



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 345 028**

⑫ Número de solicitud: 200900738

⑬ Int. Cl.:

C07C 269/04 (2006.01)

C07C 263/04 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **10.03.2009**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2010**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
13.09.2010

⑱ Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT-Edif. 6G, Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑲ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;
García Gómez, Hermenegildo y
Juárez Marín, Raquel**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Preparación de carbamatos en “one pot” con catalizadores sólidos.**

㉒ Resumen:

Preparación de carbamatos en “one pot” con catalizadores sólidos.

Preparación de carbamatos en un solo reactor (“one pot”) con catalizadores sólidos que comprende, la reacción entre al menos:

- un compuesto nitro,

- un carbonato orgánico de fórmula (OR)(OR')C=O,

- un gas seleccionado entre hidrógeno gas, una mezcla de gases conteniendo hidrógeno y compuestos precursores de hidrógeno,

- un catalizador que comprende al menos un óxido metálico y que puede además contener un elemento de los grupos 8, 9, 10 y 11 del sistema periódico.

Los carbonatos obtenidos pueden ser transformados en sus correspondientes isocianatos.

ES 2 345 028 A1

DESCRIPCIÓN

Preparación de carbamatos en “one pot” con catalizadores sólidos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de carbamatos mediante reacción de compuestos nitro con carbonatos orgánicos en presencia de hidrógeno y catalizadores heterogéneos.

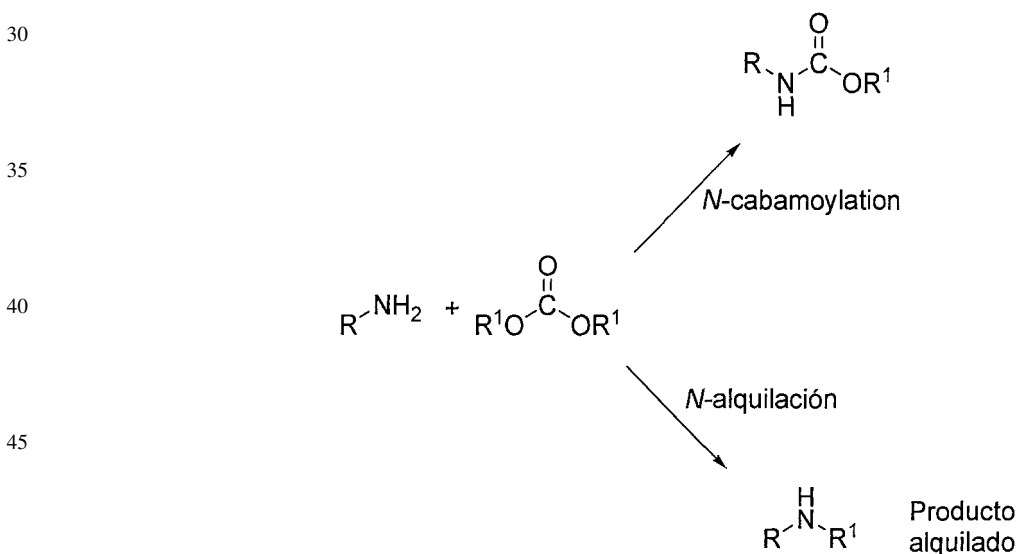
10 **Estado de la técnica**

Los carbamatos orgánicos son compuestos ampliamente utilizados en un gran número de aplicaciones incluidas preparaciones farmacéuticas y producción de agrocompuestos (pesticidas y herbicidas). De especial relevancia es el uso de carbamatos como precursores en la síntesis de isocianatos que pueden ser empleados como monómeros en la síntesis de poliuretanos.

Uno de los procesos industriales para la síntesis de poliuretanos se basa en la obtención de isocianatos por reacción de aminas con fosgeno. La toxicidad del fosgeno determina que sea sumamente conveniente buscar alternativas a este reactivo para la preparación de isocianatos. En ese sentido, una de las posibles vías alternativas para sintetizar isocianatos a partir de aminas consiste en emplear carbamatos como intermediarios. La preparación de carbamatos podría llevarse a cabo por reacción de carbonatos orgánicos con aminas (P200802101) sin necesidad de utilizar fosgeno.

