

(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 2010/029208 A1

(43) Fecha de publicación internacional
18 de marzo de 2010 (18.03.2010)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 245/02 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)

Tecnología Química, Avda. de los Naranjos, s/n, E-46022 Valencia (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2009/070378

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

(22) Fecha de presentación internacional:
10 de septiembre de 2009 (10.09.2009)

(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, 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:
P200802659
15 de septiembre de 2008 (15.09.2008) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA (UPV) (50%) [ES/ES]; CTT - Edif. 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50%) [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (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, Avda. de los Naranjos, s/n, E-46022 Valencia (ES). GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo [ES/ES]; Universidad Politécnica De Valencia (UPV), CTT - Edif. 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). GRIRRANE, Abdessamad [MA/ES]; Instituto De

Publicada:

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

(54) Title: PREPARATION OF AZO COMPOUNDS WITH SOLID CATALYSTS

(54) Título : PREPARACIÓN DE AZO COMPUESTOS CON CATALIZADORES SÓLIDOS

(57) Abstract: The present invention refers to a procedure for preparing azo compounds comprising a reaction between at least: one amine or polyamine, molecular oxygen, a catalyst comprising at least one support selected from at least a metal oxide of one of the elements of the groups 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 and 13, silica, an anionic laminar compound of hydrotalcite type or its derivatives, active carbon or an organic polymer. In addition, said catalyst may contain nanoparticles of gold.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos azo que comprende la reacción entre al menos: - una amina o poliamina, - oxígeno molecular, - un catalizador que está formado por al menos * un soporte seleccionado entre al menos un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13, sílice, un compuesto laminar aniónico de tipo hidrotalcita o sus derivados, carbón activo o un polímero orgánico. Además dicho catalizador puede contener nanopartículas de oro.



WO 2010/029208 A1

PREPARACIÓN DE AZO COMPUESTOS CON CATALIZADORES **SÓLIDOS**

Campo de la invención

5

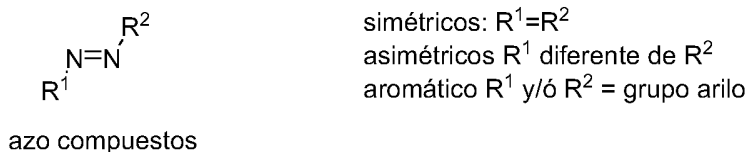
La presente invención se refiere a unos catalizadores sólidos heterogéneos basados en óxidos metálicos nanoparticulados conteniendo o no oro y en diferentes soportes conteniendo o no nanopartículas de oro capaces de promover la formación de azo compuestos y especialmente azo compuestos aromáticos simétricos o asimétricos mediante reacción de aminas puras, mezclas de aminas ó poliaminas con oxígenos atmosférico como agente oxidante. Estos catalizadores pueden operar en procesos en continuo o en procesos por cargas, pudiéndose en este caso recuperar el sólido por filtración y ser reutilizado en una nueva reacción sin merma de su actividad catalítica. Cuando estos catalizadores contienen oro en forma de nanopartículas es posible acoplar el proceso de oxidación de las aminas con un proceso previo que consiste en la formación de estas aminas por hidrogenación de nitro compuestos. De esta manera un solo catalizador puede efectuar la transformación de nitro compuestos en azo compuestos.

20

Estado de la técnica

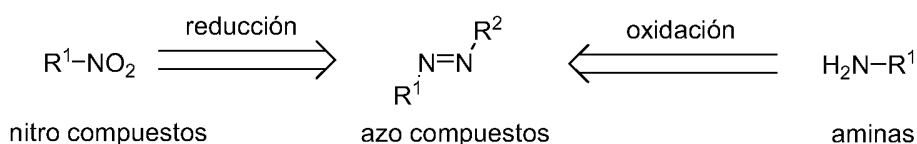
Los azo compuestos tienen en común la presencia de un doble enlace -N=N- (Esquema 1) y pueden ser alifáticos ó aromáticos en función de que las terceras valencias de los nitrógenos se saturen con grupos alquilo o arilo. Además, los azo compuestos se pueden clasificar en simétricos y asimétricos en función de que los sustituyentes de cada uno de los nitrógenos sean idénticos o diferentes.

