



(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C07D 307/12 (2006.01) **C07B 41/04** (2006.01)
C11D 1/58 (2006.01) **C07B 33/00** (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070790

(22) Fecha de presentación internacional:

12 de noviembre de 2013 (12.11.2013)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201232027

26 de diciembre de 2012 (26.12.2012)

ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **CORMA CANÓS, Avelino**; Instituto de Tecnología Química, Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES). **IBORRA CHORNET, Sara**; Instituto de Tecnología Química, Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES). **CLIMENT OLMEDO, María**

Jose; Instituto de Tecnología Química, Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES). **SULAY ARIAS CARRASCAL, Karen**; Instituto de Tecnología Química, Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

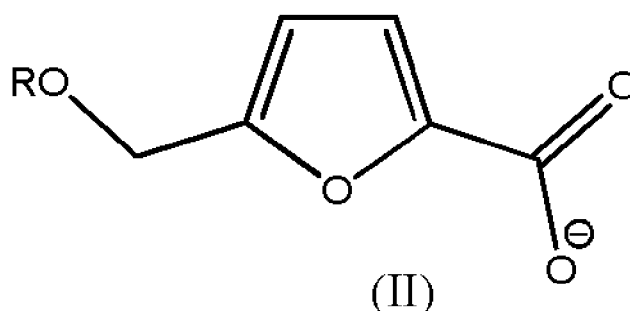
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, 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, VC, 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, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANIC MOLECULES USED AS NOVEL SURFACTANT AGENTS

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS ÚTILES COMO NUEVOS AGENTES SURFACTANTES



5-alcoximetilfuranoato

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing organic molecules, comprising the following steps: (a) a first step of selective esterification of the hydroxymethyl group of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in the presence of at least one carbonated chain compound and an acid catalyst in order to produce alcoxymethylfurfural; (b) a second step of selective oxidation of the formyl group of the compound obtained in the first step having a carboxylate group in the presence of at least one catalyst and a base. The product obtained corresponds to the following formula: where R is a hydrocarbonated structure of between 6 and 26 carbons.

(57) Resumen: Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas que comprende los siguientes pasos: (a) Un primer paso

[Continúa en la página siguiente]



WO 2014/102413 A1



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, **Publicada:**
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).

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

de eterificación selectiva del grupo hidroximetil del 5-hidroximetilfurfural (HMF) en presencia de, al menos, un compuesto de cadena carbonada y un catalizador ácido para obtener alcoximetilfurfural; (b) Un segundo paso de oxidación selectiva del grupo formil del compuesto obtenido en el primer paso a grupo carboxilato en presencia de al menos un catalizador y una base. Donde el producto obtenido responde a la siguiente fórmula: donde R es una estructura hidrocarbonada de entre 6 y 26 carbonos.

**PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MOLECÚLAS ORGÁNICAS ÚTILES COMO NUEVOS
AGENTES SURFACTANTES**

DESCRIPCIÓN

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 dos etapas que incluye como primer paso la eterificación selectiva del grupo hidroximetil con alcoholes lineales o alquilbencenos, seguida de la oxidación del grupo formil a carboxilato alcalino.

Antecedentes

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

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.

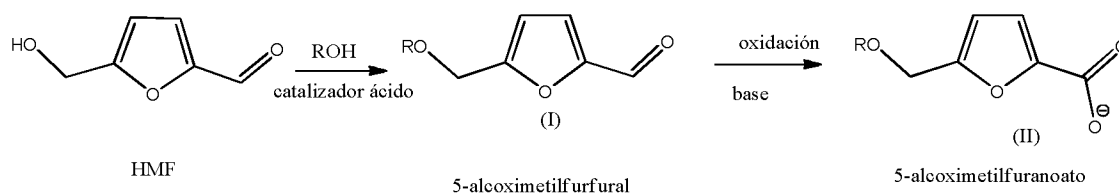
También se obtiene como subproducto en los procesos de pre-tratamiento hidrolítico de materiales celulósicos que se realizan para su posterior fermentación a bioetanol o biobutanol. En este caso, el HMF debe ser eliminado del medio debido a su efecto
5 inhibidor de la fermentación enzimática. Debido 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 incluyen desde aditivos para combustibles líquidos, monómeros para la producción de polímeros de alto valor, así como
10 compuestos químicos de alto valor añadido para la industria de la química fina, la valorización del HMF es de gran relevancia para el desarrollo de las biorefinerías.

