

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
29 de Diciembre de 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/123654 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C07C 68/00,
69/96

Científicas, Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA
(ES). **RENZ, Michael** [DE/ES]; Instituto de Tecnología
Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/070088

(22) Fecha de presentación internacional:
9 de Junio de 2005 (09.06.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

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

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200401508 11 de Junio de 2004 (11.06.2004) 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo
US*): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006
MADRID (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE
VALENCIA** [ES/ES]; Camino de Vera s/n, E-46022
VALENCIA (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **CORMA
CANOS, Avelino** [ES/ES]; Instituto de Tecnología
Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Avda. Los Naranjos, s/n, E-46022 VALENCIA (ES).
DOMINE, Marcelo, Eduardo [AR/ES]; Instituto de
Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METHOD OF OBTAINING POLYOXYGENATED ORGANIC COMPOUNDS

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN COMPUESTOS ORGÁNICOS POLI-OXIGENADOS

(57) Abstract: The invention relates to a method of obtaining polyoxygenated organic compounds. The inventive method is characterised in that it comprises the oxidation reaction of a diether, preferably an acetal, with an oxygen source, in the presence of: one or more radical initiating agents, one or more additives that generate a basic reaction medium, and one or more catalysts.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de un diéter, preferente un acetal, con una fuente de oxígeno, en presencia de: uno o más agentes iniciadores de radicales, uno o más aditivos que generen un medio de reacción básico, y de uno o más catalizadores.



WO 2005/123654 A1

TÍTULO**PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN COMPUESTOS ORGÁNICOS POLI-OXIGENADOS.****5 CAMPO DE LA TÉCNICA**

Catálisis homogénea, Catálisis heterogénea, Petroquímica

ANTECEDENTES

Diferentes tipos de compuestos orgánicos oxigenados, y
10 en particular compuestos orgánicos poli-oxigenados
conteniendo de 3 a 12 átomos de carbono, y más
específicamente de 3 a 5 átomos de carbono, y 3 o más
átomos de oxígeno, son ampliamente utilizados en diferentes
tipos de industrias, tales como industrias plásticas,
15 farmacéuticas y también como aditivos para combustibles en
la industria del refino.

Entre este tipo de compuestos oxigenados se encuentran
los carbonatos orgánicos, intermedios de síntesis muy
interesantes y versátiles, utilizados en la preparación de
20 lubricantes, disolventes y plastificantes, y sobre todo
como monómeros para la obtención de diferentes
policarbonatos. Así, por ejemplo, di-fenil carbonatos (DFC)
o di-metil carbonatos (DMC) obtenidos por reacción de
carbonilación oxidativa utilizando CO y O₂ [J. I. Kroscwitz
25 et al. (eds.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical
Technology, 4th ed., Vol. 19, J. Wiley & Sons, New York,
1996, p. 584] son ampliamente utilizados en la preparación
de diferentes policarbonatos. Estos últimos también pueden
ser obtenidos por procesos que incluyen el uso de fosgeno
30 (COCl₂), que es un compuesto químico peligroso y nocivo
para el medio ambiente [C. D. Chang et al., US-6008399 ,
1999].

Se han propuesto otros métodos alternativos, menos
peligrosos y menos contaminantes, para la síntesis de

carbonatos, con el fin de sustituir los procesos que utilizan fosgeno como reactivo. Uno de ellos consiste en la reacción catalítica de metanol con CO y O₂, para dar lugar a la formación de di-metil carbonato, utilizando una sal de Cu como catalizador. En este caso, las bajas selectividades obtenidas y la disolución parcial de la sal metálica en el medio reactivo son los principales inconvenientes [J. E. Hallgren et al., US-4360477, 1982]. En este sentido, Anic S. p. A. [U. Romano et al., US-4318862, 1982; y US-4218391, 1979] ha suavizado el efecto negativo de la sal de Cu no disuelta, trabajando con exceso de metanol en el proceso, aunque esto trae aparejado un menor rendimiento de di-metil carbonato, y la posterior y complicada separación de éste y el agua generada en el proceso.

Otros métodos de obtención de carbonatos utilizan complejos de metales de transición en fase homogénea [Z. Kricsfalussy et al., EP-659731, 1995]. Así, se ha propuesto el uso de estos catalizadores Me-complejos, que contienen metales de transición capaces de cambiar su estado de oxidación mediante reacciones de oxi-reducción a lo largo del proceso, con un alcohol alifático, CO y O₂ para obtener el correspondiente carbonato orgánico [Gaenzler, W., US-3952045, 1975]. En todos estos casos, a las dificultades propias de la elaboración y manipulación de los catalizadores se suman la imposibilidad de recuperación del mismo del medio reactivo para su posterior re-uso y la inviabilidad económica de este tipo de procesos.

Por otro lado, existen diversos tipos de procesos accesibles para producir carbonatos orgánicos, como por ejemplo: la reacción de urea o uretanos con alcoholes y un catalizador, la reacción de haluros o sulfatos de alquilo con carbonatos alcalinos, la reacción de CO con alquil-nitritos y un catalizador, la reacción de olefinas con

ozono, aunque todos ellos tienen escasa importancia a nivel industrial.

En 1999, C. D. Chang et al. [US-6008399] reivindicaron el uso de un acetal orgánico (di-metoxi-metano, DMM), una
5 fuente de oxígeno y un catalizador basado en un complejo de Ru para la obtención de un carbonato orgánico (di-metil carbonato, DMC). En este caso, a la necesaria preparación in situ de una solución del catalizador, se añaden los bajos rendimientos a carbonato deseado obtenidos.

10 También se pueden obtener carbonatos orgánicos, en este caso cíclicos, a partir de la reacción de un epóxido orgánico con CO₂, mediante un proceso de cicloadición catalizada por ácidos [H. Matsuda et al., Chem. Lett., 1979, 573; R. Nomura et al., J. Org. Chem., 1980, 3735].
15 Para este tipo de reacciones se utilizan como catalizadores complejos de metales de transición del tipo alquil-Zn o -Al, di-alquil-metoxi estannatos, haluros orgánicos de antimonio, los cuales son tóxicos, y sensibles al agua y al aire, con los consiguientes problemas operacionales, además
20 de necesitar elevadas presiones y temperaturas de reacción para alcanzar niveles de conversión y selectividad aceptables.