Sin embargo, los carbonatos de dialquilo pueden reaccionar con aminas de dos maneras diferentes. Bien formando carbamatos ó bien formando productos de *N*-alquilación. Esta segunda reacción actúa compitiendo con la primera y es indeseable cuando lo que se persigue es la síntesis de carbamatos selectiva (Esquema 1).

Esquema 1



El carbonato orgánico más ampliamente utilizado y que ha sido objeto de una mayor atención debido a su accesibilidad es el carbonato de dimetilo, aunque otros carbonatos de dialquilo y carbonatos alicíclicos pueden actuar de forma análoga al carbonato de dimetilo y pueden actuar en presencia de aminas como agentes alquilantes o carbamoilantes. Otros carbonatos orgánicos que pueden emplearse son carbonatos aromáticos como el difenilcarbonato o carbonatos con grupos alquilos polifluorados.

Otra posibilidad de obtención de carbamatos sería su obtención directamente desde compuestos nitro a través de una reducción del nitrocompuesto y su posterior carbamoilación.

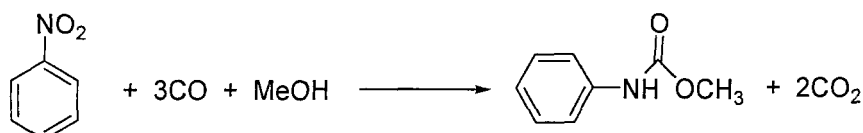
La reacción de formación de carbamatos a partir de nitrocompuestos ha sido ampliamente estudiada y reportada en la literatura. La mayoría de los experimentos descritos se refieren a la obtención de carbamatos orgánicos mediante la carbonilación reductiva de compuestos nitroaromáticos utilizando complejos de paladio y CO como agente carbonilante (IT1318396; Michela Gasperini *et al.* Adv. Synthesis Catalist 2005, 347, 105-120; Petra Wehman *et al.* Organometallics 1994, 13, 4856-4869). Existen otras referencias que describen la reacción de nitroaromáticos para dar carbamatos: Ragaini, F., Cenini, S. & Querci, C. in Belg. FIELD Full Journal Title: 22 pp. ((Eni S.p.A., Italy; Enichem S.p.A.). Be, 2002); Dahlhaus, J. & Hoehn, A. in Ger. Offen. FIELD Full Journal Title: 7 pp. ((BASF A.-G., Germany). De, 1997); Yamada, M., Murakami, K., Nishimura, Y., Nakajima, F. & Matsuo, N. in Eur. Pat. Appl. FIELD Full Jour-

nal Title: 10 pp. ((Babcock-Hitachi K. K., Japan). Ep, 1990); Drent, E. & Van Leeuwen, P. W. N. M. in Eur. Pat. Appl. FIELD Full Journal Title: 23 pp. ((Shell Internationale Research Maatschappij B. V., Neth.). Ep, 1983); Stapersma, J. & Steernberg, K. in Eur. Pat. Appl. FIELD Full Journal Title: 7 pp. ((Shell Internationale Research Maatschappij B. V., Neth.). Ep, 1988).

Así se ha descrito que los compuestos nitroaromáticos reaccionan con 3 equivalentes de monóxido de carbono en medio alcohólico para formar carbamatos.

Esquema 1

Reducción de nitrobenceno con monóxido de carbono en presencia de metanol para formar N-fenilcarbamato



Los métodos propuestos en la citada técnica para producir carbamatos por reacción de nitrocompuestos y CO presentan una serie de desventajas. En primer lugar, el uso de catalizadores metálicos solubles (normalmente de Pd) para la citada reacción requieren procesos costosos para recuperar el catalizador y para obtener carbamatos con la pureza que exige su posterior utilización industrial. Además estos catalizadores generalmente pierden su actividad en el transcurso de la reacción, y en el caso de ser recuperados, no se pueden reciclar al proceso, lo que supone un coste relativamente elevado de catalizador y la formación de residuos metálicos indeseables desde el punto de vista medioambiental. Además, algunos procesos producen una cantidad excesiva de N-Alquilación y/o bajo rendimiento de carbamatoilación, requiriendo además, temperaturas elevadas y/o tiempos relativamente largos de reacción.

