

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
18 de septiembre de 2014
(18.09.2014)



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/140398 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07D 307/46 (2006.01) C07C 41/14 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070177

(22) Fecha de presentación internacional:
12 de marzo de 2014 (12.03.2014)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201330347 12 de marzo de 2013 (12.03.2013) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano nº 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; Camino de Vera, s/nº, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **CORMA CANOS, Avelino**; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Upv. Avda De Los Naranjos S/n. Edificio 6c, E-46022 Valencia (ES). **IBORRA CHORNET, Sara**; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Upv. Avda De Los Naranjos S/n. Edificio 6c, E-46022 Valencia (ES). **CLIMENT**

OLMEDO, Maria Jose; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Upv. Avda De Los Naranjos S/n. Edificio 6c, E-46022 Valencia (ES). **ARIAS CARRASCAL, Karen Sulay**; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Upv. Avda De Los Naranjos S/n. Edificio 6c, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

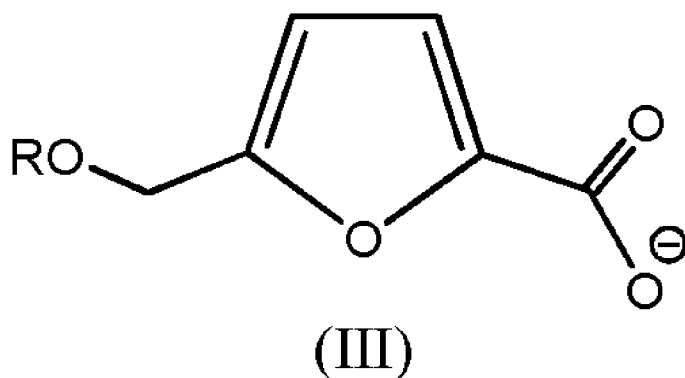
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: PREPARATION OF ORGANIC MOLECULES WHICH CAN BE USED AS SURFACTANTS

(54) Título : PREPARACION DE MOLECULAS ORGANICAS UTILES COMO AGENTES SURFACTANTES



5-alcoximetil furoato

AA 5-alkoxymethyl furoate

(57) Abstract: The invention concerns a method of obtaining organic molecules which involves at least the following steps: (a) a first step of selective oxidative esterification of the HMF formyl group with methanol in the presence of at least a metal catalyst and an oxidant; (b) a second step of the selective etherification of the hydroxymethyl group of the compound obtained in the first step in the presence of at least one compound having a hydrocarbonate structure, and an acid catalyst; (c) a third step of hydrolysis of the ester group of the compound obtained in the second step in the presence of at least one basic aqueous dissolution. The resulting product satisfies the following formula (III), in which R is a hydrocarbonate structure comprising between 6 and 26 carbon atoms.

(57) Resumen: Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas que comprende, al menos, los siguientes pasos: a) un primer paso de esterificación oxidativa selectiva del grupo formil del HMF con metanol en presencia de, al menos, un catalizador metálico y un agente oxidante; b) un segundo paso de eterificación selectiva del grupo hidroximetil del compuesto obtenido en el primer paso en presencia de, al menos, un compuesto con estructura hidrocarbonada, y un catalizador ácido; c)

[Continúa en la página siguiente]

WO 2014/140398 A1



BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

un tercer paso de hidrólisis del grupo éster del compuesto obtenido en el segundo paso en presencia de, al menos, una disolución acuosa básica, donde el producto obtenido responde a la siguiente fórmula: (III) donde R es una estructura hidrocarbonada que comprende entre 6 y 26 átomos de carbono.

Preparación de moléculas orgánicas útiles como agentes surfactantes

DESCRIPCION

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a la preparación de nuevos surfactantes aniónicos biodegradables a partir del 5-hidroximetilfurfural mediante un proceso en tres etapas que incluye como primer paso la esterificación oxidativa selectiva del grupo formil con metanol seguida de la eterificación del grupo

10 hidroximetil con alcoholes lineales o alquilaromáticos, y finalmente la hidrólisis del ester a carboxilato alcalino.

