fosfonatos, y también aniones orgánicos, tales como formiatos, acetatos, carbonatos, oxalatos, butiratos, adipatos, ftalatos, terftalatos, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

En una realización particular del procedimiento de la presente invención el catalizador de oxidación de acetales orgánicos puede ser un complejo metálico que comprende uno o más ligandos orgánicos coordinados a al menos un metal de transición. Dicho metal de transición puede ser uno o más de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica. Por ejemplo, dicho metal puede ser Cu, Co, Mn, Ni, Fe, Ce y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, los ligandos orgánicos pueden seleccionarse entre aminas, alquil-aminas, di-alquil-aminas, tri-alquil-aminas, aril-aminas, di-aril-aminas, tri-aril-aminas, di-aminas, piridinas, piridinas sustituidas, pirrolidinas, pirrolidinas sustituidas, bi-piridinas, iminas, pirroles, pirroles sustituidos, imidazoles, imidazoles sustituidos, porfirinas, ftalocianinas, y combinaciones de los mismos, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

En otro caso particular del procedimiento de oxidación de diéters, y más particularmente, acetales orgánicos descrito en la presente invención, el catalizador metálico puede consistir en un compuesto seleccionado entre una sal y un complejo de metal de transición, estando dicha sal o complejo soportado, o incluido, en la estructura de un sólido o matriz inorgánica, tales como sólidos amorfos, o del tipo tamices moleculares microporosos, tamices moleculares mesoporosos y combinaciones de los mismos.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas amorfas utilizadas se pueden mencionar: sílice, alúmina, ceria, sílice-alúmina, sílice-ceria, y en general óxidos mixtos de metales y/o metales de transición tales como Cu, Zn, Ti, Ce, Mn, V, Ni, Fe, Sn, Mo, entre otros.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas microporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos microporosos incluidas zeolitas pura sílice, aluminio-silicatos microporosos incluidas Al-zeolitas, metalo-silicatos microporosos incluidas Me-zeolitas, aluminio-fosfatos microporosos (AlPO's, APO's, etc.), aluminio-fosfatos microporosos conteniendo metales (Me-APO's), silico-alumino-fosfatos microporosos (SAPO's, TAPSO's, etc.), y combinaciones de los mismos. También se pueden utilizar como matrices inorgánicas microporosas materiales laminares como las arcillas y arcillas pilareadas, del tipo bentonita, montmorillonita, entre otros, y combinaciones de los mismos.

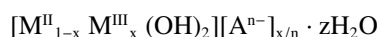
Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas mesoporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos, aluminio-silicatos, y en general metalo-silicatos mesoporosos tales con estructura hexagonal o cúbica, tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS, MSA, entre otros. También se pueden utilizar como matrices sólidas mesoporosas materiales mesoporosos obtenidos por deslaminación de precursores zeolíticos laminares, tales como ITQ-2, ITQ-6, entre otros, y combinaciones de los mismos.

ES 2 245 254 B1

En el catalizador soportado, dicho metal de transición puede ser un metal de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica, tales como Cu, Co, Mn, Ni, Fe, Ce y combinaciones de los mismos.

El catalizador metálico antes mencionado puede encontrarse intercambiado de forma iónica o coordinado a una matriz polimérica, del tipo resina de intercambio iónico, tales como amberlita, dawex, sin ser estos ejemplos limitantes. También el catalizador metálico antes mencionado se puede encontrar ligado coordinativamente a una matriz polimérica del tipo poli-alcoholes, tales como poli-ol, poli-etilenglicol, poli-etilenglicol adipato; poli-amidas, tales como poli-propilenamida, poli-acrilamida, poli-(dímero ácido-co-alquil-poli-amina); poli-aminas, tales como poli-alilamina, poli-ciclohexil-di-amina, poli-2-vinil-piridina, poli-4-vinil-piridina, poli-2-vinil-pirrolidina, poli-4-vinil-pirrolidina, poli-fenilamina; poli-lactamas, tales como poli-caprolactama (nylon-6, 6/6, 6/9, 6/10, 6/12); poli-sulfonas, tales como poli-1-dodeceno-sulfona, poli-fenilsulfona; sin ser estos ejemplos limitantes.