25



Esquema 1. Grupo funcional y estructura de los azo compuestos

Los azo compuestos se utilizan como generadores de radicales
 5 libres del carbono, como pigmentos, colorantes, aditivos alimentarios,
 como compuestos farmacéuticos y como ligandos de metales. Los azo
 compuestos representan un estado de oxidación intermedio entre los nitro
 compuestos y las aminas y, por tanto, pueden obtenerse a partir de
 compuestos de alguna de estas familias (Esquema 2). Las reacciones se
 10 llevan a cabo empleando cantidades estequiométricas de agentes
 oxidantes ó reductores, que a menudo contienen metales de transición o
 reactivos molestos para el medio ambiente. Hasta la fecha no se ha
 descrito en el estado del arte ningún proceso que utilice catálisis
 heterogénea, que transcurra con una alta conversión, y que presente una
 15 alta selectividad.



Esquema 2. Posibles precursores de azo compuestos.

Los azo compuestos pueden prepararse a partir de aminas por
 20 reacción con agentes oxidantes como por ejemplo el tetraacetato de
 plomo. Los azo compuestos también pueden obtenerse por reducción de
 nitro compuestos con metales como por ejemplo con plomo. Los azo
 compuestos asimétricos aromáticos pueden prepararse mediante una
 reacción de acoplamiento de una sal de diazonio con un compuesto
 25 aromático activado frente a la reacción de sustitución electrofílica. En este
 caso, la forma habitual de preparar la sal de diazonio es por reacción con

nitritos en medio ácido. También en este caso se requieren cantidades estequiométricas de nitrito que actúa como oxidante moderado.

En el procedimiento descrito según la presente invención se emplean catalizadores heterogéneos y reutilizables para llevar a cabo la formación de azo compuestos a partir de aminas por oxidación aeróbica. Además, se ha observado que en el caso en el que los catalizadores comprendan nanopartículas de oro estas incrementan notablemente la actividad y la selectividad de dicho procedimiento. Por tanto, el procedimiento de la invención permite obtener azo compuestos alifáticos y aromáticos de aminas y poliaminas con un alto rendimiento y elevada pureza mientras que el carácter heterogéneo del catalizador sólido facilita su separación, recuperación y reutilización.

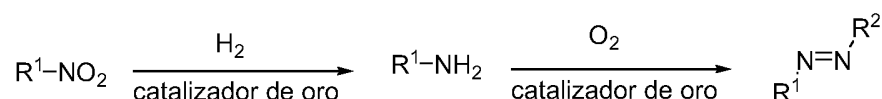
Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos azo que comprende la reacción entre al menos:

- una amina o poliamina,
- oxígeno molecular,
- un catalizador que está formado por al menos un soporte seleccionado entre al menos un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13, sílice, un compuesto laminar aniónico de tipo hidrotalcita o sus derivados, carbón activo y un polímero orgánico.

Los azo compuestos son obtenidos actualmente mediante reacciones no catalíticas que emplean cantidades estequiométricas de metales o compuestos metálicos o de otros reactivos. Los procedimientos de formación de azo compuestos hasta ahora descritos no cumplen con los principios de la "Química Verde" que pretende desarrollar procesos químicos que no produzcan subproductos negativos para el medio ambiente. En la presente invención se describe un procedimiento en el que

se emplean catalizadores heterogéneos y reutilizables para llevar a cabo la formación de azo compuestos a partir de aminas por oxidación aeróbica. El reactivo que se consume en este proceso es el oxígeno para dar agua como subproducto. Además, alternativamente, para el caso de aquellos catalizadores que pueden contener oro, el sustrato de partida de la síntesis podría ser un nitro compuesto el cual es sometido primero a una hidrogenación catalítica selectiva del grupo nitro y, posteriormente, en el mismo ó diferente reactor y con el mismo o diferente catalizador de oro podría sufrir una oxidación subsecuente a azo compuesto. El Esquema 3 resume la secuencia de síntesis.