Antecedentes

Debido al carácter no renovable de los combustibles fósiles, en los últimos

15 años se ha llevado a cabo un gran esfuerzo en investigación en el campo del aprovechamiento de la biomasa como fuente de combustibles y productos químicos. Particularmente, la biomasa ofrece un gran potencial como fuente de este tipo de productos ya que los compuestos provenientes de ella ya contienen grupos funcionales, de manera que se pueden transformar en

20 productos químicos de mayor valor añadido a través de procesos que requieren un número menor de pasos sintéticos que los que se requieren a partir de hidrocarburos procedentes del petróleo. La transformación de una serie de compuestos provenientes de la biomasa denominados moléculas plataforma, es la aproximación más adecuada para descubrir moléculas que pueden ser

25 utilizadas como alternativa a aquellas que provienen del petróleo (moléculas con estructura química diferente, pero con una funcionalidad similar) o que exhiben nuevas características dando lugar a la generación de nuevos productos químicos o materiales poliméricos.

30 Así, el 5-hidroximetilfurfural y sus derivados son un claro ejemplo que ilustra esta aproximación (Rosatella, A.A. et al. Green Chem., 2011, 13, 754-793). El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es un compuesto que se produce a partir de

residuos lignocelulósicos, particularmente mediante la deshidratación de hexosas y pentosas en medio ácido, en procesos industriales tales como el proceso Biofine. También se obtiene como subproducto en los procesos de pre-tratamiento hidrolítico de materiales celulósicos que se realizan para su posterior fermentación a bioetanol o biobutanol. En este caso, el HMF debe ser eliminado del medio debido a su efecto inhibidor de la fermentación enzimática. Debido a que el HMF es considerado como una excelente molécula plataforma de gran versatilidad que puede ser convertida en una gran variedad de productos que incluye desde aditivos para combustibles líquidos, monómeros para la producción de polímeros, así como compuestos químicos de alto valor añadido para la industria de la química fina (perfumes, fármacos, etc.). Actualmente, la valorización del HMF es de gran relevancia para el desarrollo de las biorefinerías.

Por otro lado, los surfactantes aniónicos son aquellos que en disolución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión metálico o amonio. En esta categoría se encuentran más del 60 % de la producción de surfactantes y presentan aplicaciones como detergentes, agentes espumantes, humectantes, dispersantes, etc. Entre los surfactantes aniónicos más utilizados se encuentran los sulfonatos y sulfatos que representan la mitad de la producción de surfactantes. Con pocas excepciones se fabrican por sulfonación o sulfatación de alquil-bencenos, alfa-olefinas y alcoholes o etoxialcoholes, utilizando como reactivos SO_3 , H_2SO_4 ó ácido clorosulfónico. Otro tipo de surfactantes aniónicos son los jabones, sales sódicas o potásicas de ácidos grasos, que se obtienen por saponificación (hidrólisis alcalina) de triglicéridos provenientes de grasas animales o aceites vegetales.

La obtención de estructuras semejantes como los ácidos 5-alcoxifuranoicos han sido descritos por Parker et al. En la patente US 4011334 mediante la síntesis de Williamson utilizando como reactivos el ácido 5-cloro-2-furanoico y diferentes alcoholes en presencia de un hidruro alcalino como el hidruro sódico.

Por otra parte, la eterificación del HMF para obtener derivados del 5-alcoximetilfurfural como aditivos para diesel ha sido descrita previamente utilizando una gran variedad de alcoholes, particularmente de cadena corta (entre 2-8 carbonos), así como olefinas, partiendo de HMF, o hexosas en presencia de diferentes catalizadores ácidos tanto homogéneos como heterogéneos (P. Lanzafame et al., Catalysis Today (2011), 175(1), 435-441)(US 2010/0058550)(US2010/0218416)(WO 2009/030507) (WO 2009/030505). Pero por otra parte, la oxidación selectiva del grupo formil del 5-alcoximetilfurfural a carboxilato alcalino no ha sido descrita hasta el momento.

De hecho, la oxidación de estos éteres utilizando sistemas catalíticos de oxidación como los descritos en las patentes US 2010/0058650 y WO 2009/030507 basados en Pt/C conducen a la obtención del diácido 2,5-furandicarboxílico. Mientras que la utilización de sistemas catalíticos de oxidación homogéneos como los descritos en la patente WO 2010/132740 basados en mezclas de sales de Co y Mn conducen a la obtención del ester correspondiente al grupo alcoximetil y dando lugar a ácidos 5-(alcoxycarbonil)-2-furanóicos.