Por otro lado, los surfactantes aniónicos son aquellos que en
15 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
20 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,
25 sales sódicas o potásicas de ácidos grasos, que se obtienen por saponificación (hidrólisis alcalina) de triglicéridos provenientes de grasas animales o aceites vegetales.

En la presente invención, y partiendo del HMF se han preparado una
30 serie de moléculas útiles como surfactantes aniónicos biodegradables 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
35 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.

El esquema general de la reacción según el procedimiento de la presente invención es el siguiente:



Esquema 1

La obtención de ácidos 5-alcoximetilfuranoicos ha sido descrita por Parker et al. en la patente US 4011334 mediante la síntesis de Williamson utilizando como reactivos el ácido 5-clorometil-2-furanoico y diferentes alcoholes en presencia de un hidruro alcalino como el hidruro sódico. En esta patente el ácido 5-alcoximetilfuranoico así obtenido es reducido posteriormente al correspondiente 5-alcoximetilfurfural de los que se reivindica su actividad hipolipemiante. En nuestro caso el producto deseado se obtiene directamente del HMF lo que supone una disminución de la cantidad de residuos generados ya que se evitan pasos intermedios.

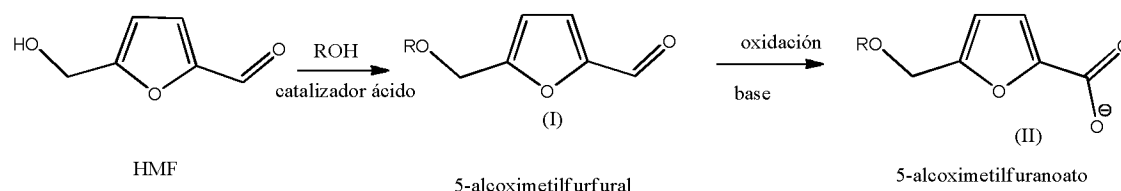
Por otra parte, la eterificación del HMF para obtener derivados del 5-alcoximetilfurfural como aditivos para diesel ha sido descrita previamente utilizando una gran variedad de alcoholes, particularmente de cadena corta (entre 2-8 carbonos), así como olefinas, partiendo de HMF, o hexosas en presencia de diferentes catalizadores ácidos tanto homogéneos como heterogéneos. (P. Lanza fame 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-(alcoxicarbonil)-2-furanóicos.

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 gracias a que la reacción se lleva a cabo en menos pasos evitando así la generación de residuos innecesarios y etapas de separación. Todo esto hace que el proceso sea interesante a la vez que novedoso.

Descripción de la invención

En la presente invención, se han preparado una serie de moléculas útiles como surfactantes aniónicos biodegradables de formula (II) y partiendo del HMF. El proceso de síntesis se realiza en dos etapas: una primera etapa consiste en la eterificación selectiva del grupo hidroximetil con alcoholes u olefinas que conferirá la parte hidrofóbica de la molécula, mientras que la parte hidrofílica se consigue mediante la oxidación selectiva del grupo aldehído a carboxilato alcalino. El esquema de la reacción está expuesto a continuación:



Esquema 1

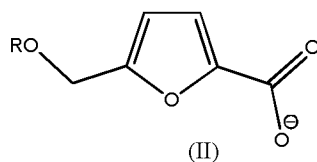
Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de moléculas orgánicas que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- a) Un primer paso de eterificación selectiva del grupo hidroximetil del 5-hidroximetilfurfural (HMF) en presencia de, al menos, un

compuesto de cadena carbonada y un catalizador ácido para obtener alcoximetilfurfural;

- b) Un segundo paso de oxidación selectiva del grupo formil del compuesto obtenido en el primer paso a grupo carboxilato en presencia de al menos un catalizador y una base.

