



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 157 839**

②① Número de solicitud: 009902439

⑤① Int. Cl.⁷: C07C 41/50

C07C 43/303

B01J 29/00

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **28.10.1999**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2001**

Fecha de concesión: **28.01.2002**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2002**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.03.2002

⑦③ Titular/es: **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE VALENCIA - CTT
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑦② Inventor/es: **Velty, Alexandra Isabelle;
Climent Olmedo, María José;
Susarte Rogel, Manuel y
Corma Canós, Avelino**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento y catalizadores para la acetalización de β -cetoésteres.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento y catalizadores para la acetalización de β -cetoésteres.

En la presente invención se describe la acetalización de β -cetoésteres por reacción directa con alquilglicoles utilizando como catalizadores ácidos, zeolitas y zeotipos con anillos de 10 o más miembros, tales como: Beta, OFF, MOR, Omega, SSZ-24, ZSM-12, ZSM-5, SSZ-33, SSZ-42, ITQ-7, MCM-22, NU-86, NU-87, ITQ-2, CIT-5, UTD-1 y tamices moleculares mesoporosos, obteniéndose los correspondientes etilendioxi acetales con altos rendimientos y selectividades. Además, es también objetivo de esta invención encontrar un procedimiento para la obtención de β -cetoésteres.

ES 2 157 839 B1

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

DESCRIPCION

Procedimiento y catalizadores para la acetalización de β -cetoésteres.

Campo de la técnica

Preparación de Acetales de β -cetoésteres.

Antecedentes

La protección de grupos carbonilo en forma de acetales es muchas veces un requisito indispensable en la síntesis de moléculas orgánicas polifuncionales, que presentan un gran interés en Química Fina. Además, existen una serie de dimetilacetales y acetales cíclicos ampliamente utilizados como aromas tanto en perfumería como en la industria alimentaria y farmacéutica. Entre ellos, podemos destacar los derivados del fenilacetaldehído (dimetilacetal del fenilacetaldehído y 2-metil-3-fenilacetaldehído) y etilendioxiacetal del acetoacetato de etilo (Pomal o Fructona), del cedreno etc.

La formación de acetales se lleva a cabo normalmente tratando el compuesto carbonílico con un exceso del correspondiente alcohol ó glicol bajo catálisis ácida, eliminando el agua formada en la reacción por métodos físicos (eliminación continua por destilación azeotrópica con un disolvente inerte) o químicos (utilizando ortoésteres, agentes deshidratantes, etc.). Los ácidos más utilizados en la acetalización han sido el ácido clorhídrico, sulfúrico y p-toluensulfónico (F. A. J. Meskens, *Synthesis* (1981), 501).

En las últimas décadas, la introducción de catalizadores heterogéneos en la industria petroquímica ha despertado un gran interés por la utilización de este tipo de materiales en distintos procesos químicos. Las ventajas que ofrecen estos materiales incluye entre otras: fácil manejo, se evitan etapas de neutralización del ácido, selectividad de forma, posibilidad de reutilizar el catalizador y además la ausencia de vertidos contaminantes.

Entre los catalizadores heterogéneos utilizados se incluyen alumina (T.W. Greene, R.G.M. Wuts, *In Protective groups in Organic Synthesis*, 2nd Ed. Wiley, N. Y., (1991), Chapter 4 pp. 175; Vu Thuy, Maitte P., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1975) 9) clays (K. Baver, P. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation properties and uses*, 2° Ed. 1990. VCH Publishers, N. Y.), óxido de zirconio (Shibagaki Makoto, K. Hideyuki, T. Kyoko, M. Hajime, Patent JP63146838, 1986) zeolitas (A. Corma, M.J. Climent, H. Garcia and J. Primo. *Appl. Catal.* 59 (1990) 333, M.J. Climent, A. Corma S. Iborra, M.C. Navarro and J. Primo. *J. Catal.* 161 (1996) 783; M.V. Joshi and C.S. Narasimhan, *J. Catal.*, 128 (1991) y R. Ballini, G. Bosica, B. Frullanti, R. Maggi, G. Sartori, F. Schroer, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 1615) montmorillonita (Tong-Shuang Li, Sheng-Hui Li, Ji-Tai Li and Hui-Zhang Li, *J. Chem. Research (S)*, (1997) 26).