Descripción de la invención

20

Así se ha descubierto que sorprendentemente, es posible obtener moléculas orgánicas útiles como surfactantes aniónicos partiendo del 5-hidroximetilfurfural. El procedimiento descrito a continuación supone un incremento de la selectividad así como una disminución de la producción de residuos y etapas de separación, puesto que en nuestro caso el producto deseado se obtiene directamente del HMF. Así, si se compara con la síntesis general de obtención éteres mediante la reacción de Williamson, nuestro procedimiento presenta la ventaja de que no se requiere la preparación de intermedios como el 5-halometilfurfural ni tampoco la preparación de alcóxidos metálicos. Todo esto hace que el proceso sea interesante a la vez que novedoso.

30

En la presente invención, partiendo del HMF se han preparado una serie de novedosos surfactantes aniónicos biodegradables de fórmula (III) derivados del ácido 5-alcoximetilfuranoico. La ventaja de la presente invención es que la molécula plataforma de la que se parte, el HMF, se puede obtener a partir de biomasa lignocelulósica, con lo que no compite con biomasa destinada a la alimentación y además esta molécula se puede transformar en un agente surfactante a través de rutas catalíticas utilizando catalizadores heterogéneos que además de facilitar el proceso, evitan etapas de neutralización y generación de sales residuales.

10

La utilidad de los compuestos de fórmula (III) como surfactantes queda demostrada en la figura 1, que representa la medida de la tensión superficial de un compuesto con dicha fórmula, la sal sódica del (octadeciloximetil)-2-furoico (SODF) comparado con otro surfactante, la sal sódica del ácido dodecilbenceno sulfónico (SDBS).

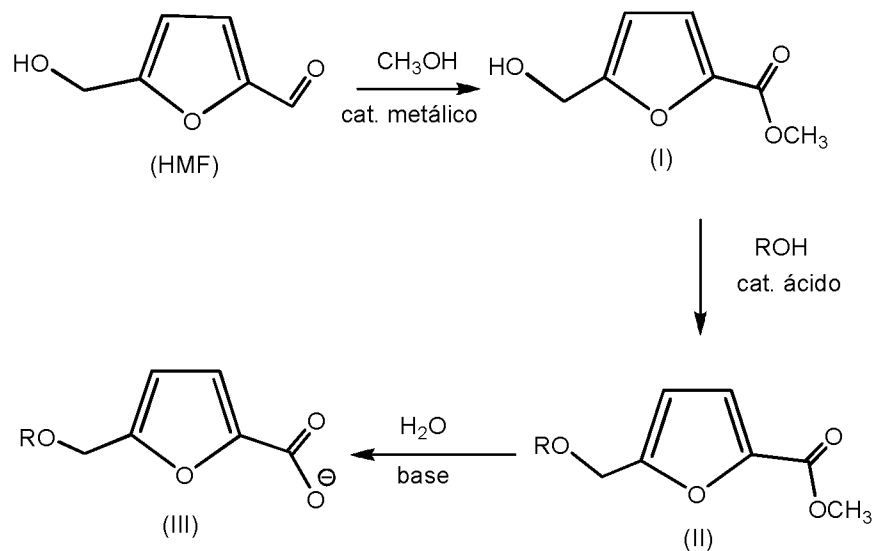
15

El proceso de síntesis se realiza en tres etapas como podemos ver en el Esquema 1: la primera etapa consiste en una esterificación oxidativa selectiva del grupo formil con metanol dando lugar a un carboxilato de metilo de fórmula (I). En una segunda etapa se realiza la eterificación selectiva del grupo hidroximetil con un compuesto de cadena hidrocarbonada, como pueden ser alcoholes lineales o derivados de alquilbenceno que conferirá la parte hidrofóbica de la molécula de fórmula (II), mientras que la parte hidrofílica se consigue mediante la tercera etapa que consiste en la hidrólisis del grupo metiléster a carboxilato alcalino. De esta manera, el esquema general del procedimiento de síntesis de surfactantes derivados del HMF de fórmula (III), de esta invención es el siguiente:

20

25

5



Esquema 1

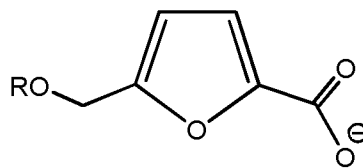
donde R es una estructura hidrocarbonada de entre 6 y 26 carbonos,
 5 preferentemente entre 6 y 20 carbonos.