Según el procedimiento de la presente invención, la molécula orgánica que se obtiene se corresponde con la fórmula:

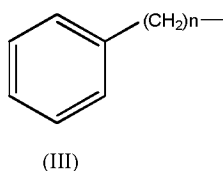


5-alcoximetilfuranoato

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

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 alquilbenceno de fórmula:



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

En el caso de que se trate de una cadena carbonada lineal, esta puede ser, al menos, un alcohol seleccionado entre alcohol primario, alcohol secundario y combinaciones de los mismos. De manera preferente el alcohol está seleccionado entre un alcohol lineal de entre 6 y 22 carbonos y alcoholes con estructura alquilbenceno. Además, según esta realización particular la relación molar entre alcohol:HMF del primer paso puede estar en un rango entre 1:1 y 20:1, preferentemente entre 2:1 y 1:1.

Según otra realización particular, el compuesto de cadena carbonada lineal del primer paso puede ser, al menos, una 1-olefina, preferentemente olefinas lineales que pueden tener una cadena de entre 6 y 22 carbonos, más preferentemente entre 6 y 20.

5

El primer paso de eterificación descrito en el procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 150 °C, preferentemente entre 100 y 120°C.

10

Según una realización particular, el primer paso se puede llevar a cabo en presencia de, al menos, un disolvente preferentemente seleccionado entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, DMSO, cetonas, líquidos iónicos, éteres (como por ejemplo éteres de etilenglicol tal como el etilenglicol dimetil éter) y combinaciones de los mismos. Un ejemplo de hidrocarburos utilizados puede ser hexano, tolueno, xileno y combinaciones de los mismos.

20 Como ya se ha comentado anteriormente, el `primer paso del procedimiento descrito se lleva a cabo en presencia de, al menos, un catalizador. Este catalizador puede ser un catalizador homogéneo, un catalizador heterogéneo o combinaciones de los mismos.

25 Así, en el caso particular de catalizadores homogéneos éste puede estar seleccionado entre ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y combinaciones de los mismos. De manera preferente pueden estar seleccionado entre los ácidos trifluoroacético, acético, ácido p-toluenosulfónico, HCl, H₂SO₄, HNO₃, fosfórico, triflatos, sales de Al, Zn, Sn, Fe, B tales como ZnCl₂, AlCl₃, FeCl₃, BF₃ y combinaciones de los mismos, preferentemente es p-toluenosulfónico.

35 En el caso particular de catalizadores heterogéneos, éste puede comprender centros ácidos Bronsted, centros ácidos Lewis o combinaciones de los mismos.

Según una realización particular de la presente invención, el catalizador puede estar seleccionado entre zeolitas, materiales mesoporosos, sales, ácidos de Lewis, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, ácidos soportados sobre sílice (tales como ácidos minerales soportados), óxidos metálicos, sulfuros metálicos, óxidos mixtos o combinaciones de los mismos.

Según una realización favorita, el catalizador puede ser, al menos, una zeolita ácida que puede comprender de manera preferente poros con anillos de 10 o más miembros. Además, esta zeolita ácida puede tener una estructura seleccionada entre MFI, FAU, MOR, BEA, MWW (tal y como se definen en el Atlas de Zeolitas de la IZA) y combinaciones de las mismas.

Según esta realización preferida, la zeolita ácida puede ser sometida a tratamientos post-síntesis con reactivos ácidos, básicos, vapor de agua o combinaciones de los mismos.

Según otra realización preferida, el catalizador utilizado en el primer paso del procedimiento puede ser, al menos, un material mesoporoso amorfo que puede estar seleccionado entre sílice, alúmina, aluminosilicatos, materiales con estructura tipo MCM-41, tipo SBA-15, tipo HMS y combinaciones de los mismos.

La cantidad de catalizador necesaria 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 HMF, preferentemente entre el 10-40%.

Por otro lado, el segundo paso de oxidación selectiva del procedimiento descrito también requiere de la presencia de, al menos, un catalizador. En este caso se prefiere un catalizador heterogéneo. Además, dicho catalizador puede comprender, de manera preferente, nanopartículas metálicas seleccionadas entre nanopartículas de metales nobles, nanopartículas de metales de transición y combinaciones de los mismos, más preferentemente dichas

nanopartículas pueden estar seleccionadas entre nanopartículas de Pd, Pt, Au, Ru, Ni, Co y combinaciones de las mismas.

