

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2010/103155 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
16 de septiembre de 2010 (16.09.2010)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C07C 269/04 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)  
C07C 263/04 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)  
B01J 23/00 (2006.01)

Química (itq), Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2010/070134

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

(22) Fecha de presentación internacional:

9 de marzo de 2010 (09.03.2010)

(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200900738 10 de marzo de 2009 (10.03.2009) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50%) [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA (UPV) (50%) [ES/ES]; CTT - Edif. 11 y 12, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): CORMA CANÓS, Avelino [ES/ES]; Instituto De Tecnología Química (itq), Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo [ES/ES]; Universidad Politécnica De Valencia (upv), CTT - Edif. 11 y 12, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). JUÁREZ MARÍN, Raquel [ES/ES]; Instituto De Tecnología

Publicada:

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



WO 2010/103155 A1

(54) Title: ONE-POT PRODUCTION OF CARBAMATES USING SOLID CATALYSTS

(54) Título : PREPARACIÓN DE CARBAMATOS EN "ONE POT" CON CATALIZADORES SÓLIDOS

(57) Abstract: The invention relates to the production of carbamates in a single reactor (one-pot) using solid catalysts, involving the reaction between at least one nitro compound, an organic carbonate of formula (OR)(OR')C=O, a gas selected from hydrogen gas and a mixture of gases containing hydrogen and hydrogen precursor compounds, and a catalyst that has at least one metallic oxide and can also contain an element of groups 8, 9, 10 and 11 of the periodical table. The carbonates obtained can be transformed into their corresponding isocyanates.

(57) Resumen: 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.

## **PREPARACIÓN DE CARBAMATOS EN “ONE POT” CON CATALIZADORES SÓLIDOS**

### **Campo de la invención**

5

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.

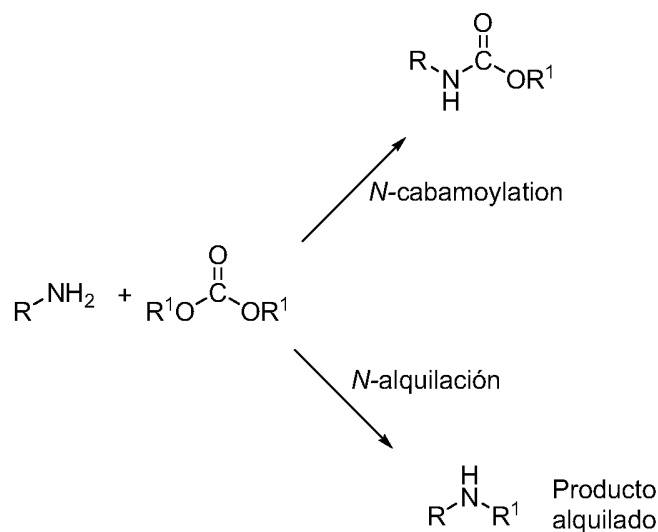
### 10 **Estado de la técnica**

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 intermedios. 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).

30

**Esquema 1**

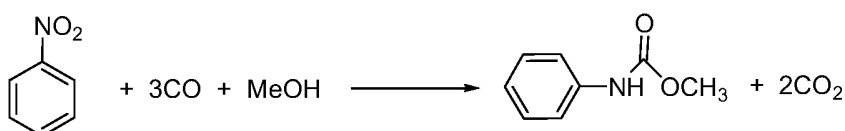
El carbonato orgánico más ampliamente utilizado y que ha sido objeto de una mayor atención debido a su accesibilidad es el carbonato de dimetilo, aunque otros carbonatos de dialquilo y carbonatos alicíclicos pueden actuar de forma análoga al carbonato de dimetilo y pueden actuar en presencia de aminas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

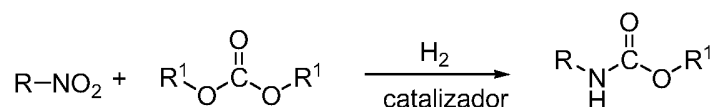
Otro inconveniente es que el proceso genera dos equivalentes de dióxido de carbono por cada equivalente de carbamato formado. En este contexto, aquellas series de procesos donde no se genera CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> neutros) son los más interesantes desde el punto de vista medioambiental. Por ello, 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.

## 10 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:

- 15 - 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,
- 20 seleccionado de manera preferente entre CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y combinaciones de los mismos, más preferentemente CeO<sub>2</sub>.

Dicho procedimiento puede tener el esquema de reacción siguiente:



25 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  
30 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-carbamoilación 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 H<sub>2</sub>.