La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento de obtención de moléculas orgánicas que puede comprender, al menos, los siguientes pasos:

- a) un primer paso de esterificación oxidativa selectiva del grupo formil del HMF con metanol en presencia de, al menos, un catalizador metálico y un agente oxidante;
- b) un segundo paso de eterificación selectiva del grupo hidroximetil del compuesto obtenido en el primer paso en presencia de, al menos, un compuesto con estructura hidrocarbonada, y un catalizador ácido;
- 15 c) un tercer paso de hidrólisis del grupo éster del compuesto obtenido en el segundo paso en presencia de, al menos, una disolución acuosa básica,

donde la molécula orgánica que se obtiene se corresponde con la fórmula:

6



(III)

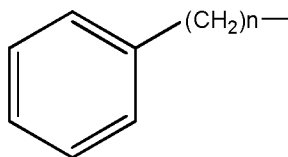
5-alcoximetil furoato

donde R es una estructura hidrocarbonada que comprende entre 6 y 26 átomos de carbono.

- 5 Según una realización particular, R puede ser una cadena lineal entre 6 y 22 átomos de carbono, preferentemente entre 6 y 20 y más preferentemente entre 8 y 20.

Según otra realización particular, R puede ser una estructura tipo alquilbenceno

10 de fórmula:



(IV)

donde el valor de n está entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10.

- 15 Según el procedimiento de la presente invención, el catalizador utilizado en el primer paso puede ser, al menos, un catalizador heterogéneo basado en nanopartículas soportadas seleccionadas entre nanopartículas de metales nobles, metales de transición y combinaciones de los mismos, preferentemente nanopartículas seleccionadas entre nanopartículas de Pd, Pt, Au, Ru, Ni, Co y combinaciones de los mismos.

20

Según una realización particular, el contenido de metal soportado puede estar comprendido entre 0.1 y 5 % en peso, preferentemente entre 0.5 y 1 % en peso.

Dicho catalizador puede comprender además en su composición un soporte. El soporte del catalizador puede estar seleccionado entre materiales de carbono, óxidos metálicos como por ejemplo CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO_2 preferentemente CeO_2 , TiO_2 , óxidos mixtos, zeolitas, zeotipos, sílice, silicatos
5 mesoporosos, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, ácidos soportados sobre sílice, sulfuros metálicos y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular de la presente invención, la relación molar entre el HMF y el metal del primer paso está comprendida entre 50 y 300,
10 preferentemente entre 50 y 200.

La reacción de esterificación oxidación selectiva de HMF según la presente invención se puede llevar a cabo en ausencia o presencia de, al menos, una base. Cuando se lleva a cabo en presencia de una base, ésta está
15 preferentemente seleccionada entre hidróxidos, alcóxidos alcalinos y combinaciones de los mismos, y más preferentemente está seleccionada entre NaOH , KOH , metóxido o etóxido sódico. Dicha base se puede encontrar en una concentración entre el 1 y el 40 % en peso con respecto al HMF, preferentemente entre el 3-35 %.

20

Según otra realización particular, el agente oxidante del primer paso puede estar seleccionado entre aire, oxígeno y mezclas de los mismos y se encuentra a una presión entre 1 y 20 bares, preferentemente entre 5 y 10 bares. En una realización específica el agente oxidante se encuentra a presión atmosférica
25 bajo burbujeo continuo del agente oxidante con un flujo entre 0.5-10 ml/seg.

En el procedimiento descrito según la presente invención, el primer paso se puede llevar a cabo a una temperatura entre 50 y 120 °C, preferentemente entre 60 y 100°C y se puede llevar a cabo en un reactor continuo como por
30 ejemplo un reactor de lecho fijo o un reactor discontinuo tipo tanque agitado.