5 Según una realización particular, dichas nanopartículas pueden estar soportadas en un soporte seleccionado entre Carbón, sílice, zeolitas, materiales mesoporosos (especialmente silicatos mesoporosos), arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropolíácidos, ácidos soportados sobre sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, óxidos mixtos o combinaciones de los mismos. En
10 el caso preferente de que se trate de óxido metálico, éste puede estar seleccionado entre CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y combinaciones de los mismos.

Según otra realización particular, el contenido de metal soportado
15 puede estar comprendido entre un 0,1 y un 2 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 1 % en peso.

Según otra realización particular, relación molar entre el producto obtenido en el primer paso y el metal está comprendida entre 50 y
20 300, preferentemente entre 50 y 200.

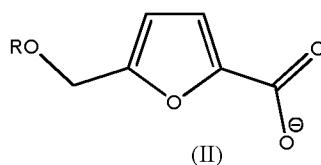
La reacción de oxidación selectiva del paso 2 se puede llevar a cabo en presencia de, al menos, un disolvente que puede estar seleccionado entre agua, mezclas de agua, un disolvente orgánico
25 polar y mezclas de los mismos. Como disolvente orgánico polar se pueden utilizar preferentemente alcoholes, nitrilos, cetonas o combinaciones de los mismos. Preferentemente se pueden utilizar metanol, etanol, acetonitrilo, acetona o combinaciones de los mismos en presencia de una base.

30 Según una realización particular la base del segundo paso de oxidación selectiva puede estar en una relación molar entre "el producto obtenido en el primer paso": "base" de entre 1:1 y 1:5, preferentemente entre 1:1 y 1:2.

35 Además, según la presente invención, es posible que el segundo paso de oxidación selectiva se pueda llevar a cabo en presencia de un

oxidante seleccionado entre aire, oxígeno y combinaciones de los mismos, donde dichos oxidantes se pueden encontrar a una presión entre 1 y 20 bares, preferentemente entre 5 y 10.

- 5 Según una realización particular de la presente invención, el segundo paso del procedimiento se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción comprendida entre 50 y 120 °C, preferentemente entre 60 y 100 °C.
- 10 El procedimiento descrito según la presente invención se puede llevar a cabo en un reactor seleccionado entre reactor continuo (por ejemplo un reactor de lecho fijo) y un reactor discontinuo (por ejemplo un reactor de tanque agitado).
- 15 Según una realización específica de la presente invención el catalizador utilizado en el paso uno y el paso dos es el mismo y se puede tratar de un catalizador bifuncional que comprende centros ácidos y centros metálicos.
- 20 Según otra realización particular el procedimiento se puede llevar a cabo en un sistema en continuo mediante un reactor de doble lecho fijo, uno conteniendo el catalizador ácido y el otro el catalizador metálico.
- 25 La presente invención también se refiere a una molécula orgánica obtenida según el procedimiento descrito anteriormente y que responde a la siguiente fórmula:



5-alcóximetilfuranoato

- Donde R es una estructura hidrocarbonada que comprende entre 6 y 26 carbonos, preferentemente entre 6 y 20.

Por último, la presente invención también se refiere al uso de una molécula orgánica descrita anteriormente y obtenida según el procedimiento de la presente invención como surfactantes aniónicos.

5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus 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
10 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.

EJEMPLOS

15 A continuación se describirán ejemplos no limitativos de la presente invención.

Ejemplo 1: Eterificación de HMF con n-octanol en presencia de un catalizador homogéneo

20

Un matraz que contiene 5-hidroximetilfurfural (HMF, 1 mmol) en tolueno (5 ml) se calienta en un baño termostatzado a la temperatura de 100 °C. A continuación, se le añade n-octanol (1 mmol) y ácido p-toluenosulfónico (PTSA, 4% en peso respecto al HMF).
25 La mezcla se mantiene a la misma temperatura bajo agitación magnética durante 7h. Transcurrido este tiempo, el crudo se lava con una disolución 1M de bicarbonato sódico y varias veces con agua. Finalmente la muestra se seca con sulfato sódico anhidro y el disolvente se elimina por destilación a presión reducida. El
30 análisis de la muestra y la identificación de los productos se llevaron a cabo utilizando un equipo de Cromatografía de Gases (CG) y Cromatografía de Gases- Masas (CG-MS). Los productos de reacción obtenidos fueron 5-(octiloximetil)furfural (70%). 5-(5-hidroximetilfurfuraloximetil)furfural (OBMF) (25%) y el dioctil
35 acetal de 5-(octiloximetil)furfural (5%).