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 carbamoilación de las aminas que se pueden generar *in situ* por reducción de los compuestos nitro.

Para llevar a cabo la reacción de carbamoilación 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-tri fluoro-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),  
5 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), preferentemente carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo).

Además, el procedimiento de la presente invención, comprende entre  
10 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  
15 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  
20 nitroaromático que está seleccionado entre el grupo que consiste en nitrobenceno, nitrotoluenos, 2,4-dinitrotolueno, 1,3-dinitrobenceno, bis(nitrofenil)metano.

Según otra realización preferente el nitro compuesto puede estar  
25 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  
30 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/CeO<sub>2</sub> (100 mg, 1 % en peso de oro respecto al cerio) y el reactor se cierra. Tras purgar con N<sub>2</sub> 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 carbamoilado.

### **Ejemplo 2. Formación del O-metil N-fenil carbamato.**

5 En una matraz de vidrio reforzado de 5 ml capaz de cerrar herméticamente a presión se coloca carbonato de dimetilo (2 ml), nitrobencono (125 mg), el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> (100 mg, 1 % en peso de oro respecto al cerio) y el reactor se cierra. Tras purgar con N<sub>2</sub> durante 5 minutos, el reactor se carga con gaas hidrógeno a una presión de 15 bares. El reactor se sumerge en un baño  
10 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  
15 detecta la presencia del nitrobencono de partida.

### **Ejemplo 3. Formación del 1,6-bis(metoxicarbonilamino) hexano.**

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  
20 Au/CeO<sub>2</sub> (1 % en peso de oro respecto al cerio). El reactor se cierra y se purga con N<sub>2</sub> 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  
25 y la mezcla se filtra. Un análisis por cromatografía de gases revela la presencia de 1,6-bis(metoxicarbonilamino)hexano en un 85 % de rendimiento.

### **Ejemplo 4. Formación del 1,3-bis(metoxicarbonilamino) tolueno.**

En una matraz de vidrio reforzado de 5 ml que es susceptible de ser  
30 herméticamente cerrado a presión, se coloca carbonato de dimetilo (2 ml), meta-dinitrobencono (150 mg), el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> (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 N<sub>2</sub> 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(metoxicarbonilamino)benzeno en un 60 % de rendimiento. Se detectan cantidades menores (20%) de 1,3-diaminobenceno mono carbamoilado.

10 **Ejemplo 5. Formación del 2,4-bis(etoxicarbonilamino) tolueno.**

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(etoxicarbonilamino)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/CeO<sub>2</sub>.**

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(metoxicarbonilamino)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(metoxicarbonilamino)tolueno en un 60 %.

30

**Ejemplo 7. Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno catalizada por nanopartículas de óxido de cerio.**

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  $\text{CeO}_2$  somete a diálisis hasta eliminar los nitratos y posteriormente se recupera el  $\text{CeO}_2$  nanocristalino por centrifugación. La reacción de nhidrogenación/carbamoilación del 2,4-dinitrotolueno se lleva a cabo como se indicó en el ejemplo 1, pero utilizando como catalizador  $\text{CeO}_2$  (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 nanoparticulas de oro soportadas en óxido de cerio nanoparticulado dopado con  $\text{Na}^+$ .**

El catalizador del presente ejemplo es un  $\text{Au/CeO}_2$  (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 nanocristalino. La reacción de carbamoilación del 2,4-diaminotolueno se lleva a cabo como se indicó en el ejemplo 1, pero utilizando como catalizador  $\text{Au}/(\text{Na}^+)\text{CeO}_2$  (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/TiO<sub>2</sub> 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  
5 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  
10 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:
  - 5 - 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.
- 10 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.
- 15 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  
20 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.  
25
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.
- 30 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.
- 5 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.
- 10 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.
- 15 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión entre 1 y 20 bares.
- 20 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende, además, un metal alcalino o alcalinotérreo.
- 25 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.
- 30 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-tri fluoro-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

$$R(NO_2)_n$$

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.

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

5

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

10 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.

15 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-dinitrododecano.