En una realización particular del procedimiento de la presente invención el catalizador de oxidación de diéteres, especialmente acetales orgánicos, puede ser un sólido conformado por óxidos de metales alcalino-térreos (MgO, CaO, BaO) preferentemente MgO, junto con óxidos de otros tipos de metales, y en general óxidos mixtos derivados de arcillas aniónicas, como por ejemplo hidróxidos dobles laminares del tipo hidrotalcita (Mg/Al), de fórmula general:



en la que:

A^{n-} es uno o más aniones de compensación de carga, el cual se descompone alrededor de 300-500°C,

n es la carga negativa del anión de compensación de carga, pudiendo variar n entre 1 y 3,

M^{II} es uno o más metales divalentes, por ejemplo, Mn^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ce^{+2} , entre otros,

M^{III} es un metal trivalente, del tipo Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , entre otros,

z puede variar entre 1 y 10,

El anión de compensación de carga se descompone alrededor de 300-500°C en un gas volátil,

La calcinación de estas arcillas a temperaturas en un rango de entre 300 y 700°C conduce a un óxido mixto de M^{+2} y M^{+3} .

El anión de compensación de carga puede estar seleccionado entre uno o más aniones mono-, di-, tri-valentes y combinaciones de los mismos.

La preparación de las hidrotalcitas conteniendo diferentes metales de transición, además de Mg y Al, se lleva a cabo partiendo de geles obtenidos a partir de disoluciones de $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $M^{II}(NO_3)_2$, donde M puede ser Cu, Co, Ce, Ni, Zn, Fe, entre otros, junto con Na_2CO_3 y NaOH, en concentraciones perfectamente conocidas y determinadas según Corma y col., J. Catal, 148, 1994, 205; y J. Catal., 221, 2004, 62.

El procedimiento para la oxidación selectiva de diéteres, especialmente de acetales orgánicos, está caracterizado porque la reacción de oxidación se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebullente.

En una realización de la presente invención el procedimiento de oxidación selectiva de diéteres, especialmente acetales orgánicos, se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene un diéter, especialmente un acetal orgánico seleccionado, una fuente de oxígeno (preferiblemente, O_2 o aire), un agente activador, una sal del metal alcalino, alcalino térreo o de metal de transición, para dar la basicidad al medio, con un catalizador metálico homogéneo, semi-homogéneo, o un material sólido conteniendo especies metálicas, o una mezcla de ellos, en un intervalo de presiones que puede oscilar desde la presión atmosférica hasta los 100 bares a una temperatura comprendida entre 10 y 250°C, durante tiempos de reacción que pueden variar entre 2 minutos y 72 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas.

En el procedimiento según la presente invención la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico, al catalizador se encuentra comprendida preferentemente entre 1 y 1000, preferentemente entre 10 y 500.

La relación en peso entre el diéter, preferentemente acetal orgánico, y el agente oxidante puede estar comprendida preferentemente, entre 3 y 600, mientras que la relación en peso diéter, preferentemente, acetal orgánico, a agente iniciador está comprendida preferentemente entre 1 y 500, y la relación en peso diéter, preferentemente acetal orgánico, a aditivo para generar el medio básico está comprendida preferentemente entre 1 y 500.

En el caso de que la oxidación se lleve a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico a catalizador está comprendida preferentemente entre 5 y 1000, más preferentemente entre

ES 2 245 254 B1

20 y 500. En el caso de un reactor discontinuo la relación en peso entre el diéter, preferentemente acetal orgánico, y el agente oxidante comprendida entre 3 y 600. La temperatura del procedimiento en un reactor discontinuo está comprendida preferentemente entre 10 y 250°C, más preferentemente entre 40 y 150°C. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 72 horas. Cuando la reacción se realiza en un reactor discontinuo, el intervalo de pH está comprendido preferentemente entre 7 y 12. La reacción de oxidación cuando se lleva a cabo en un reactor discontinuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 100 bares.

Cuando la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico, y el agente iniciador está preferentemente comprendida entre 1 y 500.

En el caso de que la reacción de oxidación se lleve a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico, y la sal básica está comprendida preferentemente entre 1 y 500.

Según el procedimiento de la presente invención el agua generada durante la reacción de oxidación se separa mediante una etapa seleccionada entre filtrar con membranas, adición de adsorbentes específicos, y adición de compuestos capaces de reaccionar con el agua generada durante el transcurso de la reacción.