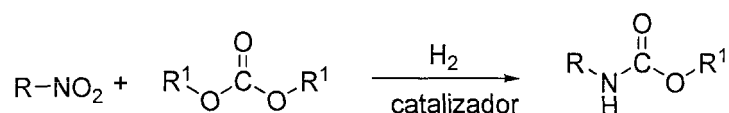
Otro inconveniente es que el proceso genera dos equivalentes de dióxido de carbono por cada equivalente de carbamato formado. En este contexto, aquellas series de procesos donde no se genera CO₂ (CO₂ neutros) son los más interesantes desde el punto de vista medioambiental. Por ello, cuando los productos de partida consumen directa o indirectamente (caso de los carbonatos orgánicos) el dióxido de carbono son de mayor atractivo que los que parten de monóxido de carbono, el cual se obtiene por la gasificación del carbón o hidrocarburos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de carbamatos en un solo reactor "one pot" caracterizado porque comprende, la reacción entre al menos:

- un compuesto nitro,
- un carbonato orgánico de fórmula (OR)(OR')C=O,
- un gas seleccionado entre hidrógeno gas, una mezcla de gases conteniendo hidrógeno y compuestos precursores de hidrógeno,
- un catalizador que comprende al menos un óxido metálico, seleccionado de manera preferente entre CeO₂, ZrO₂, La₂O₃, TiO₂, Y₂O₃ y combinaciones de los mismos, más preferentemente CeO₂.

Dicho procedimiento puede tener el esquema de reacción siguiente:



Los procesos en un solo reactor (one pot) son una estrategia destinada a intensificar los procesos para mejorar la eficiencia de las reacciones en las que un reactante es sometido a sucesivas reacciones químicas en un único reactor. Estas reacciones están siendo ampliamente estudiadas debido a sus numerosas ventajas como la eliminación de los procesos de separación y purificación de intermedios con el consiguiente aumento de producción y disminución de inversión y formación de residuos.

Según una realización preferida del procedimiento de la invención, el catalizador comprende además de uno de los óxidos metálicos antes descritos, al menos un elemento de los grupos 8, 9, 10, 11 y combinaciones de los mismos, preferentemente Fe, Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Rh, Ir y combinaciones de los mismos. Dicho elemento es de manera preferente Au.

Los óxidos metálicos, se pueden emplear como soporte. El tamaño de partícula del soporte puede estar comprendido entre varios nanómetros hasta varias micras. El óxido puede ser estequiométrico o la proporción entre el metal y el oxígeno diferir de la esperable en base a las valencias de los elementos. Como ya se ha comentado, estos óxidos metálicos exhiben una actividad catalítica intrínseca promoviendo la reacción de N-carbamoylación entre las aminas formadas *in situ* en la hidrogenación de los compuestos nitro y carbonatos orgánicos. También se ha comprobado que la eficiencia catalítica inherente a los óxidos metálicos en términos de velocidad de reacción puede ser mejorada en algunos casos con la deposición de nanopartículas de un elemento según las condiciones de reacción.

El tamaño de partícula preferido del óxido metálico que comprende el catalizador mencionado está entre 1 y 50 nm.

Según una realización preferente, el elemento o elementos que pueden ser añadidos al óxido metálico o cualquiera de sus combinaciones pueden estar en un porcentaje preferente entre 0,01 y 10% en peso con respecto al catalizador, más preferentemente entre 0,1 y 6%. Además, dicho elemento puede tener un tamaño de partícula seleccionado entre 1 y 20 nm, más preferentemente entre 2 y 10 nm.

Según una realización preferente el catalizador comprende, además, un metal alcalino o alcalinotérreo. Este metal puede ser de manera preferente Na.

Según una realización particular, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura preferente entre 20 y 250°C más preferentemente entre 90 y 160°C y a una presión preferente entre 1 y 20 bares más preferentemente entre 2 y 10 bares.