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

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ ES 2010/070134

## 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)  
C07C, B01J

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)

INVENES,EPODOC,WPI,CAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P,X       | R. JUAREZ et al., "Gold-catalyzed phosgene-free synthesis of polyurethane precursors", Angew. Chem. Int. Ed., 2010 [accessible on line 18.01.2010], vol. 49, n° 7, pages 1286-1290 | 1-27                  |
| P,A       | WO 2010/000888 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIV. POLITECNICA VALENCIA) 07.01.2010, claims 1-7,10, 20-32   | 1-27                  |
| A         | WO 2007/116111 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIV. POLITECNICA VALENCIA) 18.10.2007, claims 1-10,13,17-22   | 1-27                  |
| A         | WO 2007/015852 A2 (DOW GLOBAL TECHN.) 08.02.2007, claim 1  | 1-27                  |

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

10 June 2010 (10.06.2010)

Date of mailing of the international search report

**(23/06/2010)**

Name and mailing address of the ISA/  
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

E. Dávila Muro

Telephone No. +34 91 349 55 45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/ES 2010/070134

| C (continuation). |  | DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |
|-------------------|--|-------------------------------------|
| Category*         | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.               |
| A                 | WO99/47493 A1 (HUNTSMAN ICI CHEMICALS)<br>23.09.1999, pages 2-4, claims  | 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, pages 2035-2052 | 1-27                                |
| A                 | US 2005/0222450 A1 (S.P. GUPTE et al.)<br>06.10.2005, the whole document   | 1-27                                |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2010/070134

| Patent document cited<br>in the search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---------------------|---|--|
| WO 2010000888 A                               | 07.01.2010          | ES 2331505 A  | 05.01.2010   |
| WO 2007116111 A                               | 18.10.2007          | ES 2285934 A  | 16.11.2007   |
| WO 2007015852 A                               | 08.02.2007          | CA 2615537 A<br>MX 2008000895 A<br>KR 20080031290 A<br>EP 1943214 A<br>EP 20060787693<br>US 2008227999 A<br>JP 2009502792 T | 08.02.2007<br>18.03.2008<br>08.04.2008<br>16.07.2008<br>17.07.2006<br>18.09.2008<br>29.01.2009 |
| WO 9947493 A                                  | 23.09.1999          | AU 3412799 A<br>EP 1093452 A<br>EP 19990915615  | 11.10.1999<br>25.04.2001<br>16.03.1999   |
| US 2005222450 A                               | 06.10.2005          | NONE  | -----  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/070134

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**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)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°  
PCT/ ES 2010/070134

## 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)

C07C, B01J

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)

INVENES,EPODOC,WPI,CAPLUS

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes  | Relevante para las reivindicaciones N° |
|------------|---|--|
| P,X        | R. JUAREZ et al., "Gold-catalyzed phosgene-free synthesis of polyurethane precursors", Angew. Chem. Int. Ed., 2010 [accesible en línea el 18.01.2010], vol. 49, n° 7, páginas 1286-1290 | 1-27                                   |
| P,A        | WO 2010/000888 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIV. POLITECNICA VALENCIA) 07.01.2010, reivindicaciones 1-7,10, 20-32  | 1-27                                   |
| 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                                   |

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

|  |  |
|--|--|
| <p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“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).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p> | <p>“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.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“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.</p> <p>“&amp;” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p> |
|--|--|

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

10 Junio 2010 (10.06.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

**23-JUNIO-2010 (23/06/2010)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

E. Dávila Muro

N° de teléfono +34 91 349 55 45

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070134

| C (continuación). |  | DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES     |
|-------------------|--|--|
| Categoría*        | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes   | Relevante para las reivindicaciones N° |
| A                 | WO99/47493 A1 (HUNTSMAN ICI CHEMICALS)<br>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.)<br>06.10.2005, todo el documento  | 1-27                                   |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070134

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de Publicación | Miembro(s) de la familia de patentes  | Fecha de Publicación   |
|---|----------------------|---|--|
| WO 2010000888 A                                       | 07.01.2010           | ES 2331505 A  | 05.01.2010   |
| WO 2007116111 A                                       | 18.10.2007           | ES 2285934 A  | 16.11.2007   |
| WO 2007015852 A                                       | 08.02.2007           | CA 2615537 A<br>MX 2008000895 A<br>KR 20080031290 A<br>EP 1943214 A<br>EP 20060787693<br>US 2008227999 A<br>JP 2009502792 T | 08.02.2007<br>18.03.2008<br>08.04.2008<br>16.07.2008<br>17.07.2006<br>18.09.2008<br>29.01.2009 |
| WO 9947493 A  | 23.09.1999           | AU 3412799 A<br>EP 1093452 A<br>EP 19990915615  | 11.10.1999<br>25.04.2001<br>16.03.1999   |
| US 2005222450 A                                       | 06.10.2005           | NINGUNO   | -----  |



**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)