Se han publicado otros tipos de catalizadores para este proceso, tales como: sales de metales alcalinos [K.
25 Nihara et al., J. Org. Chem., 58, 1993, 6198], óxidos mixtos de Al y Mg [K. Yamaguchi, et al., J. Am. Chem. Soc., 121, 1999, 4526], complejos metálicos con bases de Schiff como ligandos [X.-B. Lu et al., Appl. Catal. A: Gen., 234, 2002, 25], metal-porfirinas [W. J. Krupers et al., J. Org.
30 Chem., 60, 1995, 725] y ftalocianinas [X.-B. Lu et al., J. Mol. Catal., 186, 2002, 33], siendo en estos casos el costo de los catalizadores y las dificultades de su separación del medio de reacción complicaciones adicionales. Una solución a esta problemática consiste en la

heterogeinización de éstos catalizadores metálicos, mediante el encapsulamiento de ftalocianinas metálicas en matrices zeolíticas, tal como la zeolita Y [R. Srivastava et al., Catal. Lett., 89, 2003, 81]. También se han
5 ensayado otros tipos de catalizadores heterogéneos, tales como TS-1 y Ti-MCM-41 [R. Srivastava et al., Catal. Lett., 91, 2003, 81], para a partir del epóxido de la olefina generar el correspondiente diol, que en una etapa posterior reacciona con CO₂ para dar el correspondiente carbonato
10 orgánico cíclico, con muy buenas selectividades, aunque con muy bajas conversiones.

Además, en los últimos años ha crecido el interés por el uso de compuestos poli-oxigenados como aditivos en
15 fracciones de combustibles líquidos, con la finalidad de aumentar el proceso de quemado de los mencionados combustibles en los motores, y sobre todo incrementar la combustión de los mismos en fase vapor, para de esta manera mejorar el rendimiento del combustible y al mismo tiempo
20 reducir la contaminación atmosférica disminuyendo la producción de los gases nocivos (CO_x, NO_x) provenientes de la combustión parcial de los hidrocarburos presentes en los combustibles [W. C Orr, WO-9966009, 1999]. Estos compuestos denominados genéricamente ECS ("enhanced combustion
25 structure") [WO-9966009] se añaden en proporciones que van del 0.01 al 5% en peso en las gasolinas, siendo fundamental en ellos el contenido de oxígeno de los mismos, que representa al menos entre un 10 y un 40% en peso de la estructura. Ejemplos de este tipo de compuestos son
30 diferentes carbonatos orgánicos, y otros compuestos poli-oxigenados como: éteres, di-éteres, ésteres, di-ésteres, hidroxí-éteres, hidroxí-ésteres, glicoles, alcoholes, aldehídos, cetonas, carboxi-alcoholes, alcoxi-aldehídos, alcoxi-cetonas, entre muchos otros.

De todo lo expuesto con anterioridad, parece evidente la necesidad de desarrollar procesos catalíticos alternativos para la producción de compuestos orgánicos poli-oxigenados, tales como carbonatos orgánicos entre otros, que eviten la utilización de reactivos peligrosos y contaminantes para el medio ambiente, pero que a la vez sean económica e industrialmente rentables y viables.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de un diéter con una fuente de oxígeno como oxidante, en presencia de:

- uno o más agentes iniciadores de radicales,
- uno o más aditivos que generen un medio de reacción básico, y
- de uno o más catalizadores.

Según una realización de la presente invención, los compuestos poli-oxigenados son preferentemente carbonatos orgánicos, alcoxi-éteres, alcoxi-di-éteres, alcoxi-ésteres o alcoxi-di-ésteres. Ejemplos de diéteres son por ejemplo 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, 1,4-dioxolano, trioxano, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

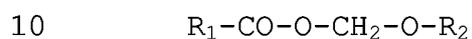
Según una realización particular de la invención los compuestos orgánicos poli-oxigenados, del tipo carbonatos orgánicos, pueden responder a la fórmula general:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18

átomos de C, sustituido o no sustituido. Ejemplos de ellos son compuestos como: di-metil carbonato, di-etil carbonato, di-n-propil carbonato, di-iso-propil carbonato, di-n-butyl carbonato, di-iso-butyl carbonato, di-sec-butyl carbonato, 5 di-2-etil-hexil carbonato, di-ciclohexil carbonato y di-fenil carbonato.

Según una realización particular adicional de la presente invención, los compuestos orgánicos poli-oxigenados poseen la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 15 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Por el procedimiento descrito en la presente invención se pueden obtener también compuestos orgánicos poli-oxigenados que poseen la fórmula general:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 25 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

En todos los casos antes mencionados, los compuestos orgánicos poli-oxigenados obtenidos a partir de la oxidación de un acetal orgánico se caracterizan porque 30 poseen un porcentaje en peso de oxígeno en la estructura preferentemente de entre el 20 y el 70% en peso, y preferiblemente entre el 30 y 60%. Preferentemente, la relación en peso C/O en la estructura inferior a 2.

Según el procedimiento de la presente invención un ejemplo de diéter es 1,4-dioxano, 1,4-dioxolano o un acetal. El diéter es preferentemente un acetal. Dicho acetal orgánico está seleccionado preferentemente entre uno o más acetales alifáticos lineales, acetales alifáticos ramificados, acetales cíclicos, acetales aromáticos y combinaciones de los mismos.

El acetal orgánico de partida utilizado en el procedimiento de la presente invención puede ser seleccionado entre compuestos que responden a la fórmula



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

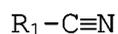
Preferiblemente, el acetal orgánico puede ser seleccionado entre di-metoxi-metano, di-etoxi-metano, di-n-propoxi-metano, di-iso-propoxi-metano, di-n-butoxi-metano, di-iso-butoxi-metano, di-sec-butoxi-metano, di-2-etil-hexoxi-metano, di-ciclohexoxi-metano, acetal derivado de di-fenil metano, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes. Así mismo, el acetal orgánico puede ser seleccionado entre 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, trioxano, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

La reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de un agente activador o iniciador de radicales libres, cuya función es acelerar el comienzo del proceso reactivo, favoreciendo la formación de los primeros radicales libres en el medio reactivo para iniciar la cadena radicalaria.

Como agentes iniciadores de radicales libres pueden utilizarse nitrilos orgánicos, peróxidos orgánicos,

peróxidos inorgánicos, hidroperóxidos orgánicos, e hidroperóxidos inorgánicos, sin ser estos ejemplos limitantes.