En la presente invención, se ha encontrado que, óxidos metálicos nanoparticulados conteniendo uno o más elementos son capaces de catalizar selectivamente la reacción entre un nitrocompuesto y un carbonato orgánico en presencia de un gas reductor como por ejemplo el H₂.

En los casos en los que el catalizador comprende al menos un segundo elemento, el tamaño de las nanopartículas de dicho elemento es importante para la actividad catalítica, ya que la actividad del catalizador disminuye fuertemente cuando las partículas que contienen el elemento o elementos de los grupos 8, 9, 10 y 11 superan un tamaño de 20 nm. Un tamaño de partícula más adecuado según el procedimiento de la presente invención estaría entre 1 y 20 nm, preferiblemente entre 2 y 10 nm.

Se ha observado en el presente estudio que por ejemplo, el óxido de cerio de tamaño de partícula nanométrico (>20 nm) exhibe una actividad catalítica para promover la carbamoylación de las aminas que se pueden generar *in situ* por reducción de los compuestos nitro.

Para llevar a cabo la reacción de carbamoylación de nitrocompuestos en un solo proceso por acoplamiento de dos reacciones se pueden emplear, por ejemplo, temperaturas entre 20 y 200°C, y presión suficiente como para mantener los reactivos en fase líquida.

Así una realización preferida de la presente invención consiste en 0,1-2% en peso de Au con tamaño de cristal entre 2 y 5 nm sobre óxido de cerio.

Los carbonatos utilizados según el procedimiento de la presente invención pueden ser, al menos un carbonato orgánico de fórmula (OR)(OR')C=O, donde R y R' pueden estar seleccionados entre grupos alquilo sustituidos entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos arilos sustituidos y grupos arilos no sustituidos.

De acuerdo con una realización preferida R y R' son idénticos y son grupos alquilo simples como metilo o etilo. De manera preferida, el carbonato puede estar seleccionado entre carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

Entre los carbonatos cíclicos tienen especial importancia los derivados del etilenglicol, propilenglicol y de la glicerina.

Según una realización preferida, R y R' pueden ser grupos alquilo fluorados. Según esta realización preferida, el carbonato orgánico puede estar seleccionado entre carbonato de bis(2-fluoroetilo), carbonato de bis(3-fluoropropilo), carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo), carbonato de bis(1,3-difluoro-2-propilo), carbonato de bis(1,1,1-trifluoro-2-propilo), carbonato de bis(2,2,3,3-tetrafluoro propilo), carbonato de bis(2,2,3,3,3-pentafluoropropilo), carbonato de bis(1-fluoro-2-butilo), carbonato de bis(2-fluoro-1-butilo), carbonato de bis(1-fluoro-2-metil-2-propilo), carbonato de bis(2-fluoro-2-metil-1-propilo), carbonato de bis(1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexilo), carbonato de bis(perfluoroocetilo), carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo), preferentemente carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo).

Además, el procedimiento de la presente invención, comprende entre otros, un compuesto nitro de fórmula



donde R está selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido con 6 a 15 átomos de carbono, arilalquilo sustituido o no sustituido con 7 a 15 átomos de carbono, alquenilo sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, alquinilo sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido con 3 a 20 átomos de carbono, cicloalquenilo sustituido o no sustituido con 4 a 20 átomos de carbono y cicloalquinilo sustituido o no sustituido con 5 a 20 átomos de carbono; y n es 1, 2, 3, 4, 5 ó 6.

Según una realización preferente, el compuesto es un compuesto nitroaromático que está seleccionado entre el grupo que consiste en nitrobenzeno, nitrotoluenos, 2,4-dinitrotolueno, 1,3-dinitrobenzeno, bis(nitrofenil)metano.

Según otra realización preferente el nitro compuesto puede estar seleccionado entre heterociclos nitrogenados de cinco y seis miembros con grupos nitro.

Según otra realización preferente el nitro compuesto es un compuesto alifático donde la cadena alifática contiene entre 1 y 20 carbonos. Más preferentemente el nitro compuesto alifático está seleccionado entre nitrometano, nitroetano, nitroeteno, 1,4-dinitrobutano, 1,6-dinitrohexano, 1,8-dinitrooctano, 1,10-dinitrodecano y 1,12-dinitrododecano.