En la presente invención se describe la preparación de acetales, siendo un ejemplo de ellos el Pomal o Fructona en presencia de catalizadores heterogéneos ácidos. El Pomal posee un aroma similar al de manzana y es un compuesto de uso común en la industria alimentaria y en perfumería (Ford, R.A., Leticia, C. *Food. Chem.*

Toxicol. 1988, 26(4), 327). La preparación del Pomal (3-etilendioxibutanoato de etilo) se lleva a cabo generalmente en fase homogénea y en presencia de catalizadores ácidos convencionales tales como ácido sulfúrico o p-toluensulfónico. Estos catalizadores con marcada fuerza ácida, presentan el inconveniente de que en presencia del agua formada como producto de reacción provocan la hidrólisis del éster dando lugar al ácido 3-etilendioxibutanoico. La presencia de pequeñas cantidades de este compuesto altera considerablemente las características organolépticas del producto final. Este sería otro ejemplo típico, donde la utilización de catalizadores ácidos y más específicamente zeolitas, como catalizadores en la preparación de Pomal no solo presentan las ventajas asociadas a los catalizadores heterogéneos anteriormente citadas, sino que además en este caso, utilizando zeolitas es posible controlar tanto la fuerza ácida del catalizador, cómo las características hidrofílicas-hidrofóbicas de su superficie, controlando por tanto la adsorción de los productos. La optimización de estos factores nos permite seleccionar el catalizador más selectivo para obtener el producto deseado.

Estado de la técnica

F.A.J. describe en *Synthesis (Reviews)*, (1981) 508, la formación de la fructona utilizando como catalizador ácido HCl (g). El rendimiento después de 3 h de reacción es del 58%.

Wang, Cunde et al. en *Huaxue Shijie*, 34(1) (1993) 20-2, llevan a cabo la acetalización de distintos compuestos carbonílicos (entre ellos el acetoacetato de etilo) con etilenglicol y propilenglicol en presencia de zeolitas (Y) intercambiadas con Sn^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , Ni^{+2} y NH_4^+ . La reacción se llevo a cabo utilizando benceno como disolvente a 103°C obteniéndose rendimientos de los distintos acetales cíclicos en tomo al 99%.

Xu, Peng-Fei et al. describen en *Hecheng Huaxue*, 3 (4) (1995) 363-6, la formación de acetales cíclicos utilizando etilenglicol y distintos compuestos carbonílicos entre los que se encuentra el acetoacetato de etilo en presencia de ZrCl_4 ó TiCl_4 . El rendimiento obtenido de Pomal tras 16 h de reacción es de 72%.

Wang, Cunde et al. en *Xiandai Huagong* 16 (12), (1996) 25-6, obtienen el 3-etilendioxibutanoato de etilo con un rendimiento del 90% después de 1,5 horas de reacción a partir de una mezcla acetoacetato de etilo y etilenglicol a la temperatura de reflujo de la mezcla, en presencia de sulfato de aluminio.

Jiang, Wei et al. describen en *Chin. Chem. Lett.* 8 (5), (1997) 377-80, la acetalización de distintos compuestos carbonílicos con etilenglicol, en presencia de zeolita HY. La formación del Pomal se lleva a cabo utilizando dos zeolitas HY_1 (Si/Al=5) y HY_2 (Si/Al=9.5) en un porcentaje del 31% en peso respecto al acetoacetato de partida, obteniéndose rendimientos del 83% y 100% respectivamente.

Tong-Shuang Li et al. en *J. Chem. Research (S)* (1997) 26-7, describen la formación del etilendioxibutanoato de etilo, al calentar una mezcla de acetoacetato de etilo y etilenglicol en presencia de montmorillonite K-10 utilizando benceno como disolvente. En estas condiciones el rendimiento

del correspondiente acetal después de 6 horas de reacción es de 98%.