Esquema 3. Uso de catalizadores de oro para llevar a cabo dos procesos acoplados que partiendo de nitro compuestos conducen a la formación de azo compuestos.

Según una realización particular de la presente invención, el soporte del catalizador utilizado es un óxido metálico de alguno de los elementos de los grupos , 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13. De manera preferente dicho óxido metálico está seleccionado entre TiO_2 , Ce_xO_y , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cu_xO_y , Co_xO_y , Fe_xO_y , Cr_xO_y , Y_2O_3 , ZrO_2 y combinaciones de los mismos.

Según una realización preferente el óxido metálico es óxido de titanio. Según otra realización preferente el óxido metálico es óxido de cerio. Según otra realización preferente el óxido metálico es óxido de ytrio. Según otra realización preferente el óxido metálico es óxido de hierro. Según otra realización preferente el óxido metálico es óxido de zirconio.

Además, según el procedimiento de la presente invención, el tamaño de partícula del óxido puede estar de manera preferente entre 1 y 50 nm.

Según una realización particular, los óxidos metálicos que se han citado anteriormente pueden contener además un pequeño porcentaje de otro/otros elementos (metálicos o no) que pueden actuar como agentes dopantes. Estos elementos están seleccionados de manera preferente entre elementos de los grupos 9, 10, 11 y 12. Algunos ejemplos no limitativos de estos elementos pueden ser Pt, Pd, Fe, Cu, La, Pr, Au, N, C, S y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular de la presente invención, el óxido de titanio nanoparticulado (tamaño de partícula promedio de 25 nm) predominantemente en fase anatasa (80%) cataliza la formación de anilina en azobenceno con una conversión del 97 % y una selectividad del 99 %. Otra realización particular, el óxido de cerio nanoparticulado (tamaño de partícula promedio 5 nm) es capaz de producir una conversión del 90 % y una selectividad hacia el azobenceno del 59 %.

En el procedimiento de la presente invención, el soporte del catalizador puede ser al menos un material microporoso, preferentemente un material zeolítico. También, de manera particular, el soporte puede ser al menos un material mesoporoso estructurado.

Según una realización preferente el soporte es sílice.

Según otra realización del procedimiento de la presente invención, el soporte es al menos un compuesto laminar aniónico del tipo hidrotalcita o sus derivados.

Según otra realización del procedimiento de la presente invención, el soporte es carbón activo.

Según otra realización del procedimiento de la presente invención, el soporte es al menos un polímero orgánico. Este soporte puede ser un copolímero que puede estar seleccionado entre copolímero de estireno, copolímero de 4-hidroxietil estireno y copolímero de 4-glicidil estireno. También, según otra realización, el soporte es un polímero de tipo dendrímero que puede estar seleccionado entre dendrímero de tipo PAMAM y tipo PEI.

Según una realización particular de la presente invención, el catalizador puede comprender además, al menos un metal de los grupos 9, 10 y 11 del sistema periódico, de manera preferente dicho metal es oro.

El tamaño de estas nanopartículas de oro es de vital importancia en la actividad catalítica, ya que la actividad del catalizador disminuye fuertemente cuando las partículas de oro superan un tamaño de 20 nm. Un tamaño de partícula adecuado para observar la catálisis de la reacción de oxidación con oxígeno de aminas estaría de manera preferente entre 1 y 20 nm, más preferentemente entre 2 y 10 nm. Además, el oro se encuentra aproximadamente en un porcentaje entre 0,01 y 10%, más preferentemente entre 0,05 y 6% en peso en referencia al catalizador.