Ejemplo 2: Eterificación de HMF con n-octanol en presencia de un catalizador heterogéneo

En un matraz que contiene una mezcla equimolar de HMF y n-octanol (1:1) sumergido en un baño termostatzado a la temperatura de 100 °C se le añade el catalizador sólido (40% en peso respecto al HMF) previamente activado. La activación del catalizador consistió en calentarlo a 100 °C a presión reducida durante 1h. Trascurrido cierto tiempo la muestra se analizó por CG y CG-MS. Los resultados mostraron la obtención de 5-(octiloximetil)furfural, 5-(5-hidroximetilfurfuraloximetil)furfural (OBMF) y dioctil acetal de 5-(octiloximetil)furfural. En la Tabla 1 se presentan los rendimientos y selectividades al compuesto (I) en presencia de diferentes catalizadores heterogéneos.

Tabla 1

Catalizador	Tiempo (h)	Conv. (%)	Rto. éter (I) (%)	Rto. OBMF (%)	Otros	Selec. Éter (I) (%)
Mordenite	1	62	34	25	3	55
	6	86	50	35	1	58
ZSM-5	1	50	40	10	—	80
	6	93	68	25	—	73
HY	1	19	9	9	1	47
	6	76	49	12	—	64
BetaH	1	96	78	16	1	81
	2.5	100	92	8	—	92
ITQ-2	1	64	43	20	1	67
	6	98	71	27	—	74
MCM-41	1	82	61	19	3	74
	6	100	83	15	2	83

Ejemplo 3: Eterificación de HMF con n-dodecanol en presencia de un catalizador heterogéneo

En un matraz que contiene una mezcla de HMF (1 mmol) y n-dodecanol (2 mmol) sumergido en un baño termostatzado a la temperatura de 100 °C se le añade zeolita Beta (40% en peso respecto al HMF) previamente activada. Después de 30 minutos de reacción el crudo se

filtro y se analizo por CG y CG-MS. Los resultados mostraron la obtención selectiva de 5-(dodeciloximetil)furfural con un rendimiento del 97%.

5 Ejemplo 4: Eterificación de HMF con 1-octeno en presencia de un catalizador heterogéneo.

En un matraz que contiene una mezcla de HMF (1mmol) y 1-octeno (2 mmol) sumergido en un baño termostatzado, se añade la zeolita Beta (50 % en peso con respecto al HMF) previamente activada. Finalizada la reacción, el crudo se filtro y se analizo por CG y CG-MS. Los resultados obtenidos a dos temperaturas diferentes se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2

Catalizador	T (°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento éter (%)
H-Beta	100	2	100	85
H-Beta	120	0.5	100	87

Ejemplo 5: Oxidación de 5-(octiloximetil)furfural para obtener ácido 5-(octiloximetil)-2-furanoico en presencia de un catalizador heterogéneo

Una disolución del éter 5-(octiloximetil)furfural (0.5 mmol, 119 mg), 7.5 mL de agua (millQ) y 0.5 mmol de NaOH se introducen en una autoclave que contiene Au/CeO₂ (con una relación molar éter/Au de 78). El reactor se presuriza con un flujo de aire hasta que la presión es de 10 bares. El crudo de la reacción se mantiene a presión constante bajo agitación magnética (1000 rpm) y a la temperatura de 65 °C. Al finalizar la reacción (6h) el catalizador se filtra y la fase acuosa se acidifica con H₂SO₄ hasta que el pH=2 y se le añade acetato de etilo para extraer los compuestos orgánicos. Los resultados del análisis de la fase orgánica utilizando las técnicas de CG y CG-MS mostraron que tras 6h de reacción se obtuvo selectivamente el ácido 5-(octiloximetil)-2-furanoico con un rendimiento del 100%.