Wang, Cunde et al. en *Lizi Jiaohuan Yu Xifu*, 14 (2) (1998) 156-59 lleva acabo la acetalización en presencia de resinas intercambiadas con iones obteniendo buenos rendimientos, entre los compuestos carbonílicos cita el acetoacetato de etilo y no indica que alcohol o poliol utiliza.

Breve descripción de la invención

En la presente invención se describe la acetalización de β -cetoésteres por reacción directa con alquilglicoles utilizando como catalizadores ácidos, zeolitas y zeotipos con anillos de 10 o más miembros, tales como: Beta, OFF, MOR, Omega, SSZ-24, ZSM-12, ZSM-5, SSZ-33, SSZ-42, ITQ-7, MCM-22, NU-86, NU-87, ITQ-2, CIT-5, UTD-1 y tamices moleculares mesoporosos, obteniéndose los correspondientes etilendioxo acetales con altos rendimientos y selectividades. Además, es también objetivo de esta invención encontrar un procedimiento para la obtención de β -cetoésteres.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de zeolitas ácidas y tamices moleculares mesoporosos, que en cierta manera se podrían asimilar a materiales zeotipos, de determinadas características como catalizadores en la acetalización de β -cetoésteres, con el fin de obtener etilendioxo acetales con rendimientos superiores al 80%.

La reacción de acetalización tiene lugar según procedimientos convencionales en un reactor continuo ó discontinuo del tipo de tanque agitado, o en un reactor continuo de lecho fijo o fluidizado, en el que se encuentra el catalizador. En el caso de utilizar un sistema de reacción del tipo de tanque agitado, el reactor puede llevar incorporado un sistema Dean-Stark que permite desplazar el agua que se produce en el transcurso de la reacción y/o un sistema que permita trabajar a presiones inferiores a 1 bar.

La acetalización se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 25 y 280°C. La relación molar entre el β -cetoésteres y el alquilglicol está comprendida entre 0.5:1 y 1:10 preferentemente entre 1:1 y 1:2.

Los polioles pueden ser primarios ó secundarios, lineales o ramificados. El grupo de alquilglicoles preferidos son alcoholes primarios saturados, preferentemente etilenglicol o propilenglicol.

En caso de utilizar disolventes en la acetalización, son adecuados hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, ciclohexano, éter de petróleo, decano hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xilenos, hidrocarburos halogenados tales como tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, cloroformo, éteres tales como dietiléter, diisopropiléter, dioxano, anisol y nitrilos como acetónitrilo y también tetrahidrofurano. También se pueden utilizar mezclas de dichos disolventes.

Los β -cetoésteres que pueden emplearse presentan la fórmula general $R_1COCH_2COOR_2$ donde R_1 y R_2 , puede ser cada uno un grupos desde 1 a 25 átomos de carbono, del tipo alquil (lineal o ramificado), fenil, naftil, cicloalquil ó heterocíclico, preferentemente metilo y etilo respectivamente. Ejemplo típico es el acetoacetato de etilo.

Otro procedimiento para llevar a cabo la acetalización en presencia de catalizadores heterogéneos consiste en eliminar el agua formada como producto de la reacción mediante destilación y/o mediante un sistema de destilación a vacío en ausencia de disolvente. La presión del sistema se mantiene por debajo de 760 mm Hg, preferentemente entre 100 y 5 mm Hg. El intervalo de temperatura utilizado es entre 25 y 100°C, especialmente a 40°C.

Al finalizar la reacción en ambos procedimientos la zeolita se filtra, se lava con diclorometano y se evapora el disolvente.

Los catalizadores a los que se refiere la presente invención son zeolitas y zeotipos específicamente de diámetro de poro formado por anillos de 10 o más miembros tales como: B, OFF, SSZ-24, ZSM-12, ZSM-5, SSZ-33, SSZ-42, ITQ-7, MCM-22, NU-86, NU-87, ITQ-2, CIT-5, UTD-1 y tamices moleculares mesoporosos.