El procedimiento de la presente invención permite obtener carbamatos alifáticos y aromáticos de nitrocompuestos con un alto rendimiento y elevada pureza mientras que el carácter heterogéneo del catalizador sólido facilita su separación, recuperación y reutilización. Los carbamatos obtenidos según el procedimiento de la presente invención pueden además, transformarse en su correspondiente isocianato, por ejemplo por tratamiento térmico ó mediante reacción en medio básico o con el empleo de catalizadores.

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 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

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

Ejemplo 1

Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno

En una matraz de vidrio reforzado de 5 ml capaz de cerrar herméticamente a presión se coloca carbonato de dimetilo (2 ml), 2,4-dinitrotolueno (150 mg), el catalizador de Au/CeO₂ (100 mg, 1% en peso de oro respecto al cerio) y el reactor se cierra. Tras purgar con N₂ durante 5 minutos, el reactor se carga con gas hidrógeno a una presión de 15 bares. El reactor se sumerge en un baño de silicona precalentado a 150°C y la mezcla se agita magnéticamente durante 23 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se lleva a presión atmosférica y se abre. El catalizador se filtra y la fase líquida se analiza por cromatografía gaseosa. Se observa la desaparición del 2,4-dinitrotolueno y la formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno en un 63% de rendimiento. Se detectan cantidades menores (20%) de mezclas orto y para del derivado de 2,4-diaminotolueno mono carbamiloado.

Ejemplo 2

Formación del O-metil N-fenil carbamato

En una matraz de vidrio reforzado de 5 ml capaz de cerrar herméticamente a presión se coloca carbonato de dimetilo (2 ml), nitrobenzeno (125 mg), el catalizador de Au/CeO₂ (100 mg, 1% en peso de oro respecto al cerio) y el reactor se cierra. Tras purgar con N₂ durante 5 minutos, el reactor se carga con gas hidrógeno a una presión de 15 bares. El reactor se sumerge en un baño de silicona precalentado a 150°C y la mezcla se agita magnéticamente durante 23 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se lleva a presión atmosférica y se abre. El catalizador se filtra y la fase líquida se analiza por cromatografía gaseosa. Se observa la formación de O-metil N-fenil carbamato en un 50% de rendimiento. Se observa la presencia de anilina (20%), mientras que no se detecta la presencia del nitrobenzeno de partida.

Ejemplo 3

Formación del 1,6-bis(metoxycarbonilamino)hexano

5 En un reactor de vidrio reforzado de 5 ml de capacidad se introducen 2 ml de carbonato de dimetilo y se añaden 150 mg de 1,6-dinitrohexano y 100 mg de Au/CeO₂ (1% en peso de oro respecto al cerio). El reactor se cierra y se purga con N₂ para eliminar el oxígeno de la disolución. Seguidamente el reactor se carga a 15 bares de hidrógeno y se sumerge en un baño de silicona precalentado a 90°C. La suspensión se agita magnéticamente durante 8 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se descarga a presión atmosférica, se abre y la mezcla se filtra. Un análisis por cromatografía de gases revela la presencia de 1,6-bis(metoxycarbonilamino)hexano en un 85% de rendimiento.

Ejemplo 4

15 *Formación del 1,3-bis(metoxycarbonilamino)tolueno*

En una matraz de vidrio reforzado de 5 ml que es susceptible de ser herméticamente cerrado a presión, se coloca carbonato de dimetilo (2 ml), meta-dinitrobenceno (150 mg), el catalizador de Au/CeO₂ (100 mg, 1% en peso de oro respecto al titanio). Se añade un agitador magnético y se procede a cerrar el reactor. Tras purgar con N₂ durante 5 minutos, el reactor se carga con gas hidrógeno a una presión de 15 bares. El reactor se sumerge en un baño de silicona precalentado a 150°C y la mezcla se agita magnéticamente durante 23 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se lleva a presión atmosférica y se abre. El catalizador se filtra y la fase líquida se analiza por cromatografía gaseosa. Se observa la formación del 1,3-bis(metoxycarbonilamino)benceno en un 60% de rendimiento. Se detectan cantidades menores (20%) de 1,3-diaminobenceno mono carbamoilado.