Mediante el proceso descrito anteriormente, se obtiene el éster metílico del ácido 5-hidroximetilfuranoico (I), cuyo grupo hidroximetil es posteriormente

eterificado selectivamente en una segunda etapa para obtener el compuesto de fórmula (II).

5 Este segundo paso de la reacción se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto de estructura hidrocarbonada que está seleccionado entre una olefina, un alcohol y combinaciones de los mismos conteniendo entre 6 y 22 átomos de carbono más preferentemente entre 6 y 20.

10 Según una realización particular, el compuesto de estructura hidrocarbonada del segundo paso es una 1-olefina lineal.

Según otra realización particular, el compuesto de estructura hidrocarbonada del segundo paso es un alcohol seleccionado entre alcoholes lineales, alcoholes con estructura alquilaromática y combinaciones de los mismos.
15 Algunos ejemplos no limitantes de estos alcoholes utilizados para la eterificación son alcoholes lineales entre 6 y 22 carbonos como hexanol, octanol, decanol, dodecanol, alcohol bencílico, 2-feniletanol, etc.

20 Según el procedimiento de obtención de moléculas orgánicas descrito en la presente invención, la relación molar entre compuesto de estructura hidrocarbonada y el compuesto obtenido en el primer paso puede estar en un rango entre 1:1 y 20:1, preferentemente entre 2:1 y 1:1.

25 Según una realización particular, el segundo paso según la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 150°C, preferentemente entre 90 y 120°C.

El segundo paso del procedimiento descrito, se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de un disolvente. En caso de que se lleve a cabo con
30 disolvente, éste puede estar seleccionado entre hidrocarburos aromáticos o alifáticos como pueden ser hexano, tolueno, xilenos; DMSO, cetonas, líquidos

iónicos, éteres como por ejemplo éteres del etilenglicol tal como el etilenglicol dimetil éter y combinaciones de los mismos.

Además, el segundo paso se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido
5 seleccionado entre catalizador homogéneo, heterogéneo y combinaciones de los mismos. Preferentemente dicho catalizador está seleccionado entre ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, sales, ácidos de Lewis, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, ácidos soportados tales como ácidos minerales soportados sobre sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, óxidos
10 mixtos, zeolitas, aluminosilicatos mesoporosos y mezclas de ellos.

Como ejemplo de catalizadores ácidos homogéneos protónicos, que pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, encontramos el ácido trifluoroacético, ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido
15 nítrico, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos. Por otro lado, posibles catalizadores ácidos de Lewis homogéneos pueden ser triflatos y sales de Al, Zn, Sn, Fe, B tales como ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 .

Según una realización particular de la presente invención, el catalizador del
20 segundo paso es un catalizador heterogéneo con centros ácidos Bronsted, Lewis o combinaciones de los mismos gracias a su mayor selectividad al alcoximetileter y por razones de purificación. Entre los catalizadores sólidos se prefiere la utilización de zeolitas, aluminosilicatos mesoporosos, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, ácidos soportados tales como
25 ácidos minerales soportados sobre sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, óxidos mixtos o mezclas de ellos.

Además, este proceso se puede llevar a cabo con un único catalizador para el primer y el segundo paso. Según esta realización particular, el catalizador
30 utilizado puede ser un catalizador bifuncional que contiene centros metálicos y ácidos.

La cantidad de catalizador puede variar dependiendo de la selección del catalizador o mezcla de catalizadores. Por ejemplo el catalizador puede ser añadido al medio de reacción en cantidades entre el 1 y el 50 % en peso respecto al compuesto (I), preferentemente entre el 10-40 %.

5

Este segundo paso descrito anteriormente del proceso se puede llevar a cabo en un reactor continuo como por ejemplo un reactor de lecho fijo o un reactor discontinuo tipo tanque agitado.

- 10 Según el procedimiento de la presente invención, en un tercer paso, el grupo éster de fórmula (II) es hidrolizado al carboxilato alcalino de fórmula (III). La reacción de hidrólisis se puede llevar a cabo en un reactor continuo o discontinuo tipo tanque agitado a presión atmosférica y en presencia de disoluciones acuosas básicas, con un contenido en peso de base entre el 10 y
- 15 el 30%, preferentemente de entre el 15 y el 25%. Las bases preferidas para llevar a cabo la hidrólisis están seleccionadas entre hidróxidos, alcóxidos alcalinos, preferentemente NaOH, KOH, metoxido o etóxido sódico, y combinaciones de los mismos. La temperatura de la reacción está comprendida entre 25 y 50°C, preferentemente entre 25 y 40°C.