Preferiblemente, y en el caso del uso de compuestos que posean grupos funcionales del tipo nitrilo, los compuestos utilizados responden a la fórmula general:



en la que R_1 está seleccionado entre un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-cíclico de 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo arilo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo bis-alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo bis-aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido. Más preferiblemente, los nitrilos orgánicos utilizados pueden ser: aceto-nitrilo, butiro-nitrilo, iso-butiro-nitrilo, fenil-nitrilo, azo-butiro-nitrilo, azo-iso-butiro-nitrilo, azo-bis-iso-butiro-nitrilo, azo-fenil-nitrilo, azo-bis-fenil-nitrilo, sin ser estos ejemplos limitantes.

En el caso de utilizar compuestos del tipo peróxidos como iniciadores, se prefieren los peróxidos orgánicos del tipo di-peróxidos, alquílicos o aromáticos, tales como peróxido de di-benzoílo, peróxido de di-fenilo, peróxido de di-tert-butilo, di-peroxo compuestos que responden a la fórmula general:



en la que R_1 y R_2 pueden ser sustituyentes iguales o distintos entre sí, pudiendo ser los mencionados sustituyentes del tipo: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos;

alquil-cíclicos con 4 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituidos o no sustituidos.

En el caso de utilizar compuestos del tipo
5 hidroperóxidos, se prefieren los hidroperóxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de cumeno (CHP), hidroperóxido de etil-benceno (EBHP), hidroperóxido de tert-butilo (TBHP), y en general aquellos del tipo hidroperóxido que responden a la fórmula general:



en la que R_1 represente un sustituyente seleccionado entre: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18
15 átomos de C, sustituido o no sustituido.

En el procedimiento de oxidación selectiva de diéteres, y especialmente acetales, orgánicos descrito en la presente invención, el medio básico (pH entre 9 y 12)
20 puede lograrse mediante la adición de un aditivo que puede ser una o más sales básicas que comprenden iones alcalinos, alcalinotérreos, iones de metales de transición, o mezclas de ellos. Dicha sal o compuesto tampón controlante del pH, puede estar constituida por un anión orgánico o inorgánico,
25 y un catión metálico del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos (grupos Ia y IIa de la tabla periódica), de transición (por ejemplo de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica), y combinaciones de los mismos.

30 En el caso de las sales compuestas por aniones orgánicos, éstos pueden ser seleccionados preferentemente entre formiatos, acetatos, butiratos, adipatos, oxalatos, ftalatos, tere-ftalatos, carbonatos y combinaciones de los mismos, entre muchos otros.

En el caso de sales compuestas por aniones inorgánicos, éstos pueden ser, por ejemplo, del tipo carbonatos, fosfatos, sulfatos, nitratos, cloratos, bromatos, fosfonatos, sulfonatos, fosfitos, sulfitos, 5 nitritos, cloritos, bromitos y combinaciones de los mismos.

Según el procedimiento de la presente invención la fuente de oxígeno puede estar seleccionada entre oxígeno molecular en forma pura, aire, aire enriquecido con 10 oxígeno, una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y combinaciones de los mismos. Dicha mezcla gaseosa puede comprender dos o más gases.

Así por ejemplo, se puede utilizar aire como fuente de oxígeno, ozono enriquecido con oxígeno, N₂ enriquecido con 15 oxígeno, Ar enriquecido con oxígeno, o mezclas de ellos, sin ser estos ejemplos limitantes. La cantidad de oxígeno y la fuente seleccionada dependerán del tipo de reactor y de las condiciones de reacción específicas del proceso. Preferiblemente, la cantidad de oxígeno presente en el 20 medio reactivo será cercana a la estequiométrica o menor (siempre en relación a la cantidad inicial de diéter, particularmente acetal orgánico, utilizada), y dependiendo de la temperatura y presión en el reactor, con el fin de minimizar las reacciones secundarias no deseadas.

25

Como catalizador para el proceso de oxidación descrito en la presente invención pueden utilizarse sales de metales de transición. Dichas sales son sales que funcionen en fase homogénea o semi-homogénea (disueltos parcialmente en la 30 mezcla reactiva). Entre ellas se incluyen sales de metales de transición de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica. Preferiblemente, los catalizadores metálicos consisten en sales de Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Ce y combinaciones de los mismos. El contraión de

estas sales puede estar seleccionado entre aniones inorgánicos del tipo: haluros, nitritos, nitratos, sulfitos, sulfatos, sulfonatos, fosfitos, fosfatos, fosfonatos, y también aniones orgánicos, tales como
5 formiatos, acetatos, carbonatos, oxalatos, butiratos, adipatos, ftalatos, terftalatos, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

En una realización particular del procedimiento de la presente invención el catalizador de oxidación de acetales
10 orgánicos puede ser un complejo metálico que comprende uno o más ligandos orgánicos coordinados a al menos un metal de transición. Dicho metal de transición puede ser uno o más de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica. Por ejemplo, dicho metal puede ser Cu, Co,
15 Mn, Ni, Fe, Ce y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, los ligandos orgánicos pueden seleccionarse entre aminas, alquil-aminas, di-alquil-aminas, tri-alquil-aminas, aril-aminas, di-aril-aminas, tri-aril-aminas, di-aminas, piridinas, piridinas
20 sustituidas, pirrolidinas, pirrolidinas sustituidas, bi-piridinas, iminas, pirroles, pirroles sustituidos, imidazoles, imidazoles sustituidos, porfirinas, ftalocianinas, y combinaciones de los mismos, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

25

En otro caso particular del procedimiento de oxidación de diéteres, y más particularmente, acetales orgánicos descrito en la presente invención, el catalizador metálico puede consistir en un compuesto seleccionado entre una sal
30 y un complejo de metal de transición, estando dicha sal o complejo soportado, o incluido, en la estructura de un sólido o matriz inorgánica, tales como sólidos amorfos, o del tipo tamices moleculares microporosos, tamices moleculares mesoporosos y combinaciones de los mismos.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas amorfas utilizadas se pueden mencionar: sílice, alúmina, ceria, sílice-alúmina, sílice-ceria, y en general óxidos mixtos de metales y/o metales de transición tales como Cu,
5 Zn, Ti, Ce, Mn, V, Ni, Fe, Sn, Mo, entre otros.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas microporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos microporosos incluidas zeolitas pura sílice, aluminosilicatos microporosos incluidas Al-zeolitas, metalosilicatos microporosos incluidas Me-zeolitas, aluminofosfatos microporosos (AlPO's, APO's, etc.), aluminofosfatos microporosos conteniendo metales (Me-APO's), silico-aluminofosfatos microporosos (SAPO's, TAPSO's, etc.), y combinaciones de los mismos. También se pueden
10 utilizar como matrices inorgánicas microporosas materiales laminares como las arcillas y arcillas pilareadas, del tipo bentonita, montmorillonita, entre otros, y combinaciones de los mismos.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas mesoporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos, aluminosilicatos, y en general metalosilicatos mesoporosos tales con estructura hexagonal o cúbica, tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS, MSA, entre otros. También se pueden utilizar como matrices sólidas mesoporosas
20 materiales mesoporosos obtenidos por deslaminación de precursores zeolíticos laminares, tales como ITQ-2, ITQ-6, entre otros, y combinaciones de los mismos.