Ejemplo 6: Oxidación de 5-(octiloximetil)furfural a 5-(octiloximetil)-2-furanoato sódico

Una disolución del éter 5-(octiloximetil)furfural (0.5 mmol, 119 mg), 7.5 mL de agua (millQ) y 0.5 mmol de NaOH se introducen en una autoclave que contiene Au/CeO₂ (con una relación molar éter/Au de 78). El reactor se presuriza con un flujo de aire hasta que la presión es de 10 bares. El crudo de la reacción se mantiene a presión constante bajo agitación magnética (1000 rpm) y a la temperatura de 65 °C. Tras 6h de reacción el catalizador se filtra y la fase acuosa se lava con acetato de etilo. Finalmente la fase acuosa se rotavapora obteniéndose un sólido que corresponde a la sal sódica del ácido 5-(octiloximetil)-2-furanoico con un rendimiento del 100%.

Ejemplo 7: Preparación de una zeolita con Oro (Zeo-Au)

A una disolución acuosa de 50 ml de ácido cloroáurico (HAuCl₄) de una concentración determinada se le agrega 1,25 g de zeolita. A dicha suspensión se le añade una disolución de alcohol polivinílico (PVA, 0,125 g) disuelto en agua desionizada (10 ml). La mezcla se mantiene bajo agitación magnética durante 30 minutos. A continuación se le añade gota a gota el agente reductor, que es una disolución acuosa de cloruro de tetrakis(hidroximetil)fosfonato (THPC, 0.38 M, 0,5 ml) seguido de la adición de una disolución acuosa de hidróxido sódico (0.38 M, 2.25 ml). La mezcla se agita continuamente durante 2h y se envejece 24 h. Finalmente el sólido se lavo tres veces con agua desionizada y una con etanol y se secó a 60 °C durante 16 h.

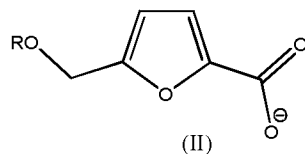
REIVINDICACIONES

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

(a) un primer paso de eterificación selectiva del grupo hidroximetil del HMF en presencia de, al menos, un compuesto de cadena carbonada y un catalizador ácido para obtener alcoximetilfurfural;

(b) un segundo paso de oxidación selectiva del grupo formil del compuesto obtenido en el primer paso a grupo carboxilato en presencia de al menos un catalizador y una base.

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

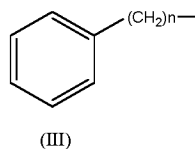


5-alcoximetilfuranoato

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

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.

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



donde el valor de n está entre 1 y 20.

5. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de cadena carbonada lineal del primer paso es, al menos, un alcohol seleccionado entre alcohol primario, alcohol secundario y combinaciones de los mismos.

6. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol está seleccionado entre un alcohol lineal y alcoholes con estructura alquilbenceno.

7. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre alcohol:HMF del primer paso está en un rango entre 1:1 y 20:1.

8. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de cadena carbonada lineal del primer paso es, al menos, una 1-olefina.

9. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 8, caracterizado porque la olefina tiene una cadena de entre 6 y 22 carbonos.

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

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, un disolvente.

12. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, DMSO, cetonas, líquidos iónicos, éteres y combinaciones de los mismos.

13. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente es un éter de etilenglicol.

5 14. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de, al menos, un catalizador homogéneo.

10 15. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 14, caracterizado porque el catalizador está seleccionado entre ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y combinaciones de los mismos.

15 16. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer paso se lleva a cabo en presencia de, al menos, un catalizador heterogéneo.

20 17. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador comprende centros ácidos Bronsted, centros ácidos Lewis o combinaciones de los mismos.

25 18. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador está seleccionado entre zeolitas, materiales mesoporosos, sales, ácidos de Lewis, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, ácidos sobre sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, óxidos mixtos o combinaciones de los mismos.

30 19. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 18, caracterizado porque el catalizador es, al menos, una zeolita ácida.

35 20. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 19, caracterizado porque la zeolita ácida comprende poros con anillos de 10 o más miembros.

21. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado porque la zeolita ácida tiene una estructura seleccionada entre MFI, FAU, MOR, BEA, MWW y combinaciones de las mismas.

5

22. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 19, caracterizado porque la zeolita ácida es sometida a tratamientos post-síntesis con reactivos ácidos, básicos, vapor de agua o combinaciones de los mismos.