Los catalizadores basados en zeolitas que cumplen los anteriores especificaciones son entre otros los siguientes (siendo las siglas entre paréntesis las aceptadas por la International Zeolite Association (ver W. M. Meier y D.H. Olson en Atlas of Zeolites Structure Types, 1992)).

- Mordenita (MOR)

- Ofretita (OFF)

- Zeolitas comerciales de denominación: Beta (BEA), SSZ-24 (AFI), ZSM-12(AFI), SSZ-33, SSZ-42, ITQ-7.

Igualmente son aplicables nuevas zeolitas que combinan canales de 10 MR con 12 MR (MCM-22, NU-86, NU-87, ITQ-2), con 14 MR (CIT-5, UTD-1) SSZ-26 y tamices moleculares mesoporosos con tamaño de poro entre 20 y 100 Å (como por ejemplo MCM-41 y MCM-48, HMS, KIT) y sílice aluminas amorfas mesoporosas, con tamaño de poro en un rango de porosidades estrecho (Bellussi et al. *Stud. Surf. Sci.* 84, 93 (1994)).

Los catalizadores, previamente a su utilización han de prepararse en su forma ácida.

Preparación de la forma ácida:

La preparación de la forma ácida se realiza, bien directamente por intercambio con un ácido mineral, cuando lo permite la estabilidad de la zeolita, bien por un método indirecto consistente en intercambiar sus cationes alcalinos y alcalinotérreos por NH_4^+ mediante su tratamiento con una disolución acuosa de cloruro amónico seguida de calcinación del producto obtenido siguiendo métodos convencionales. También se puede preparar por intercambio con iones di o trivalentes, seguido por tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 100 y 600°C, durante periodos entre 30 minutos y 6 horas.

Por otra parte, el número de centros ácidos, la distribución de fuerza ácida y las características hidrofílicas-hidrofóbicas del catalizador se pueden controlar variando la proporción Si/Al de la red cristalina. El contenido de Al de una zeolita puede modificarse directamente en la etapa de síntesis y cuando esto no es posible se recurre a desaluminizaciones post-síntesis que consisten principalmente, en la extracción de aluminio de la red por tratamiento con vapor de agua con ácido o con acomplejantes como por ejem-

plo EDTA, pudiéndose, si se desea, introducir al mismo tiempo silicio mediante un tratamiento químico con reactivos tales como $(\text{NH}_4)_2\text{F}_6\text{Si}$ o SiCl_4 .

Las zeolitas tridireccionales de poro grande Beta-1 e ITQ-7 son óptimas para la obtención de Pomal con buenos rendimientos y selectividades.

Las zeolitas Beta cuyo contenido en Al ha sido modificado en la síntesis presentan un óptimo de actividad para relaciones Si/Al en la red comprendidas entre 25 y 50. En este intervalo, las zeolitas Beta presentan las mejores propiedades de adsorción y acidez para la obtención de Pomal con buenos rendimientos y selectividad. En ausencia de disolvente inerte siguen siendo las zeolitas tridireccionales las más indicadas para llevar a cabo la formación del Pomal, observándose de forma más patente los problemas de difusión en zeolitas de poro medio (ZSM-5) y monodireccionales de poro grande (Mordenita).

Ejemplos

Ejemplo 1

Acetalización del acetoacetato de etilo en presencia de zeolitas con distinta estructura cristalina.

Inmediatamente antes de su uso, el catalizador en una cantidad equivalente al 7.4% en peso respecto al acetoacetato de etilo de partida se activa por calentamiento a 100°C bajo una presión de 1 mmHg durante 2 h. Después de este tiempo el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente y se le adiciona una mezcla de 12 mmoles (1.5g) de acetoacetato de etilo y 24 mmoles (1.5g) de etilenglicol, disuelto en 40 ml de tolueno seco. El sistema se encuentra conectado a un equipo Dean-Stark, para la destilación azeotrópica del agua. La suspensión se agita magnéticamente a la temperatura constante de 146°C . Después de 2 h de reacción, la zeolita se lava y se filtra con diclorometano. La disolución resultante se lava con agua para eliminar el exceso de etilenglicol y posteriormente los disolventes se eliminan en el rotavapor. El crudo de la reacción se analiza por cromatografía de gases-masas (CG-MS) y RMN-H. Los rendimientos del Pomal (1) y del ácido 3-etilendioxi butanoico (2) expresados en porcentajes en masa (%) después de 1 h de reacción para las distintas estructuras cristalinas son:

Catalizador (Si/Al)	Rto.1 (%)	Rto.2 (%)	Selectividad 1
Beta-1 (13)	91	4	96
ZSM-5 (40)	93	2	95
Mordenita (10)	84	2	95
ITQ-2 (25)	70	4	92
MCM-41 (15)	50	15	77

Ejemplo 2

Acetalización de acetoacetato de etilo en presencia de zeolitas Beta (hidrófobas) con distinta relación Si/Al.

En las mismas condiciones que en el ejemplo 1 pero utilizando un 0.6% de catalizador, la reacción se lleva a cabo con cuatro muestras de

zeolita Beta con relaciones Si/Al de 15, 25, 50 y 100 (preparadas según se describe en la patente S. Valencia, Camblor M.A. and Corma A., S.P. P9600625 (1996)). Los rendimientos de acetal cíclico 1 y de ácido 2 después de 1 hora de reacción son:

Catalizador (Si/Al)	Rto.1 (%)	Rto.2 (%)	Selectividad 1
Beta-2(15)	51	8	86
Beta-3(25)	93	1	99
Beta-4(50)	82	3	96
Beta-5(100)	11	<1	97

Ejemplo 3

Acetalización de acetoacetato de etilo en presencia de zeolita Beta-3 modificando el volumen de disolvente.

La reacción de acetalización se llevo a cabo de la misma forma que en el ejemplo 1 pero utilizando un 4% de zeolita Beta-3 y modificando el volumen de tolueno. Los resultados de 1 obtenidos después una 1 h de reacción así cómo la selectividad se encuentran en la tabla siguiente:

$V_{\text{Tolueno}}/V_{\text{AAEt}}$	Rto.1 (%)	Rto.2 (%)	Selectividad 1
26.4	81	1	98
16.4	95	1	97
8.3	98	<1	97
5.5	98	<1	97
2.2	99	<1	98

Ejemplo 4

Acetalización en ausencia de disolventes inertes a Presión reducida en presencia de zeolitas con distinta estructura cristalina.

Una disolución de acetoacetato de etilo (6 g, 46 mmol) y etilenglicol (5.7 g, 92 mmol) es añadida a un matraz en el que se encuentra el catalizador previamente activado. La cantidad de catalizador utilizada es de un 5% con respecto al acetoacetato de partida. El sistema se encuentra conectado a un equipo de vacío, que mantiene la presión constante de 8 mmHg. La suspensión resultante es mantenida bajo agitación en un baño siliconado a la temperatura de 40°C . Después de 2 horas de reacción el catalizador se filtra y se lava con diclorometano. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla siguiente y en todos los casos la selectividad a Pomal es del 100%.

Catalizador (Si/Al)	Rto.1(%)
Beta-1 (13)	97
Beta-3 (25)	95
Mordenita(10)	44
MCM-41 (15)	8

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la acetalización de β -cetoésteres con alquilglicoles, **caracterizado** por la utilización de zeolitas y zeotipos como catalizadores ácidos.

2. Proceso para la acetalización de β -cetoésteres con alquilglicoles, utilizando silicatos mesoporosos en su forma ácida.

3. Proceso para la acetalización de β -cetoésteres con alquilglicoles, utilizando como catalizadores zeolitas y zeotipos con poros formados por anillos con 10 ó más miembros.

4. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones anteriores y **caracterizado** por que las zeolitas preferidas son Beta, ITQ-7 Y, ZSM-5, Morde-nita, Omega, NU-86, NU-87, SSZ-33, MFI, SSZ-24, SSZ-26, MCM-22, ITQ-2 y sus sustituciones isomórficas con iones trivalentes otros que aluminio.

5. Proceso para la acetalización de β -cetoésteres con alquilglicoles utilizando como catalizadores zeolitas y zeotipos, por el que la zeolita preferida es la Beta.

6. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones anteriores, y **caracterizado** por el hecho de que las zeolitas y materiales mesoporosos se utilizan en su forma ácida, y con relaciones Si/T^{III} de red comprendidas en un rango entre 6 y 400, y preferentemente entre 10 y 200. En este caso, T^{III} se refiere a elementos trivalentes.

7. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, y **caracterizado** porque se utilizan silicoaluminofosfatos entre los que se prefieren: SAPO-5 y SAPO-37.

8. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 y 2, y **caracterizado** porque se utiliza como catalizador materiales mesoporos con distribución regular de poros y con propiedades ácidas. Entre estos catalizadores se prefieren los del tipo M41S (Beck et al. JACS, 114,10834, 1992), HMS, KIT y SAM (Bellussi et al. Stud. Surf. Sci 84, 93 (1994)).

9. Proceso de acuerdo con las Reivindicacio-

nes 1-8, y **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo a la temperatura comprendida entre 25 y 280°C. El tiempo de reacción está comprendido entre 2 minutos y 50 horas, preferentemente entre 10 minutos y 12 h. La relación molar entre el β -cetoéster y el alquilglicol esta comprendida entre 0.5:1 y 1:10, preferentemente entre 1:1 y 1:2.

10. Proceso para la obtención de acetales cíclicos de β -cetoésteres de fórmula general RCOCH₂COOR de acuerdo con las Reivindicaciones 1-9 y **caracterizado** por que los grupos R puede ser iguales o distintos, un grupo alquilo, cicloalquilo, fenilo, naftilo o un heterociclo.

11. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 1-10 y **caracterizado** por que los polioles utilizados pueden ser primarios, secundarios, lineales o ramificados, saturados o insaturados. Siendo los preferidos los alquilglicoles primarios saturados como etilenglicol y propilenglicol.

12. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 1-11, y **caracterizado** porque cuando se utiliza en el proceso un disolvente inerte, se puede utilizar un sistema que permita desplazar el agua (Dean-Stark).

Los disolventes adecuados para la acetali-zación son hidrocarburos alifáticos (pentano, ciclohexano, éter de petróleo, decano) hidrocarburos aromáticos, (benceno, tolueno, xilenos) hidrocarburos halogenados (tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, cloroformo) éteres (dietiléter, diisopropileter, dioxano, anisol) nitrilos (acetoni-trilo) y tetrahidrofurano. También se pueden utilizar mezclas de dichos disolventes.

13. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 1-11 y **caracterizado** por que la acetalización se puede llevar a cabo en ausencia de disolvente a presión atmosférica, sin eliminar el agua formada con un equipo Dean-Stark.

14. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 1-11 y **caracterizado** porque la acetalización con los catalizadores anteriormente citados se lleva a cabo en ausencia de disolvente a presión inferior a 1 bar, destilando continuamente el agua formada.



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C07C 41/50, 43/303, B01J 29/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	EP 271091 A (JAPAN TOBACCO) 15.06.1988, reivindicaciones 1-4.	1,4,8
Y	WO 9741086 A (EXXON CHEMICAL PATENTS) 06.11.1997, reivindicaciones 1,3; tabla 1.	1,4,8
Y	Chemical Abstracts, Volumen 127, n° 9, 1997, resumen 121660. W. JIANG et al. "Zeolite catalysed acetalization. Synthesis of some acetals an ketals though reaction of carbonyl compounds with ethanediol" & Chinese Chem Lett., Volumen 8, n° 5, páginas 377-380, 1997, resumen.	1,4,8
Y	Journal Chemical Research (S), 1997, páginas 26-27. TONG-SHUANG et al. "Montmorillonite clay catalysis. An efficient and convenient procedure for the preparation of acetals catalysed by montmorillonite K-10". Tabla 1, entrada 4.	1,4,8
A	ES 2110366 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA) 01.02.1998, reivindicaciones.	1

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 n°:

Fecha de realización del informe

15.02.2001

Examinador

P. Fernández Fernández

Página

1/1