La presente invención describe un procedimiento para la preparación de compuestos poli-oxigenados, entre ellos carbonatos orgánicos, tales como di-alquil carbonatos di-aril carbonatos, carbonatos cíclicos, entre otros, y en general compuestos orgánicos poli-oxigenados que poseen en su estructura entre 3 y 24 átomos de carbono, y más específicamente entre 3 y 12 átomos de carbono, con al menos 3 o más átomos de oxígeno.

Mediante el procedimiento de la presente invención se pueden obtener excelentes niveles de conversión y selectividad hacia la obtención de carbonatos orgánicos y distintos tipos de compuestos orgánicos poli-oxigenados derivados de acetales del formaldehído, tanto alifáticos como cíclicos, a través de la oxidación selectiva de acetales orgánicos con O₂ o aire, o mezclas de gases enriquecidos en oxígeno, utilizando un agente activador (iniciador de radicales), un compuesto que genere un medio de reacción básico y en presencia de un catalizador metálico, en condiciones de reacción (temperatura y presión) suaves o moderadas.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los catalizadores metálicos y la aplicación de los mismos a la reacción de oxidación selectiva de acetales orgánicos con O₂ o aire, para la obtención de diversos productos orgánicos poli-oxigenados, entre ellos carbonatos orgánicos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un material del tipo Hidrotalcita conteniendo Cu en su composición. Cu-Hidrotalcita [Cu-HT]

El material denominado Cu-Hidrotalcita [Cu-HT] (Cu/Mg/Al) se prepara por un método de co-precipitación standard utilizando dos disoluciones. La primera contiene Mg(NO₃)₂ 6H₂O, Al(NO₃)₃ 9H₂O, y Cu(NO₃)₂ 5H₂O, con una relación molar (Al + Mg + Cu) de 1.5. La segunda solución contiene NaOH y Na₂CO₃ en concentraciones adecuadas para obtener la precipitación total de aluminio, magnesio y cobre en la primera disolución y para fijar el pH a un valor de 13. Ambas soluciones se adicionan lentamente (velocidad de adición = 30 ml/hora) a un mismo recipiente y mientras se mantiene agitación vigorosa durante 4 horas. El gel así obtenido se dispone en un autoclave bajo presión autogenerada a 60°C durante 14 horas. Posteriormente, el sólido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta que el pH llega a 7 y el carbonato no es detectado en el filtrado. La hidrotalcita así obtenida se calcina a 550°C en atmósfera de aire durante 9 horas obteniéndose un óxido mixto de Cu/Mg/Al. La cantidad final de Cu, y la relación Mg/Al en el sólido se determinan mediante medidas de absorción atómica. El porcentaje en peso de Cu obtenido para el material Cu-Hidrotalcita de este ejemplo es de 1.5.

Ejemplo 2

Preparación de un material del tipo Hidrotalcita conteniendo Co en su composición. Co-Hidrotalcita [Co-HT]

El material denominado Co-Hidrotalcita [Co-HT] (Co/Mg/Al) se prepara por un método de co-precipitación standard utilizando dos disoluciones. La primera contiene Mg(NO₃)₂ 6H₂O, Al(NO₃)₃ 9H₂O, y Co(NO₃)₂ 4H₂O, con una relación molar (Al + Mg + Co) de 1.5. La segunda solución contiene NaOH y Na₂CO₃ en concentraciones adecuadas para obtener la precipitación total de aluminio, magnesio y cobalto en la primera disolución y para fijar el pH a un valor de 13. Ambas soluciones se adicionan lentamente (velocidad de adición = 30 ml/hora) a un mismo recipiente y mientras se mantiene agitación vigorosa durante 4 horas. El gel así obtenido se dispone en un autoclave bajo presión autogenerada a 60°C durante 14 horas. Posteriormente, el sólido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta que el pH llega a 7 y el carbonato no es detectado en el filtrado. La hidrotalcita así obtenida se calcina a 550°C en atmósfera de aire durante 9 horas obteniéndose un óxido mixto de Co/Mg/Al. La cantidad final de Co, y la relación Mg/Al en el sólido se determinan mediante medidas de absorción atómica. El porcentaje en peso de Co obtenido para el material Co-Hidrotalcita de este ejemplo es cercana a 1.5.