20

Según una realización particular de la presente invención, el procedimiento de obtención de moléculas orgánicas se lleva a cabo en un reactor continuo (por ejemplo un reactor de lecho fijo) o discontinuo tipo tanque agitado.

- 25 Según otra realización particular, el procedimiento descrito en la presente invención se puede llevar a cabo en un reactor continuo de doble lecho fijo, un lecho conteniendo el catalizador metálico y el otro el catalizador ácido.

- A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus
- 30 variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y

en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5 DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Muestra la tensión superficial de la sal sódica del ácido 5-(octadeciloximetil)-2-furoico (SODF) comparado con la sal sódica del ácido dodecilbenceno sulfónico (SDBS) a la concentración de 1 y 2,5% m/m.

10

EJEMPLOS

A continuación se describen ejemplos no limitativos de la presente invención.

15 Ejemplo 1: Oxidación-esterificación de HMF

El proceso de oxidación-esterificación del 5-hidroximetilfurfural (HMF) se lleva a cabo en una única etapa siguiendo el procedimiento que a continuación se indica. En un matraz que contiene una disolución de HMF (200 mg) disuelto en
20 20mL de metanol se le añade 35 mg de metóxido sódico (disolución al 25% en peso de metanol). El matraz se mantiene sumergido en un baño termostatzado a la temperatura de 65 °C y bajo agitación magnética. A continuación, se le agrega 70 mg de Au/TiO₂ (1% en peso del metal). Durante el transcurso de la reacción, la mezcla se burbujea constantemente con aire. Al finalizar la
25 reacción el catalizador se filtra y la fase orgánica se destila a presión reducida. Los resultados del análisis de la fase orgánica utilizando las técnicas de Cromatografía de Gases (CG) y Cromatografía de Gases-Masas (CG-MS) mostraron una conversión total del HMF tras 5h de reacción y un rendimiento de 5-(hidroximetil)-2-furanoato de metilo de 96%.

30

Ejemplo 2: Eterificacion de 5-(hidroximetil)-2-furanoato de metilo con n-octanol

Un matraz que contiene una mezcla del éster metílico del ácido 5-(hidroximetil)-2-furanoico y n-octanol (en una relación molar 1:1) sumergido en un baño termostatzado a la temperatura de 100 °C, se le añade zeolita Beta (40% en peso respecto al éster metílico, 63 mg) previamente activado. El proceso de activación del catalizador consiste en someterlo a una temperatura de 100 °C y a presión reducida durante 1h. Trascurridas 24 horas de reacción, el sólido se filtró y la fase orgánica se analizó por CG y CG-MS. Los resultados mostraron una conversión del 99% y la obtención de 5-(octiloximetil)-2-furanoato de metilo con un rendimiento del 76%. También se detectó como subproducto el diester 5,5'-(oxi(bismetilen)) bis (furan-2-carboxilato) con un rendimiento del 22%.

REIVINDICACIONES

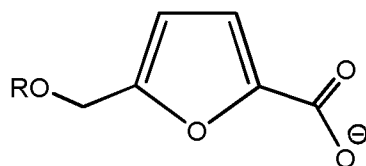
1. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

5 a) un primer paso de esterificación oxidativa selectiva del grupo formil del HMF con metanol en presencia de, al menos, un catalizador metálico y un agente oxidante;

b) un segundo paso de eterificación selectiva del grupo hidroximetil del compuesto obtenido en el primer paso en presencia de, al menos, un
10 compuesto con estructura hidrocarbonada, y un catalizador ácido;

c) un tercer paso de hidrólisis del grupo éster del compuesto obtenido en el segundo paso en presencia de, al menos, una disolución acuosa básica.

2. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la molécula orgánica que se obtiene se corresponde
15 con la fórmula:



(III)

5-alcóximetil furoato

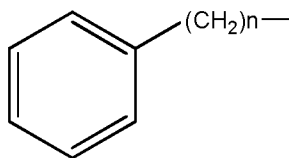
donde R es una estructura hidrocarbonada que comprende entre 6 y 26 átomos de carbono.