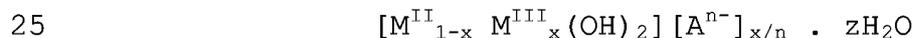
En el catalizador soportado, dicho metal de transición puede ser un metal de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica, tales como Cu, Co, Mn,
30 Ni, Fe, Ce y combinaciones de los mismos.

El catalizador metálico antes mencionado puede encontrarse intercambiado de forma iónica o coordinado a una matriz polimérica, del tipo resina de intercambio

iónico, tales como amberlita, dawex, sin ser estos ejemplos limitantes. También el catalizador metálico antes mencionado se puede encontrar ligado coordinativamente a una matriz polimérica del tipo poli-alcoholes, tales como
 5 poliol, poli-etilenglicol, poli-etilenglicol adipato; poli-amidas, tales como poli-propilenamida, poli-acrilamida, poli-(dímero ácido-co-alquil-poli-amina); poli-aminas, tales como poli-alilamina, poli-ciclohexil-di-amina, poli-
 10 2-vinil-piridina, poli-4-vinil-piridina, poli-2-vinil-pirrolidina, poli-4-vinil-pirrolidina, poli-fenilamina; poli-lactamas, tales como poli-caprolactama (nylon-6, 6/6, 6/9, 6/10, 6/12); poli-sulfonas, tales como poli-1-dodeceno-sulfona, poli-fenilsulfona; sin ser estos ejemplos limitantes.

15

En una realización particular del procedimiento de la presente invención el catalizador de oxidación de diéteres, especialmente acetales orgánicos, puede ser un sólido conformado por óxidos de metales alcalino-térreos (MgO, CaO, BaO) preferentemente MgO, junto con óxidos de otros
 20 tipos de metales, y en general óxidos mixtos derivados de arcillas aniónicas, como por ejemplo hidróxidos dobles laminares del tipo hidrotalcita (Mg/Al), de fórmula general:



en la que:

A^{n-} es uno o más aniones de compensación de carga, el cual se descompone alrededor de 300-500 °C,

30 n es la carga negativa del anión de compensación de carga, pudiendo variar n entre 1 y 3,

M^{II} es uno o más metales divalentes, por ejemplo, Mn^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ce^{+2} , entre otros,

M^{III} es un metal trivalente, del tipo Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , entre otros,

z puede variar entre 1 y 10,

El anión de compensación de carga se descompone alrededor de 300-500°C en un gas volátil,

5 La calcinación de estas arcillas a temperaturas en un rango de entre 300 y 700 °C conduce a un óxido mixto de M^{+2} y M^{+3} .

El anión de compensación de carga puede estar seleccionado entre uno o más aniones mono-, di-, tri-
10 valentes y combinaciones de los mismos.

La preparación de las hidrotalcitas conteniendo diferentes metales de transición, además de Mg y Al, se lleva a cabo partiendo de geles obtenidos a partir de disoluciones de $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $M^{II}(NO_3)_2$, donde M puede
15 ser Cu, Co, Ce, Ni, Zn, Fe, entre otros, junto con Na_2CO_3 y NaOH, en concentraciones perfectamente conocidas y determinadas según Corma y col., J. Catal., 148, 1994, 205; y J. Catal., 221, 2004, 62.

20 El procedimiento para la oxidación selectiva de diéteres, especialmente de acetales orgánicos, está caracterizado porque la reacción de oxidación se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), en un reactor continuo
25 de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebullente.

En una realización de la presente invención el procedimiento de oxidación selectiva de diéteres, especialmente acetales orgánicos, se lleva a cabo poniendo
30 en contacto una mezcla reactiva que contiene un diéter, especialmente un acetal orgánico seleccionado, una fuente de oxígeno (preferiblemente, O_2 o aire), un agente activador, una sal del metal alcalino, alcalino térreo o de metal de transición, para dar la basicidad al medio, con un

catalizador metálico homogéneo, semi-homogéneo, o un material sólido conteniendo especies metálicas, o una mezcla de ellos, en un intervalo de presiones que puede oscilar desde la presión atmosférica hasta los 100 bares, a una temperatura comprendida entre 10 y 250°C, durante tiempos de reacción que pueden variar entre 2 minutos y 72 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas.

En el procedimiento según la presente invención la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico, al catalizador se encuentra comprendida preferentemente entre 1 y 1000, preferentemente entre 10 y 500.

La relación en peso entre el diéter, preferentemente acetal orgánico, y el agente oxidante puede estar comprendida preferentemente, entre 3 y 600, mientras que la relación en peso diéter, preferentemente, acetal orgánico, a agente iniciador está comprendida preferentemente entre 1 y 500, y la relación en peso diéter, preferentemente acetal orgánico, a aditivo para generar el medio básico está comprendida preferentemente entre 1 y 500.

En el caso de que la oxidación se lleve a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico a catalizador está comprendida preferentemente entre 5 y 1000, más preferentemente entre 20 y 500. En el caso de un reactor discontinuo la relación en peso entre el diéter, preferentemente acetal orgánico, y el agente oxidante comprendida entre 3 y 600. La temperatura del procedimiento en un reactor discontinuo está comprendida preferentemente entre 10 y 250°C, más preferentemente entre 40 y 150°C. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 72 horas. Cuando la reacción se realiza en un reactor discontinuo, el intervalo

de pH está comprendido preferentemente entre 7 y 12. La reacción de oxidación cuando se lleva a cabo en un reactor discontinuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 100
5 bares.

Cuando la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico, y el agente iniciador está preferentemente comprendida entre 1 y 500.

10 En el caso de que la reacción de oxidación se lleve a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del diéter, preferentemente acetal orgánico, y la sal básica está comprendida preferentemente entre 1 y 500.