10

23. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 18, caracterizado porque el catalizador es, al menos, un material mesoporoso amorfo.

15

24. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 23, caracterizado porque el material mesoporoso está seleccionado entre sílice, alúmina, aluminosilicatos, materiales con estructura tipo MCM-41, tipo SBA-15, tipo HMS y combinaciones de los mismos.

20

25. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxidación selectiva del segundo paso se lleva a cabo en presencia de, al menos, un catalizador heterogéneo.

25

26. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 25, caracterizado porque dicho catalizador comprende nanopartículas metálicas seleccionadas entre nanopartículas de metales nobles, nanopartículas de metales de transición y combinaciones de los mismos.

30

27. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 26, caracterizado porque dichas nanopartículas están seleccionadas entre nanopartículas de Pd, Pt, Au, Ru, Ni, Co y combinaciones de las mismas.

35

28. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 27, caracterizado porque dichas nanopartículas están soportadas en un soporte seleccionado entre carbón, sílice, zeolitas, materiales mesoporosos, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropolíácidos, ácidos soportados sobre sílice, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, óxidos mixtos o combinaciones de los mismos.

29. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 28, caracterizado porque dicho soporte es un óxido metálico seleccionado entre CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y combinaciones de los mismos.

30. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 28, caracterizado porque el contenido de metal soportado está comprendido entre un 0,1 y un 2 % en peso.

31. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el producto obtenido en el primer paso y el metal está comprendida entre 50 y 300.

32. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque la base del segundo paso de oxidación selectiva está en una relación molar entre "el producto obtenido en el primer paso": "base" de entre 1:1 y 1:5.

33. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo paso de oxidación selectiva se lleva a cabo en presencia de un oxidante seleccionado entre aire, oxígeno y combinaciones de los mismos.

34. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 33, caracterizado porque el oxidante se encuentra a una presión entre 1 y 20 bares.

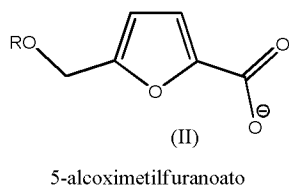
35. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo paso se lleva a cabo a una temperatura de reacción comprendida entre 50 y 120°C.

36. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo paso se lleva a cabo en presencia de, al menos, un disolvente seleccionado entre agua, mezclas de agua, un disolvente orgánico polar y combinaciones de los mismos.

37. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en un reactor seleccionado entre reactor continuo y un reactor discontinuo.

38. Procedimiento de obtención de moléculas orgánicas según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador utilizado en el paso uno y el paso dos es un catalizador bifuncional que comprende centros ácidos y centros metálicos.

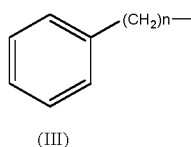
39. Molécula orgánica obtenida según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 38, caracterizada por la siguiente fórmula:



donde R está entre 6 y 26 carbonos.

40. Molécula orgánica según la reivindicación 39, caracterizada porque R es una cadena lineal de entre 6 y 22 átomos de carbono.

41. Molécula orgánica según la reivindicación 39, caracterizada porque R es una estructura alquilbenceno de fórmula:



donde el valor de n está entre 1 y 20.

42. Uso de una molécula orgánica descrita las reivindicaciones 39 a 41, y obtenida según el procedimiento descrito en las
5 reivindicaciones 1 a 38 como surfactantes aniónicos.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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, C11D, C07B

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, BD-TXT, NPL, XPESP, BIOSIS, CAS.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P-X	Arias, K. S. et al. "Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural". ChemSusChem, 2014, Vol. 7, pages 210-220. See page 216, column 1, paragraphs 2-3 and column 2; page 217.	1-42
X	EP 0374886 A2 (MERRELL DOW PHARMACEUTICALS INC.) 27/06/1990. Page 2, lines 40-52; page 8, lines 2-58; page 9, lines 1-48.	39,40
X	WO 2004/012656 A2 (APPLIED RESEARCH SYSTEMS ARS HOLDING N.V.) 12/02/2004. Claims 1 and 46; page 1, paragraph 2; page 41, paragraph 4.	39,41

☒ 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
29/01/2014

Date of mailing of the international search report
(03/02/2014)