Ejemplo 5

Formación del 2,4-bis(etoxycarbonilamino)tolueno

30 Se procede de forma análoga al protocolo indicado en el ejemplo 1, pero empleando la misma cantidad de carbonato de dietilo en lugar de carbonato de dimetilo. Tras llevar a cabo la reacción a 160°C durante 24 h, el análisis del crudo de reacción revela la presencia de 2,4-bis(etoxycarbonilamino)tolueno en un 50% de rendimiento. Se detectan cantidades menores (15%) de mezclas orto y para del derivado de 2,4-diaminotolueno mono carbamoilado.

Ejemplo 6

Reuso del catalizador de Au/CeO₂

40 Se procede como se indica en el ejemplo 1. Transcurrida la reacción y tras separar la fase líquida, el catalizador sólido se recoge del filtro de Nylon, se lava con metanol, se deja secar y se usa en una reacción empleando las mismas cantidades de reactivo y condiciones procedimentales que se indican en el ejemplo 1. Transcurridas 12 h, la mezcla de reacción se filtra y se analiza por cromatografía de gases obteniéndose los mismos resultados, es decir 2,4-bis(metoxycarbonilamino)tolueno en un 63%, que se han indicado en el ejemplo 1.

El reuso del catalizador se llevó a cabo otra tercera vez y, operando en las mismas condiciones, se obtuvo un rendimiento en 2,4-bis(metoxycarbonilamino)tolueno en un 60%.

Ejemplo 7

Formación del 2,4-bis(metoxycarbonilamino)tolueno catalizada por nanopartículas de óxido de cerio

55 El catalizador del presente ejemplo es un óxido de cerio nanoparticulado que se prepara por hidrólisis de una disolución de nitrato de cerio a pH 8 empleando una disolución acuosa de hidróxido amónico (20% en peso) como base para ajustar el pH. La disolución coloidal resultante de CeO₂ somete a diálisis hasta eliminar los nitratos y posteriormente se recupera el CeO₂ nanocristalino por centrifugación. La reacción de hidrogenación/carbamoilación del 2,4-dinitrotolueno se lleva a cabo como se indicó en el ejemplo 1, pero utilizando como catalizador CeO₂ (231.8 mg) con lo que se obtuvo después de 23 h de reacción una mezcla en la que la conversión del 2,4-dinitrotolueno fue del 53%, estando presente el compuesto 2,4-diaminotolueno con una selectividad del 10% y una mezcla de los correspondientes dicarbamatos en un 90% de selectividad global.

Ejemplo 8

Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno catalizada por nanopartículas de oro soportadas en óxido de cerio nanoparticulado dopado con Na⁺

El catalizador del presente ejemplo es un Au/CeO₂ (263.6 mg) que se somete a un tratamiento posterior consistente en la impregnación con bicarbonato de sodio (3.2 mg) a fin de neutralizar por dopaje los posibles centros ácidos de la superficie del óxido de cerio nanocrystalino. La reacción de carbamoylación del 2,4-diaminotolueno se lleva a cabo como se indicó en el ejemplo 1, pero utilizando como catalizador Au/(Na⁺)CeO₂ (208.2 mg) con lo que se obtuvo después de 23 h de reacción una mezcla en la que la conversión del 2,4,-dinitrotolueno fue del 96%, estando presente la 2,4-diaminotolueno y el correspondiente dicarbamato con una selectividad del 37 y 63%, respectivamente.

Ejemplo 9

Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno catalizada por nanopartículas de oro (interior)-paladio(exterior) soportadas en óxido titanio en fase anatasa

El catalizador se prepara como se describe en el estado del arte (Enache, D. I. *et al.* Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. Science 311, 362-365 (2006).) Este catalizador está constituido por nanopartículas de oro decoradas con nanopartículas de paladio que están soportadas sobre el óxido de titanio comercial denominado P-25 (Degusa). La carga de oro es 0.8% y la de paladio es de un 0.5%, ambos en peso.