ES 2 245 254 B1

Ejemplo 3

Preparación de un material del tipo Hidrotalcita conteniendo Cu y Ce en su composición. Cu-Ce-Hidrotalcita [Cu-Ce-HT]

5 El material denominado Cu-Ce-Hidrotalcita (Cu/Ce/Mg/Al) se prepara por un método de co-precipitación standard utilizando dos disoluciones. La primera contiene $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, y $Ce(NO_3)_2$ con una relación molar (Al + Mg + Cu + Ce) de 3.5. La segunda solución contiene NaOH y Na_2CO_3 en concentraciones adecuadas para obtener la precipitación total de aluminio, magnesio, cobre y cerio en la primera disolución y para fijar el pH a un valor de 13. Ambas soluciones se adicionan lentamente (velocidad de adición = 30 ml/hora) a un mismo recipiente y mientras se mantiene agitación vigorosa durante 4 horas. El gel así obtenido se dispone en un autoclave bajo presión autogenerada a 60°C durante 14 horas. Posteriormente, el sólido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta que el pH llega a 7 y el carbonato no es detectado en el filtrado. La hidrotalcita así obtenida se calcina a 550°C en atmósfera de aire durante 9 horas obteniéndose un óxido mixto de Cu/Ce/Mg/Al. La cantidad final de Cu y de Ce, y la relación Mg/Al en el sólido se determinan mediante medidas de absorción atómica. El porcentaje en peso de Cu obtenido para el material Cu-Ce-Hidrotalcita de este ejemplo es de 1.5.

Ejemplo 4

20 *Preparación de un material polimérico del tipo polietilenglicol (PEG) conteniendo Cu en su composición. Cu-PEG*

A una disolución de 0.25 g (2 mmol) de $(CH_3COO)_2Cu$ en di-metil-formamida (DMF) se agregan 5 g de polietilenglicol. La mezcla se agita vigorosamente a 80°C durante 24 horas. Después de enfriar, la resina de color marrón pálido resultante se recupera por filtración, se lava con DMF, agua, etanol y diclorometano, y se seca a vacío y temperatura ambiente durante varias horas. El contenido de metal en el material polimérico se determina por absorción atómica, y es de aproximadamente 1.2% en peso.

Ejemplo 5

30 *Preparación de un material polimérico del tipo poli-4-vinil-piridina (PVP) conteniendo Cu en su composición. Cu-PVP*

A una disolución de 0.25 g (2 mmol) de $(CH_3COO)_2Cu$ en di-metil-formamida (DMF) se agregan 5 g de poli-4-vinil-piridina. La mezcla se agita vigorosamente a 80°C durante 24 horas. Después de enfriar, la resina de color marrón pálido resultante se recupera por filtración, se lava con DMF, agua, etanol y diclorometano, y se seca a vacío y temperatura ambiente durante varias horas. El contenido de metal en el material polimérico se determina por absorción atómica, y es de aproximadamente 1.3% en peso.

Ejemplo 6

40 *En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de di-etoxi-metano con sales de Cu (II), $CuCl_2$ y $(CH_3COO)_2Cu$*

100 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo, $CuCl_2$ o $(CH_3COO)_2Cu$, se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética y 3500 mg de di-etoxi-metano. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
$CuCl_2$	6.2	15.4	5.0	4.0	75.6
$(CH_3COO)_2Cu$	2.8	24.4	0.0	2.4	73.2

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- $CH_3-CO-O-CH_2-O-CH_2-CH_3$.- d- $CH_3-CO-O-CH_2-O-CO-CH_3$.-

ES 2 245 254 B1

Ejemplo 7

En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de di-etoxi-metano con sales de Co (II), CoCl_2 y $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$

100 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo, CoCl_2 o $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$, se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética y 3500 mg de di-etoxi-metano. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C . La mezcla de reacción se agita y se toma muestras distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CoCl_2	3.6	30.8	2.6	2.0	64.8
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$	7.4	40.3	19.8	10.4	29.5

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-
 b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$.-

Ejemplo 8

En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación con Cu(II)Cl_2 con AIBN (2,2'-azo-bis-isobutironitrilo) como agente activador, y con AIBN en medio básico

100 mg de CuCl_2 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), y en un caso particular 150 mg de acetato de sodio (CH_3COONa) para dar un medio básico ($\text{pH} > 9$). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C . La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CuCl_2 + AIBN	22.2	6.4	10.8	54.8	28.0
CuCl_2 + AIBN (Medio Básico)	45.7	18.6	44.8	29.3	7.3