Según el procedimiento de la presente invención el
15 agua generada durante la reacción de oxidación se separa mediante una etapa seleccionada entre filtrar con membranas, adición de adsorbentes específicos, y adición de compuestos capaces de reaccionar con el agua generada durante el transcurso de la reacción.

20 La presente invención describe un procedimiento para la preparación de compuestos poli-oxigenados, entre ellos carbonatos orgánicos, tales como di-alquil carbonatos, di-aril carbonatos, carbonatos cíclicos, entre otros, y en general compuestos orgánicos poli-oxigenados que poseen en
25 su estructura entre 3 y 24 átomos de carbono, y más específicamente entre 3 y 12 átomos de carbono, con al menos 3 o más átomos de oxígeno.

Mediante el procedimiento de la presente invención se pueden obtener excelentes niveles de conversión y
30 selectividad hacia la obtención de carbonatos orgánicos y distintos tipos de compuestos orgánicos poli-oxigenados derivados de acetales del formaldehído, tanto alifáticos como cíclicos, a través de la oxidación selectiva de acetales orgánicos con O₂ o aire, o mezclas de gases

enriquecidos en oxígeno, utilizando un agente activador (iniciador de radicales), un compuesto que genere un medio de reacción básico y en presencia de un catalizador metálico, en condiciones de reacción (temperatura y presión) suaves o moderadas.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los catalizadores metálicos y la aplicación de los mismos a la reacción de oxidación selectiva de acetales orgánicos con O_2 o aire, para la obtención de diversos productos orgánicos poli-oxigenados, entre ellos carbonatos orgánicos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de un material del tipo Hidrotalcita conteniendo Cu en su composición. Cu-Hidrotalcita [Cu-HT]

El material denominado Cu-Hidrotalcita [Cu-HT] (Cu/Mg/Al) se prepara por un método de co-precipitación standard utilizando dos disoluciones. La primera contiene $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, y $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, con una relación molar (Al + Mg + Cu) de 1.5. La segunda solución contiene NaOH y Na_2CO_3 en concentraciones adecuadas para obtener la precipitación total de aluminio, magnesio y cobre en la primera disolución y para fijar el pH a un valor de 13. Ambas soluciones se adicionan lentamente (velocidad de adición = 30 ml/hora) a un mismo recipiente y mientras se mantiene agitación vigorosa durante 4 horas. El gel así obtenido se dispone en un autoclave bajo presión autogenerada a $60^\circ C$ durante 14 horas. Posteriormente, el sólido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta que el pH llega a 7 y el carbonato no es detectado en el filtrado. La hidrotalcita así obtenida se calcina a $550^\circ C$ en atmósfera de aire durante 9 horas obteniéndose un óxido mixto de Cu/Mg/Al. La cantidad final de Cu, y la relación Mg/Al en el sólido se determinan

mediante medidas de absorción atómica. El porcentaje en peso de Cu obtenido para el material Cu-Hidrotalcita de este ejemplo es de 1.5.

5 **Ejemplo 2: Preparación de un material del tipo Hidrotalcita conteniendo Co en su composición. Co-Hidrotalcita [Co-HT]**

El material denominado Co-Hidrotalcita [Co-HT] (Co/Mg/Al) se prepara por un método de co-precipitación standard utilizando dos disoluciones. La primera contiene
10 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, y $Co(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, con una relación molar (Al + Mg + Co) de 1.5. La segunda solución contiene NaOH y Na_2CO_3 en concentraciones adecuadas para obtener la precipitación total de aluminio, magnesio y cobalto en la primera disolución y para fijar el pH a un
15 valor de 13. Ambas soluciones se adicionan lentamente (velocidad de adición = 30 ml/hora) a un mismo recipiente y mientras se mantiene agitación vigorosa durante 4 horas. El gel así obtenido se dispone en un autoclave bajo presión autogenerada a 60 °C durante 14 horas. Posteriormente, el
20 sólido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta que el pH llega a 7 y el carbonato no es detectado en el filtrado. La hidrotalcita así obtenida se calcina a 550 °C en atmósfera de aire durante 9 horas obteniéndose un óxido mixto de Co / Mg / Al. La cantidad
25 final de Co, y la relación Mg/Al en el sólido se determinan mediante medidas de absorción atómica. El porcentaje en peso de Co obtenido para el material Co-Hidrotalcita de este ejemplo es cercana a 1.5.

30 **Ejemplo 3: Preparación de un material del tipo Hidrotalcita conteniendo Cu y Ce en su composición. Cu-Ce-Hidrotalcita [Cu-Ce-HT]**

El material denominado Cu-Ce-Hidrotalcita (Cu / Ce / Mg / Al) se prepara por un método de co-precipitación

standard utilizando dos disoluciones. La primera contiene $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, y $Ce(NO_3)_2$ con una relación molar (Al + Mg + Cu + Ce) de 3.5. La segunda solución contiene NaOH y Na_2CO_3 en concentraciones adecuadas para obtener la precipitación total de aluminio, magnesio, cobre y cerio en la primera disolución y para fijar el pH a un valor de 13. Ambas soluciones se adicionan lentamente (velocidad de adición = 30 ml/hora) a un mismo recipiente y mientras se mantiene agitación vigorosa durante 4 horas. El gel así obtenido se dispone en un autoclave bajo presión autogenerada a 60°C durante 14 horas. Posteriormente, el sólido se recupera por filtración, se lava con agua destilada hasta que el pH llega a 7 y el carbonato no es detectado en el filtrado. La hidrotalcita así obtenida se calcina a 550°C en atmósfera de aire durante 9 horas obteniéndose un óxido mixto de Cu/Ce/Mg/Al. La cantidad final de Cu y de Ce, y la relación Mg/Al en el sólido se determinan mediante medidas de absorción atómica. El porcentaje en peso de Cu obtenido para el material Cu-Ce-Hidrotalcita de este ejemplo es de 1.5.

Ejemplo 4: Preparación de un material polimérico del tipo polietilenglicol (PEG) conteniendo Cu en su composición. Cu-PEG

A una disolución de 0.25 g (2 mmol) de $(CH_3COO)_2Cu$ en di-metil-formamida (DMF) se agregan 5 g de polietilenglicol. La mezcla se agita vigorosamente a 80°C durante 24 horas. Después de enfriar, la resina de color marrón pálido resultante se recupera por filtración, se lava con DMF, agua, etanol y diclorometano, y se seca a vacío y temperatura ambiente durante varias horas. El contenido de metal en el material polimérico se determina por absorción atómica, y es de aproximadamente 1.2% en peso.