Con este catalizador y operando como se describe en el ejemplo 1 se obtiene tras 24 h de reacción una mezcla en la que la conversión del 2,4-dinitrotolueno fue del 95% y que contiene 2,4-diaminotolueno en un 5% junto con una mezcla de derivados mono- y dicarbamatos de la diamina aromática en un 87%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de carbamatos en un solo reactor, “*one pot*”, **caracterizado** porque comprende, la reacción entre al menos:
 - un compuesto nitró,
 - un carbonato orgánico de fórmula $(OR)(OR')C=O$,
 - un gas seleccionado entre hidrógeno gas, una mezcla de gases conteniendo hidrógeno y compuestos precursores de hidrógeno.
 - un catalizador que comprende al menos un óxido metálico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el óxido metálico está seleccionado entre CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 y combinaciones de los mismos.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el óxido metálico es CeO_2 .
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el tamaño de partícula del óxido metálico que comprende el catalizador está entre 1 y 50 nm.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador comprende además al menos un elemento de los grupos 8, 9, 10, 11 y combinaciones de los mismos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el elemento está seleccionado entre Fe, Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Rh, Ir y combinaciones de los mismos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el elemento es oro.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque el elemento se encuentra en un porcentaje entre 0,01 y 10% en peso.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el elemento se encuentra en un porcentaje entre 0,1 y 6% en peso.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado** porque el elemento tiene un tamaño de partícula entre 1 y 20 nm.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el elemento tiene un tamaño de partícula entre 2 y 10 nm.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 250°C.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una presión entre 1 y 20 bares.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador comprende, además, un metal alcalino o alcalinotérreo.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque R y R' están seleccionados entre grupos alquilo sustituidos entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos arilos sustituidos y grupos arilos no sustituidos.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el carbonato es carbonato de dimetilo.
17. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el carbonato es carbonato de dietilo.
18. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el carbonato está seleccionado entre carbonatos derivados del etilenglicol, propilenglicol o de la glicerina.
19. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque R y R' son grupos alquilo fluorados.
20. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el carbonato está seleccionado entre carbonato de bis(2-fluoroetilo), carbonato de bis(3-fluoropropilo), carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo), carbonato de bis(1,3-difluoro-2-propilo), carbonato de bis(1,1,1-trifluoro-2-propilo), carbonato de bis(2,2,3,3-tetrafluoro propilo), carbonato

de bis(2,2,3,3,3-pentafluoropropilo), carbonato de bis(1-fluoro-2-butilo), carbonato de bis(2-fluoro-1-butilo), carbonato de bis(1-fluoro-2-metil-2-propilo), carbonato de bis(2-fluoro-2-metil-1-propilo), carbonato de bis(1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexilo), carbonato de bis(perfluorooctilo), carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo).

21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque el carbonato es carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo).

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el nitroaromático es un nitrocompuesto de fórmula



donde R está selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido con 6 a 15 átomos de carbono, arilalquilo sustituido o no sustituido con 7 a 15 átomos de carbono, alqueno sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, alquinilo sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido con 3 a 20 átomos de carbono, cicloalqueno sustituido o no sustituido con 4 a 20 átomos de carbono y cicloalquinilo sustituido o no sustituido con 5 a 20 átomos de carbono; y n es 1, 2, 3, 4, 5 ó 6.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** porque el nitrocompuesto es un compuesto nitroaromático.

24. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el nitrocompuesto está seleccionado entre nitrobenceno, nitrotoluenos, 2,4,-dinitrotolueno, 1,3-dinitrobenceno, bis(nitrofenil)metano.

25. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** porque el nitro compuesto es un compuesto alifático donde la cadena alifática contiene entre 1 y 20 carbonos.

26. Procedimiento según la reivindicación 25 donde el nitro compuesto alifático está seleccionado de nitrometano, nitroetano, nitroeteno, 1,4-dinitrobutano, 1,6-dinitrohexano, 1,8-dinitrooctano, 1,10-dinitrodecano y 1,12-dinitrodecano.