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-
 b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$.-

ES 2 245 254 B1

Ejemplo 9

En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de di-etoxi-metano, con Cu(II)Cl₂ con TBHP (hidroperóxido de tert-butilo) como agente activador, y con TBHP en medio básico

100 mg de CuCl₂ se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2), y en un caso particular 150 mg de acetato de sodio (CH₃COONa) para dar un medio básico (pH>9). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toma muestras distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CuCl ₂ + TBHP	29.4	10.7	41.2	44.8	3.3
CuCl ₂ + TBHP (Medio Básico)	50.1	14.0	40.5	38.5	7.0

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-

b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- CH₃-CO-O-CH₂-O-CH₂-CH₃.- d- CH₃-CO-O-CH₂-O-CO-CH₃.-

Ejemplo 10

En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano, de materiales como los descritos en los Ejemplos 1, 2 y 3

100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 a 3 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética y 3500 mg de di-etoxi-metano. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

ES 2 245 254 B1

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
Cu-HT (Ej. 1)	5.2	27.0	24.8	43.0	5.2
Co-HT (Ej. 2)	4.5	37.6	34.6	19.5	8.3
Cu-Ce-HT (Ej. 3)	2.1	32.7	26.5	29.6	11.2

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-

b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$.-

Ejemplo 11

En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano, de materiales como los descritos en los Ejemplos 1 y 2 (con agente activador)

100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 2 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de agente activador. Este último puede ser azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN), o bien, hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
Cu-HT + AIBN	13.0	27.0	24.8	43.0	5.2
Cu-HT + TBHP	20.1	12.3	32.9	41.5	5.4
Co-HT + AIBN	13.9	20.9	37.1	35.2	6.8
Co-HT + TBHP	20.0	10.2	32.0	48.6	9.2

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-

b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$.-

ES 2 245 254 B1

Ejemplo 12

En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano de materiales como los descritos en los Ejemplos 1 y 2 (con agente activador y en medio básico)

100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 2 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de agente activador. Este último puede ser azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN), o bien, hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2). Además se añaden 150 mg de acetato de sodio (CH₃COONa) para dar un medio básico (pH>9). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas - En medio básico

Catalizador	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis	Carbonato	Mono-oxidado	Di-oxidado
Cu-HT + AIBN	34.6	7.2	41.0	40.0	11.8
Cu-HT + TBHP	37.5	9.5	43.3	42.2	5.0

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-
 b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- CH₃ -CO-O-CH₂ -O-CH₂ -CH₃ .- d- CH₃ -CO-O-CH₂ -O-CO-CH₃ .-

Ejemplo 13

En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano, de materiales como los descritos en los Ejemplos 4 y 5 (con agente activador y en medio básico)

100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 4 y 5 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2) como agente activador, además de 150 mg de acetato de sodio (CH₃COONa) para dar un medio básico (pH>9). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales del reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d

ES 2 245 254 B1

(Continuación)

5	Cu-PEG (Ej. 4)	1.7	29.1	8.2	52.2	10.5
10	Cu-PVP (Ej. 5)	4.9	57.3	12.9	10.9	18.9

15 a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-
b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-}$
 CO-CH_3 .-

Ejemplo 14

20 *En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-metoxi-metano, de los catalizadores Cu(II)-Cl₂ y Cu-Hidrotalcita (con agente activador y en medio básico)*

25 100 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo (CuCl₂ o Cu-Hidrotalcita [Cu-HT]) se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2) como agente activador, además de 150 mg de acetato de sodio (CH₃COONa) para dar un medio básico (ph>9). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizado r	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CuCl ₂	5.2	11.5	37.4	30.0	21.1
Cu-HT	4.0	24.9	31.3	21.9	21.9

50 a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- $\text{O=CH-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d- $\text{O=CH-O-CH}_2\text{-O-}$
 HC=O .-

55 Ejemplo 15

60 *En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de 1,3-dioxolano, de los catalizadores Co(II)-(OOCH₃)₂, Co-Hidrotalcita y Cu-Ce-Hidrotalcita (con agente activador)*

65 150 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo (Co[OOCH₃]₂, Co-Hidrotalcita [Co-HT] o Cu-Ce-Hidrotalcita [Cu-Ce-HT]) se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, además de 3500 mg de 1,3-dioxolano y 40 mg de peróxido de dibenzofilo (DBP) como agente activador. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 12 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de