Ejemplo 5: Preparación de un material polimérico del tipo poli-4-vinil-piridina (PVP) conteniendo Cu en su composición. Cu-PVP

A una disolución de 0.25 g (2 mmol) de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ en di-metil-formamida (DMF) se agregan 5 g de poli-4-vinil-piridina. La mezcla se agita vigorosamente a 80°C durante 24 horas. Después de enfriar, la resina de color marrón pálido resultante se recupera por filtración, se lava con DMF, agua, etanol y diclorometano, y se seca a vacío y temperatura ambiente durante varias horas. El contenido de metal en el material polimérico se determina por absorción atómica, y es de aproximadamente 1.3% en peso.

Ejemplo 6: En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de di-etoxi-metano con sales de Cu(II), CuCl_2 y $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

100 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo, CuCl_2 o $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barraza magnética y 3500 mg de di-etoxi-metano. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C . La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto

i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CuCl ₂	6.2	15.4	5.0	4.0	75.6
(CH ₃ COO) ₂ Cu	2.8	24.4	0.0	2.4	73.2

- 5 a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c - CH₃-CO-O-CH₂-O-CH₂-CH₃.- d - CH₃-CO-O-CH₂-O-CO-CH₃.-
- 10 **Ejemplo 7: En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de di-etoxi-metano con sales de Co(II), CoCl₂ y (CH₃COO)₂Co.**
- 100 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo, CoCl₂ o (CH₃COO)₂Co, se
- 15 introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética y 3500 mg de di-etoxi-metano. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un
- medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga
- 20 de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 °C. La mezcla de reacción se agita y se toma muestras distintos intervalos de tiempo
- 25 hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a

los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

5 Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CoCl ₂	3.6	30.8	2.6	2.0	64.8
(CH ₃ COO) ₂ Co	7.4	40.3	19.8	10.4	29.5

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c - CH₃-CO-O-CH₂-O-CH₂-CH₃.- d - CH₃-CO-O-CH₂-O-CO-CH₃.-

10

Ejemplo 8: En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación con Cu(II)Cl₂ con AIBN (2,2'-azo-bis-iso-butironitrilo) como agente activador, y con AIBN en medio básico.

15 100 mg de CuCl₂ se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barrita magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN), y en un caso particular 150 mg de acetato de sodio (CH₃COONa)

20 para dar un medio básico (pH>9). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor

25 se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición

30 de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico

(moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales del reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se
5 obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CuCl ₂ + AIBN	22.2	6.4	10.8	54.8	28.0
CuCl ₂ + AIBN (Medio Básico)	45.7	18.6	44.8	29.3	7.3

10 a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c - CH₃-CO-O-CH₂-O-CH₂-CH₃.- d - CH₃-CO-O-CH₂-O-CO-CH₃.-

**Ejemplo 9: En este ejemplo se comparan los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de di-etoxi-metano, con
15 Cu(II)Cl₂ con TBHP (hidroperóxido de tert-butilo) como agente activador, y con TBHP en medio básico.**

100 mg de CuCl₂ se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barrita magnética, además de 3500 mg de di-
20 etoxi-metano y 175 mg de hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2), y en un caso particular 150 mg de acetato de sodio (CH₃COONa) para dar un medio básico (pH>9). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor
25 de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de

24

reacción se lleva hasta los 100 °C. La mezcla de reacción se agita y se toma muestras distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CuCl ₂ + TBHP	29.4	10.7	41.2	44.8	3.3
CuCl ₂ + TBHP (Medio Básico)	50.1	14.0	40.5	38.5	7.0

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c - CH₃-CO-O-CH₂-O-CH₂-CH₃.- d - CH₃-CO-O-CH₂-O-CO-CH₃.-

Ejemplo 10: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano, de materiales como los descritos en los Ejemplos 1, 2 y 3.

100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 a 3 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética y 3500 mg de di-etoxi-metano. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes

intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
Cu-HT (Ej. 1)	5.2	27.0	24.8	43.0	5.2
Co-HT (Ej. 2)	4.5	37.6	34.6	19.5	8.3
Cu-Ce-HT (Ej. 3)	2.1	32.7	26.5	29.6	11.2

15 a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c - $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d - $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$.-

20 **Ejemplo 11: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano, de materiales como los descritos en los Ejemplos 1 y 2 (con agente activador)**

25 100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 2 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barrita magnética, además de 3500 mg de di-

etoxi-metano y 175 mg de agente activador. Este último puede ser azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN), o bien, hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 °C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

20

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
Cu-HT + AIBN	13.0	27.0	24.8	43.0	5.2
Cu-HT + TBHP	20.1	12.3	32.9	41.5	5.4
Co-HT + AIBN	13.9	20.9	37.1	35.2	6.8
Co-HT + TBHP	20.0	10.2	32.0	48.6	9.2

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c - CH₃-CO-O-CH₂-O-CH₂-CH₃.- d - CH₃-CO-O-CH₂-O-CO-CH₃.-

25

Ejemplo 12: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano de materiales como los descritos en los Ejemplos 1 y 2 (con agente activador y en medio básico).

5 100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 2 se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barrita magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de agente activador. Este último puede
10 ser azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN), o bien, hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2). Además se añaden 150 mg de acetato de sodio (CH_3COONa) para dar un medio básico ($\text{pH} > 9$). El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una
15 conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 °C. La mezcla
20 de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo -
25 moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas - En medio básico

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis	Carbonato	Mono-oxidado	Di-oxidado
Cu-HT + AIBN	34.6	7.2	41.0	40.0	11.8
Cu-HT + TBHP	37.5	9.5	43.3	42.2	5.0

5 a- Conversión del Máximo posible en función de los moles
 iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos
 de hidrólisis del acetal.- c - CH₃-CO-O-CH₂-O-CH₂-CH₃.- d -
 CH₃-CO-O-CH₂-O-CO-CH₃.-

**Ejemplo 13: En este ejemplo se compara la actividad
 catalítica para la oxidación selectiva de di-etoxi-metano,
 10 de materiales como los descritos en los Ejemplos 4 y 5 (con
 agente activador y en medio básico).**