27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende, además, transformar los carbamatos obtenidos en el correspondiente isocianato.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 345 028

⑫ Nº de solicitud: 200900738

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 10.03.2009

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2007/116111 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIV. POLITECNICA VALENCIA) 18.10.2007, reivindicaciones 1-10,13,17-22	1-27
A	WO 2007/015852 A2 (DOW GLOBAL TECHN.) 08.02.2007, reivindicación 1	1-27
A	WO 99/47493 A1 (HUNTSMAN ICI CHEMICALS) 23.09.1999, páginas 2-4, reivindicaciones	1-27
A	A.M. TAFESH et al., "A review of the selective catalytic reduction of aromatic nitro compounds into aromatic amines, isocyanates, carbamates and ureas using CO", Chem. Rev., 1996, vol. 96, páginas 2035-2052	1-27
A	US 2005/0222450 A1 (S.P. GUPTE et al.) 06.10.2005, todo el documento	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

09.07.2010

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 269/04 (2006.01)

C07C 263/04 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

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

C07C, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.07.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-27	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-27	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2007/116111 A1	2007
D02	WO 2007/015852 A2	2007
D03	WO 99/47493 A1	1999
D04	Chem. Rev., 1996, vol. 96, páginas 2035-2052	1996
D05	US 2005/0222450 A1	2005

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de preparación de carbamatos en un único reactor a partir de compuestos nitro y carbonatos orgánicos en presencia de hidrógeno gas o una mezcla de gases que contienen hidrógeno y un catalizador que comprende un óxido metálico (preferentemente CeO₂) y puede contener además un elemento de los grupos 8,9,10 y 11 (preferentemente Au). La solicitud también se refiere a la transformación de los carbamatos obtenidos en los correspondientes isocianatos.

El documento D01 divulga un procedimiento para preparar compuestos amino mediante hidrogenación catalítica del correspondiente compuesto nitro utilizando un catalizador de Au como fase activa soportado en un soporte inorgánico (TiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, SiO₂,...) y con otro metal (Pd,Pt,Ni,...) como modificador (ver reivindicaciones 1-10,13,17-22).

El documento D02 divulga un proceso para la preparación de carbamatos aromáticos mediante reacción de carbonatos orgánicos con aminas o urea en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende un metal de los grupos 12-15 soportado sobre un sustrato (PbO/Al₂O₃, PbO/ZnO₂, Bi₂O₃/Al₂O₃, ...). Los carbamatos pueden descomponerse térmicamente para dar los correspondientes isocianatos (ver reivindicaciones 1,12).

El documento D03 divulga un método de preparación de carbamatos orgánicos mediante reacción de aminas, preferentemente poliaminas aromáticas, con alquil carbonatos sustituidos con heteroátomos utilizando un catalizador heterogéneo que contiene un metal (Ti,Zr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn...) sobre un soporte inorgánico (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂,...). También se divulga la preparación de isocianatos orgánicos mediante descomposición térmica de los carbamatos anteriores (ver páginas 2-4 y reivindicaciones).

El documento D04 divulga la reducción catalítica de compuestos nitro aromáticos en presencia de CO para la obtención de aminas, carbamatos, isocianatos y ureas. Se utilizan catalizadores de Pd, Ru y Rh con ligandos que contienen nitrógeno o fósforo (ver páginas 2038-2042).

El documento D05 divulga un proceso para la preparación de carbamatos a partir de urea y carbonatos orgánicos en presencia de un catalizador sólido que comprende un óxido metálico (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂,PbO,...), óxido mixto, sal metálica, carbón, zeolita intercambiada con iones alcalinos, etc. (ver paginas 2-4).

Ninguno de los documentos anteriores, tomados solos o en combinación, revelan o contienen sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia un procedimiento para la preparación de carbamatos a partir de nitro compuestos y carbonatos en presencia de hidrógeno y con un catalizador que sea un óxido metálico de tipo CeO₂,ZrO₂,La₂O₃,TiO₂ o Y₂O₃ sobre el que esté soportado un metal de los grupos 8-11, en particular Au, y que además la reacción de reducción del nitrocompuesto y subsiguiente carbamatoilación se lleve a cabo en un solo reactor, lo que le confiere una mejora del proceso.

Por lo tanto, el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 1-27 de la solicitud se considera nuevo y con actividad inventiva (arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).