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer
N. Martín Laso

Telephone No. 91 3493278

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070790

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/132740 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY) 18/11/2010. Paragraphs 2, 9, 18, 19; Example 1.	1-42
A	Casanova, O. et al. "Biomass into Chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria". Journal of Catalysis, 2009, Vol. 265, pages 109-116. See Abstract, Scheme 1.	1-42
A	Casanova, O. et al. "Chemicals from biomass: Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 5,5'(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) with solid catalysts". Journal of catalysis, 2010, Vol. 275, pages 236-242. See Abstract, Section 2.2.	1-42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2013/070790

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP0374886 A2	27.06.1990	PH26687 A CN1043711 A PT92633 A NO895158 A JPH02221269 A HUT52492 A DK650089 A ZA8909742 A NZ231856 A CA2005991 A1 AU4693089 A AU621434B B2 US4980371 A	15.09.1992 11.07.1990 29.06.1990 22.06.1990 04.09.1990 28.07.1990 22.06.1990 26.09.1990 28.05.1991 21.06.1990 28.06.1990 12.03.1992 25.12.1990
----- WO2004012656 A2	----- 12.02.2004	----- AU2003252149 A1 AU2003252149 A8	----- 23.02.2004 23.02.2004
----- WO2010132740 A2	----- 18.11.2010	----- US2012059178 A1 US8558018 B2 EP2430010 A2 EP2430010 A4 CN102459214 A	----- 08.03.2012 15.10.2013 21.03.2012 03.10.2012 16.05.2012
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070790

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/12 (2006.01)

C11D1/58 (2006.01)

C07B41/04 (2006.01)

C07B33/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2013/070790

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

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, C11D, C07B

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, BD-TXT, NPL, XPESP, BIOSIS, CAS.

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P-X	Arias, K. S. et al. "Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural". ChemSusChem, 2014, Vol. 7, páginas 210-220. Ver página 216, columna 1, párrafos 2-3 y columna 2; página 217.	1-42
X	EP 0374886 A2 (MERRELL DOW PHARMACEUTICALS INC.) 27/06/1990. Página 2, líneas 40-52; página 8, líneas 2-58; página 9, líneas 1-48.	39,40
X	WO 2004/012656 A2 (APPLIED RESEARCH SYSTEMS ARS HOLDING N.V.) 12/02/2004. Reivindicaciones 1 y 46; página 1, párrafo 2; página 41, párrafo 4.	39,41

☒ 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.
29/01/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03 de febrero de 2014 (03/02/2014)

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
N. Martín Laso
Nº de teléfono 91 3493278

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2013/070790

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	WO 2010/132740 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY) 18/11/2010, Párrafos 2, 9, 18, 19; Ejemplo 1.	1-42
A	Casanova, O. et al. "Biomass into Chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria". Journal of Catalysis, 2009, Vol. 265, páginas 109-116. Ver Resumen, Esquema 1.	1-42
A	Casanova, O. et al. "Chemicals from biomass: Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 5,5'-(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) with solid catalysts". Journal of catalysis, 2010, Vol. 275, páginas 236-242. Ver Resumen, Apartado 2.2.	1-42

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070790

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP0374886 A2	27.06.1990	PH26687 A CN1043711 A PT92633 A NO895158 A JPH02221269 A HUT52492 A DK650089 A ZA8909742 A NZ231856 A CA2005991 A1 AU4693089 A AU621434B B2 US4980371 A	15.09.1992 11.07.1990 29.06.1990 22.06.1990 04.09.1990 28.07.1990 22.06.1990 26.09.1990 28.05.1991 21.06.1990 28.06.1990 12.03.1992 25.12.1990
----- WO2004012656 A2	----- 12.02.2004	----- AU2003252149 A1 AU2003252149 A8	----- 23.02.2004 23.02.2004
----- WO2010132740 A2	----- 18.11.2010	----- US2012059178 A1 US8558018 B2 EP2430010 A2 EP2430010 A4 CN102459214 A	----- 08.03.2012 15.10.2013 21.03.2012 03.10.2012 16.05.2012
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C07D307/12 (2006.01)

C11D1/58 (2006.01)

C07B41/04 (2006.01)

C07B33/00 (2006.01)