20

3. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 2, caracterizado porque R es una cadena lineal de entre 6 y 22 átomos de carbono.

25 4. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 2, caracterizado porque R es una estructura tipo alquilbenceno de fórmula:

14



(IV)

donde el valor de n está entre 1 y 20.

5. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador del primer paso es, al menos, un catalizador heterogéneo basado en nanopartículas soportadas seleccionadas entre nanopartículas de metales nobles, metales de transición y combinaciones de los mismos.
6. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 5, caracterizado porque las nanopartículas están seleccionadas entre nanopartículas de Pd, Pt, Au, Ru, Ni, Co y combinaciones de los mismos.
7. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el contenido de metal soportado está comprendido entre 0.1 y 5 % en peso.
8. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 5, caracterizado porque el soporte del catalizador está seleccionado entre materiales de carbono, óxidos metálicos, óxidos mixtos, zeolitas, zeotipos, sílice, silicatos mesoporosos, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, ácidos soportados sobre sílice, sulfuros metálicos y combinaciones de los mismos.
9. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 8, caracterizado porque el soporte del catalizador es un óxido metálico seleccionado entre CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO_2 y combinaciones de los mismos.

10. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el HMF y el metal está comprendida entre 50 y 300.

5

11. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de al menos una base.

10 12. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha base está seleccionada entre hidróxidos, alcóxidos alcalinos y combinaciones de los mismos.

15 13. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque dicha base se encuentra en una concentración entre el 1 y el 40 % en peso con respecto al HMF.

20 14. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente oxidante del primer paso está seleccionado entre aire, oxígeno y mezclas de los mismos.

25 15. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 14, caracterizado porque el agente oxidante se encuentra a una presión entre 1 y 20 bares.

16. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 14, caracterizado porque el agente oxidante se encuentra a presión atmosférica bajo burbujeo continuo del agente oxidante con un flujo entre 0.5-10 ml/seg.

30 17. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque primer paso se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 120 °C.

18. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de estructura hidrocarbonada del segundo paso está seleccionado entre una olefina, un alcohol y combinaciones de los mismos.

5

19. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 18, caracterizado porque el compuesto de estructura hidrocarbonada del segundo paso es una 1-olefina lineal.

10 20. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 18, caracterizado porque el compuesto de estructura hidrocarbonada del segundo paso es un alcohol seleccionado entre alcoholes lineales, alcoholes con estructura alquilaromática y combinaciones de los mismos.

15 21. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 18, caracterizado porque el compuesto de estructura hidrocarbonada del segundo paso contiene entre 6 y 22 átomos de carbono

20 22. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 18, caracterizado porque la relación molar entre compuesto de estructura hidrocarbonada y el compuesto obtenido en el primer paso está en un rango entre 1:1 y 20:1.

25 23. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo paso se lleva a cabo a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 150°C.

30 24. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo paso se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, DMSO, cetonas, líquidos iónicos, éteres y combinaciones de los mismos.

25. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo paso se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido seleccionado entre catalizador homogéneo, heterogéneo y combinaciones de los mismos.

26. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 25, caracterizado porque el segundo paso se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado entre ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, sales, ácidos de Lewis, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, ácidos soportados, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, óxidos mixtos, zeolitas, aluminosilicatos mesoporosos y mezclas de ellos.

27. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 25, caracterizado porque el catalizador del segundo paso es un catalizador heterogéneo con centros ácidos Bronsted, Lewis o combinaciones de los mismos.

28. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer y segundo paso se llevan a cabo en presencia de un catalizador bifuncional que contiene centros metálicos y ácidos.

29. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la base de la disolución acuosa básica del tercer paso está seleccionada entre hidróxidos, alcóxidos alcalinos y combinaciones de los mismos.

30. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 29, caracterizado porque la disolución acuosa básica tiene un contenido en peso de base entre el 10 y el 30%.

31. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción del tercer paso está comprendida entre 25 y 50 °C.
- 5 32. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un reactor continuo o discontinuo.
- 10 33. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 32, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un reactor continuo de doble lecho fijo, un lecho conteniendo el catalizador metálico y el otro el catalizador ácido.