100 mg de uno de los materiales descritos en los
 ejemplos 4 y 5 se introducen en un reactor autoclave de
 acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que
 15 contiene un barrita magnética, además de 3500 mg de di-
 etoxi-metano y 175 mg de hidroperóxido de tert-butilo (TBHP,
 Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2) como
 agente activador, además de 150 mg de acetato de sodio
 (CH₃COONa) para dar un medio básico (pH>9). El autoclave se
 20 cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un
 medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga
 de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que
 permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El
 reactor se presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura
 25 de reacción se lleva hasta los 100°C. La mezcla de reacción
 se agita y se toman muestras a distintos intervalos de
 tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son
 analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la
 composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal
 30 orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de

reactivo / moles iniciales del reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

5

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
Cu-PEG (Ej. 4)	1.7	29.1	8.2	52.2	10.5
Cu-PVP (Ej. 5)	4.9	57.3	12.9	10.9	18.9

10 a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c - $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.- d - $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$.-

15 **Ejemplo 14: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de di-metoxi-metano, de los catalizadores Cu(II)-Cl₂ y Cu-Hidrotalcita (con agente activador y en medio básico).**

20 100 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo (CuCl₂ o Cu-Hidrotalcita [Cu-HT]) se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barraita magnética, además de 3500 mg de di-etoxi-metano y 175 mg de hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso en di-tert-butilperóxido:agua, 3:2) como agente activador, además de 150 mg de acetato de sodio (CH₃COONa) para dar un medio básico (ph>9). El autoclave se cierra herméticamente
25 conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se

presuriza a 18 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 °C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 24 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
CuCl ₂	5.2	11.5	37.4	30.0	21.1
Cu-HT	4.0	24.9	31.3	21.9	21.9

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal.- c- O=CH-O-CH₂-O-CH₃.- d- O=CH-O-CH₂-O-HC=O.-

Ejemplo 15: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de 1,3-dioxolano, de los catalizadores Co(II)-(OOCH₃)₂, Co-Hidrotalcita y Cu-Ce-Hidrotalcita (con agente activador).

150 mg de uno de los materiales descritos en el encabezado de este ejemplo (Co[OOCH₃]₂, Co-Hidrotalcita [Co-HT] o Cu-Ce-Hidrotalcita [Cu-Ce-HT]) se introducen en un reactor autoclave de acero inoxidable, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barrita magnética, además de 3500 mg de 1,3-dioxolano y 40 mg de peróxido de di-benzoílo (DBP) como agente activador. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un

medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 12 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 °C. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de acetal orgánico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Reacción = 5 horas

Catalizador	Conversión (% Mol.) ^a	Selectividad (% Mol.)			
		Hidrólisis ^b	Carbonato	Mono-oxidado ^c	Di-oxidado ^d
Co(OOCH ₃) ₂	53.3	32.0	11.0	44.0	13.0
Co-HT	15.6	11.0	24.0	62.0	3.0
Co-HT ^e	39.7	10.0	24.0	65.0	1.0
Cu-Ce-HT	28.2	18.0	26.0	53.0	3.0

a- Conversión del Máximo posible en función de los moles iniciales de oxígeno en la mezcla reactiva.- b- Productos de hidrólisis del acetal y productos de apertura y oxidación.- c- O=CH-O-CH₂-CH₂-OH.- d- O=CH-O-CH₂-HC=O.- e- A 60 °C y 18 bares de presión.-

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos poli-oxigenados, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de un diéter con una
5 fuente de oxígeno, en presencia de:

- uno o más agentes iniciadores de radicales,
- uno o más aditivos que generen un medio de reacción básico, y
- de uno o más catalizadores.

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos poli-oxigenados están seleccionados entre carbonatos orgánicos, alcoxi-éteres, alcoxi-di-éteres, alcoxi-ésteres y alcoxi-di-ésteres.

15

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los compuestos orgánicos poli-oxigenados son carbonatos orgánicos que poseen la fórmula:



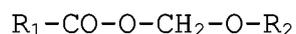
20

en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18
25 átomos de C, sustituido o no sustituido.

25

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos poli-oxigenados poseen la fórmula:

30



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12

átomos de C, sustituido o no sustituido; y arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos orgánicos poli-oxigenados poseen la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre:
10 alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos poli-oxigenados obtenidos poseen un porcentaje de oxígeno de entre el 20 y el 70% en peso.

20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos poli-oxigenados obtenidos poseen un porcentaje de oxígeno de entre el 30 y el 60% en peso.

25 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diéter es uno más acetales orgánicos.

30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el acetal orgánico está seleccionado entre uno o más acetales alifáticos lineales, acetales alifáticos ramificados, acetales cíclicos, acetales aromáticos y combinaciones de los mismos.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el acetal orgánico posee la fórmula:



5 en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituidos o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

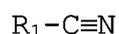
10

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente iniciador de la reacción radicalaria está seleccionado entre nitrilo orgánico, un peróxido orgánico, un hidroperóxido orgánico, un hidroperóxido inorgánico y un peróxido inorgánico.

15

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el agente iniciador de la reacción radicalaria es un compuesto orgánico que posee al menos un grupo nitrilo en su composición y posee la fórmula:

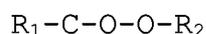
20



25 en la que R_1 está seleccionado entre un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-cíclico de 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo arilo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo bis-alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo bis-aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

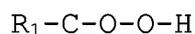
30

13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el agente iniciador de la reacción radicalaria es un peróxido orgánico que posee la fórmula:



5 en la que R_1 y R_2 pueden ser sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados entre: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C,
10 sustituido o no sustituido.

14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el agente iniciador de la reacción radicalaria es un hidroperóxido orgánico que posee la
15 fórmula:



en la que R_1 representa un sustituyente seleccionado entre: alquilo con 1 a 20 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12
20 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aditivo es una o más sales
25 básicas que comprenden iones seleccionados entre iones alcalinos, alcalinotérreos, iones de metales de transición, y combinaciones de los mismos.

16. Procedimiento según la reivindicación 15,
30 caracterizado porque la sal básica comprende además uno o más aniones inorgánicos seleccionados entre carbonatos, fosfatos, sulfatos, nitratos, cloratos, bromatos, fosfonatos, sulfonatos, fosfitos, sulfitos, nitritos, cloritos, bromitos y combinaciones de los mismos.

17. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la sal básica comprende uno o más aniones orgánicos seleccionados entre formiatos, acetatos, 5 butiratos, adipatos, oxalatos, ftalatos, terftalatos, carbonatos y combinaciones de los mismos.

18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de oxígeno está seleccionada 10 entre oxígeno molecular, aire, una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y combinaciones de los mismos.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la fuente de oxígeno es una mezcla 15 gaseosa que comprende oxígeno, seleccionada entre aire enriquecido con oxígeno, ozono enriquecido con oxígeno y una mezcla que comprende nitrógeno, argón y oxígeno.

20. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es al menos una sal de 20 un metal de transición.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque dicho metal de transición está 25 seleccionado entre uno o más metales de transición de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica.

22. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque dicho metal de transición está 30 seleccionado entre Mn, Ni, Fe, Cu, Co, Ce y combinaciones de los mismos.

23. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un complejo metálico que comprende uno o más ligandos orgánicos coordinados a al menos un metal de transición.

5

24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho metal de transición está seleccionado entre uno o más metales de transición de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla
10 periódica.

25. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho metal de transición está seleccionado entre Mn, Ni, Fe, Cu, Co, Ce y combinaciones
15 de los mismos.

26. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho uno o más ligandos orgánicos están seleccionados entre aminas, alquil-aminas, di-alquil-
20 aminas, tri-alquil-aminas, aril-aminas, di-aril-aminas, tri-aril-aminas, di-aminas, piridinas, piridinas sustituidas, pirrolidinas, pirrolidinas sustituidas, bi-piridinas, iminas, pirroles, pirroles sustituidos, imidazoles, imidazoles sustituidos, porfirinas,
25 ftalocianinas, y combinaciones de los mismos.

27. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un compuesto seleccionado entre una sal de metal de transición y un
30 complejo de metal de transición, estando dicho compuesto soportado sobre una matriz seleccionada entre un sólido amorfo, un tamiz molecular microporoso, un tamiz molecular mesoporoso y combinaciones de los mismos.

28. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque dicho sólido amorfo está seleccionado entre sílica, alúmina ceria, sílice-alúmina, sílice-ceria, un óxido mixto de metal de transición, y combinaciones de los mismos.

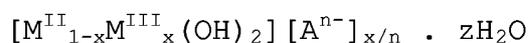
29. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque dicho tamiz molecular microporoso está seleccionado entre una zeolita, arcilla, una arcilla pilareada y combinaciones de los mismos.

30. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque dicho tamiz molecular mesoporoso está seleccionado entre silicato, metalo-silicato, un material mesoporoso procedente de la deslaminación de un precursor zeolítico laminar, y combinaciones de los mismos.

31. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque dicho metal de transición está seleccionado entre uno o más metales de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica.

32. Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque dicho metal de transición está seleccionado entre Cu, Co, Mn, Ni, Fe, Zn, Ce, y combinaciones de los mismos.

33. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un sólido del tipo hidrotalcita, de fórmula:



en la que:

A^{n-} es uno o más aniones de compensación de carga,

n es la carga negativa del anión de compensación de

carga,

M^{II} es uno o más metales divalentes,

M^{III} es uno o más metales trivalentes, y

z varía entre 1 y 10.

5

34. Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado porque el anión de compensación de carga está seleccionado entre uno o más aniones mono-, di-, tri-valentes y combinaciones de los mismos.

10

35. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo, un reactor CSTR, un reactor continuo de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho ebullente.

15

36. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso del diéter a catalizador comprendida entre 1 y 1000.

20

37. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación en peso del diéter al catalizador se encuentra comprendida entre 10 y 500.

25

38. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso del diéter y el oxidante comprendida entre 3 y 600.

30

39. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso

del diéter y el agente iniciador comprendida entre 1 y 500.

40. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso del diéter y la sal básica comprendida entre 1 y 500.

41. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, en un intervalo de pH comprendido entre 7 y 12.

42. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, a una temperatura comprendida entre 10 y 250°C.

43. Procedimiento según la reivindicación 42, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 40 y 150°C.

44. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, en un tiempo de reacción comprendido entre 2 minutos y 72 horas.

45. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, a una presión total en el sistema comprendida entre presión atmosférica y 100 bares.

46. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua generada durante la reacción de oxidación se separa mediante una etapa seleccionada

entre filtrar con membranas, adición de adsorbentes específicos, y adición de compuestos capaces de reaccionar con el agua generada durante la reacción.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2005/070088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ⁷ C07C 68/00, 69/96 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) IPC ⁷ C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 0053565 A (MOBIL OIL CORP.) 14.09.2000, the whole document	1-46
A	JP 2000119225 A (MITSUBISHI GAS CHEM. CO.) 25.04.2000 (abstract) World Patents Index [on line] . Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [Retrieved on 08.09.2005]. Retrieved from: EPODOC, EPO. DW 200034, access Nr. 2000-389903	1-46
A	JP 2000256270 A (AGENCY IND. SCI. TECHN.) 19.09.2000 (abstract) World Patents Index [on line] . Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [Retrieved on 08.09.2005]. Retrieved from: EPODOC, EPO. DW 200053, access Nr. 2000-149917	1-46
A	Y. WATANABE et al., "Hydrotalcite-type materials as catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol", Microporous and Mesoporous Materials, 1998, vol. 22, n° 1-3, pages 399-407	1-10,20-34
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 15 September 2005 (15.09.2005)		Date of mailing of the international search report 06 October 2005 (06.10.2005)
Name and mailing address of the ISA/ SPTO		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2005/070088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0053565 A1	14.09.2000	US 6008399 A CA 2366297 A1 EP 1171412 A1	28.12.1999 14.09.2000 16.01.2002
JP2000119225 A	25.04.2000	NONE	-----
JP 2000256270 A	19.09.2000	JP 3005684 B	31.01.2000 31.01.2000 31.01.2000

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/070088

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C07C 68/00, 69/96

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

CIP⁷ C07C

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

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

CIBEPAT,EPODOC,WPI,XPESP,CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 0053565 A (MOBIL OIL CORP.) 14.09.2000, todo el documento	1-46
A	JP 2000119225 A (MITSUBISHI GAS CHEM. CO.) 25.04.2000 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 08.09.2005]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 200034, N° de acceso 2000-389903	1-46
A	JP 2000256270 A (AGENCY IND. SCI. TECHN.) 19.09.2000 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 08.09.2005]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 200053, N° de acceso 2000-149917	1-46
A	Y. WATANABE et al., "Hydrotalcite-type materials as catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate form ethylene carbonate and methanol", Microporous and Mesoporous Materials, 1998, vol. 22, nº 1-3, páginas 399-407	1-10,20-34

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.

15.Septiembre.2005 (15.09.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

06 Octubre 2005 (06.10.2005)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

E. Dávila Muro

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Nº de teléfono + 34 91 3495545