ES 2 245 254 B1

reactivo/moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i/moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 5 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
Co(OOCH₃)₂	53.3	32.0	11.0	44.0	13.0
Co-HT	15.6	11.0	24.0	62.0	3.0
Co-HT^e	39.7	10.0	24.0	65.0	1.0
Cu-Ce-HT	28.2	18.0	26.0	53.0	3.0

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.-
 b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- O=CH-O-CH₂-CH₂-OH.- d- O=CH-O-CH₂-HC=O.- e- A 60°C y 18 bares de presión.-

ES 2 245 254 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados, **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de un diéter con una fuente de oxígeno, en presencia de:

- uno o más agentes iniciadores de radicales,
- uno o más aditivos que generen un medio de reacción básico, y
- de uno o más catalizadores.

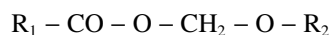
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compuestos poli-oxigenados están seleccionados entre carbonatos orgánicos, alcoxi-éteres, alcoxi-di-éteres, alcoxi-ésteres y alcoxi-di-ésteres.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque los compuestos orgánicos poli-oxigenados son carbonatos orgánicos que poseen la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compuestos poli-oxigenados poseen la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compuestos orgánicos poli-oxigenados poseen la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compuestos poli-oxigenados obtenidos poseen un porcentaje de oxígeno de entre el 20 y el 70% en peso.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compuestos poli-oxigenados obtenidos poseen un porcentaje de oxígeno de entre el 30 y el 60% en peso.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diéter es uno más acetales orgánicos.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el acetal orgánico está seleccionado entre uno o más acetales alifáticos lineales, acetales alifáticos ramificados, acetales cíclicos, acetales aromáticos y combinaciones de los mismos.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el acetal orgánico posee la fórmula:

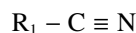


en la que, R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituidos o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente iniciador de la reacción radicalaria está seleccionado entre nitrilo orgánico, un peróxido orgánico, un hidroperóxido orgánico, un hidroperóxido inorgánico y un peróxido inorgánico.

ES 2 245 254 B1

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el agente iniciador de la reacción radicalaria es un compuesto orgánico que posee al menos un grupo nitrilo en su composición y posee la fórmula



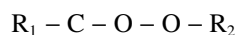
5

en la que R_1 está seleccionado entre un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-cíclico de 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo arilo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo bis-alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo aril-azode 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo bis-aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

10

13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el agente iniciador de la reacción radicalaria es un peróxido orgánico que posee la fórmula:

15

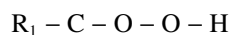


en la que R_1 y R_2 pueden ser sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados entre: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

20

14. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el agente iniciador de la reacción radicalaria es un hidroperóxido orgánico que posee la fórmula:

25



en la que R_1 representa un sustituyente seleccionado entre: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

30

15. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho aditivo es una o más sales básicas que comprenden iones seleccionados entre iones alcalinos, alcalinotérreos, iones de metales transición, y combinaciones de los mismos.

35

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la sal básica comprende además uno o más aniones inorgánicos seleccionados entre carbonatos, fosfatos, sulfatos, nitratos, cloratos, bromatos, fosfonatos, sulfonatos, fosfitos, sulfitos, nitritos, cloritos, bromitos y combinaciones de los mismos.

40

17. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la sal básica comprende uno o más aniones orgánicos seleccionados entre formiatos, acetatos, butiratos, adipatos, oxalatos, ftalatos, terftalatos, carbonatos y combinaciones de los mismos.

45

18. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la fuente de oxígeno está, seleccionada entre oxígeno molecular, aire, una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y combinaciones de los mismos.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la fuente de oxígeno es una mezcla gaseosa que comprende oxígeno, seleccionada entre aire enriquecido con oxígeno, ozono enriquecido con oxígeno y una mezcla que comprende nitrógeno, argón y oxígeno.

50

20. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador es al menos una sal de un metal de transición.

55

21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre uno o más metales de transición de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica.

22. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre Mn, Ni, Fe, Cu, Co, Ce y combinaciones de los mismos.

60

23. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador es un complejo metálico que comprende uno o más ligandos orgánicos coordinados a al menos un metal de transición.

24. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre uno o más metales de transición de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica.