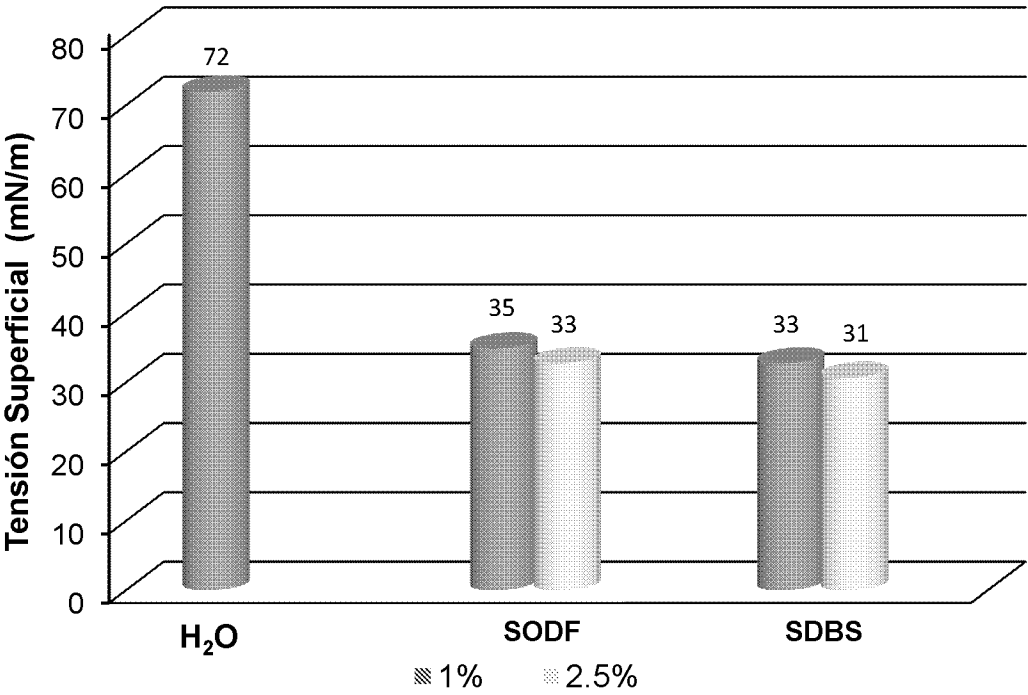


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/46 (2006.01)

C07C41/14 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D, C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	O Casanova et al, Journal of Catalysis 2009, vol 265, págs 109-116. "Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate whit gold on nanoparticuled ceria", the whole document in particular parte experimental	1-33
A	K S Arias et al, ChemSusChem January 2013, vol 6, págs 123-131. "From biomass to chemicals: Synthesis of precursors of biodegradable surfactants from 5-hydroxymethylfurfural", abstract	1-33
A	WO 2010/132740 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND) 18-11-2010, examples	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30/04/2014

Date of mailing of the international search report
(13/05/2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Fernández Fernández

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495489

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2014/070177

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2010132740 A2	18.11.2010	US2012059178 A1	08.03.2012
		US8558018 B2	15.10.2013
		EP2430010 A2	21.03.2012
		EP2430010 A4	03.10.2012
		CN102459214 A	16.05.2012
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070177

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D307/46 (2006.01)

C07C41/14 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	O Casanova et al, Journal of Catalysis 2009, vol 265, págs 109-116. "Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate whit gold on nanoparticuled ceria", todo el documento en particular parte experimental	1-33
A	K S Arias et al, ChemSusChem enero 2013, vol 6, págs 123-131. "From biomass to chemicals: Synthesis of precursors of biodegradable surfactants from 5-hydroxymethylfurfural", resumen	1-33
A	WO 2010/132740 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND) 18-11-2010, ejemplos	1-4

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
30/04/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
13 de mayo de 2014 (13/05/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Fernández Fernández
Nº de teléfono 91 3495489

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070177

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2010132740 A2	18.11.2010	US2012059178 A1	08.03.2012
		US8558018 B2	15.10.2013
		EP2430010 A2	21.03.2012
		EP2430010 A4	03.10.2012
		CN102459214 A	16.05.2012
-----	-----	-----	-----