65

25. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre Mn, Ni, Fe, Cu, Co, Ce y combinaciones de los mismos.

ES 2 245 254 B1

26. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque dicho uno o más ligandos orgánicos están seleccionados entre aminas, alquil-aminas, di-alquil-aminas, tri-alquil-aminas, aril-aminas, di-aril-aminas, tri-aril-aminas, di-aminas, piridinas, piridinas sustituidas, pirrolidinas, pirrolidinas sustituidas, bi-piridinas, iminas, pirroles, pirroles sustituidos, imidazoles, imidazoles sustituidos, porfirinas, ftalocianinas, y combinaciones de los mismos.

27. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador es un compuesto seleccionado entre una sal de metal de transición y un complejo de metal de transición, estando dicho compuesto soportado sobre una matriz seleccionada entre un sólido amorfo, un tamiz molecular microporoso, un tamiz molecular mesoporoso y combinaciones de los mismos.

28. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado** porque dicho sólido amorfo está seleccionado entre sílica, alúmina ceria, sílice-alúmina, sílice-ceria, un óxido mixto de metal de transición, y combinaciones de los mismos.

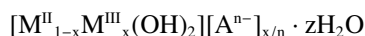
29. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado** porque dicho tamiz molecular microporoso está seleccionado entre una zeolita, arcilla, una arcilla pilareada y combinaciones de los mismos.

30. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado** porque dicho tamiz molecular mesoporoso está seleccionado entre silicato, metalo-silicato, un material mesoporoso procedente de la deslaminación de un precursor zeolítico laminar, y combinaciones de los mismos.

31. Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre uno o más metales de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica.

32. Procedimiento según la reivindicación 31, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre Cu, Co, Mn, Ni, Fe, Zn, Ce, y combinaciones de los mismos.

33. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador es un sólido del tipo hidrotalcita, de fórmula:



en la que:

A^{n-} es uno o más aniones de compensación de carga,

n es la carga negativa del anión de compensación de carga,

M^{II} es uno o más metales divalentes,

M^{III} es uno o más metales trivalentes, y

z varía entre 1 y 10.

34. Procedimiento según la reivindicación 33, **caracterizado** porque el anión de compensación de carga está seleccionado entre uno o más aniones mono-, di-, tri-valentes y combinaciones de los mismos.

35. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo, un reactor CSTR, un reactor continuo de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho ebullente.

36. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso del diéter a catalizador comprendida entre 1 y 1000.

37. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha relación en peso del diéter al catalizador se encuentra comprendida entre 10 y 500.

38. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso del diéter y el oxidante comprendida entre 3 y 600.

39. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso del diéter y el agente iniciador comprendida entre 1 y 500.

40. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso del diéter y la sal básica comprendida entre 1 y 500.

ES 2 245 254 B1

41. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, en un intervalo de pH comprendido entre 7 y 12.

5 42. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, a una temperatura comprendida entre 10 y 250°C.

43. Procedimiento según la reivindicación 42, **caracterizado** porque la temperatura está comprendida entre 40 y 150°C.

10 44. Procedimiento según la reivindicación **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, en un tiempo de reacción comprendido entre 2 minutos y 72 horas.

15 45. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, a una presión total en el sistema comprendida entre presión atmosférica y 100 bares.

20 46. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agua generada durante la reacción de oxidación se separa mediante una etapa seleccionada entre filtrar con membranas, adición de adsorbentes específicos, y adición de compuestos capaces de reaccionar con el agua generada durante la reacción.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 245 254

② Nº de solicitud: 200401508

③ Fecha de presentación de la solicitud: 11.06.2004

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C07C 68/00, 69/96

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 0053565 A1 (MOBIL OIL CORP.) 14.09.2000, todo el documento.	1-46
A	JP 2000119225 A (MITSUBISHI GAS CHEM. CO.) 25.04.2000, (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 08.09.2005]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 200034, Nº de acceso 2000-389903.	1-46
A	JP 2000256270 A (AGENCY IND. SCI. TECHN.) 19.09.2000, (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 08.09.2005]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 200053, Nº de acceso 2000-149917.	1-46
A	Y. WATANABE et al. "Hydrotalcite-type materials as catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol", Microporous and Mesoporous Materials, 1998, Vol. 22, nº 1-3, páginas 399-407.	1-10,20-34

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.09.2005

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/1