Tal y como acabamos de ver, en una realización preferida de la presente invención, el óxido metálico puede contener nanopartículas de oro. Cuando las partículas de oro se encuentran soportadas, la naturaleza del soporte tiene influencia sobre la actividad y selectividad final del catalizador. Estas nanopartículas de oro se encuentran preferentemente soportadas en un material insoluble que puede ser un polímero orgánico o carbón activo o incluso un soporte orgánico-inorgánico como por ejemplo un material reticular metal-orgánico (MOF). Sorprendentemente, el soporte no muestra demasiada actividad (caso de algunos polímeros orgánicos, carbón activo y MOF) por lo que la actividad catalítica deriva en estos casos casi íntegramente de las nanopartículas de oro. En los casos de las nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos, la actividad catalítica que pueda presentar el óxido metálico se ve notablemente incrementada por estas nanopartículas de oro. Estos óxidos metálicos por ellos mismos pueden presentar, a su vez, cierta actividad catalítica en la reacción de oxidación de aminas aromáticas por oxígeno para formar azobencenos. Pero como ya hemos dicho, la actividad medida como velocidad de reacción aumenta significativamente hacia el azo compuesto cuando el óxido nanoparticulado es modificado por adsorción de nanopartículas de oro en su superficie. También pueden ser soportes

adecuados las zeolitas y óxidos estructurados mesoporosos con o sin tratamientos posteriores, o combinaciones de los mismos entre otros.

Por ejemplo, algunos óxidos como el óxido de cerio, óxido de titanio y óxido de hierro en ausencia de nanopartículas de oro dan conversiones
5 más bajas para los mismos tiempos que los análogos conteniendo nanopartículas de oro. Así, cuando se incorpora oro sobre el soporte que forma parte del catalizador en cantidades entre 0,01 y 10% y más preferentemente entre 0,05 y 6% en peso en relación con el catalizador, la actividad y selectividad del catalizador es sorprendentemente mayor. El
10 comportamiento del catalizador, en particular con óxidos metálicos en las reacciones descritas no se puede deducir ni derivar de los conocimientos del estado del arte en catálisis utilizando nanopartículas de óxidos metálicos conteniendo o no oro. (ASK Hashmi, J Hutchings Graham: Gold catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7896-936; SAK Hashmi: Gold-catalyzed organic reactions. *Chemical Reviews* 107 (2007) 3180-211; T
15 Mallat, A Baiker: *Chem. Rev.* 104 (2004) 3037). Como soportes de las nanopartículas de oro se reivindican en la presente invención, entre otros, polímeros orgánicos que interaccionan con las nanopartículas de oro mediante fuerzas del tipo π -átomo metálico y que atrapan e inmovilizan las
20 nanopartículas de oro al entrelazar las cadenas poliméricas alrededor de las nanopartículas. Por ejemplo, se puede utilizar como soporte poliestireno o un copolímero que contiene como monómeros estireno y derivados. Un catalizador preferido es aquel en el que tres co-monómeros (estireno, p-glicidilestireno y p-2-hidroxietilestireno) forman un soporte
25 polimérico. Las proporciones de los monómeros pueden variarse en un rango amplio siendo una proporción preferida estireno/ p-glicidilestireno/p-2-hidroxietilestireno 90/7/3.

Poliestirenos conteniendo otros co-monómeros neutros o cargados positiva o negativamente, poliacrilatos y poliacrilamidas son otros
30 polímeros que pueden usarse como soporte. También polímeros solubles del tipo dendrímeros pueden servir como soportes de las nanopartículas

de oro. Entre los dendrímeros, son soportes preferentes los que contienen átomos de nitrógeno como los polietilenimina y los poliamidoamina de tercera y cuarta generación.

Otro tipo de soportes son los carbones activos de diferente origen y composición química. Estos soportes mejoran su eficiencia al aumentar el área. Igualmente otros soportes insolubles donde depositar las nanopartículas de oro son los materiales híbridos orgánico-inorgánico y en particular los materiales reticulares metal-orgánico (MOF). En estos últimos materiales cristalinos, micro-/meso- poroso formados por interacciones entre un metal o agregados subnanométricos metálicos con espaciadores (*linkers*) orgánicos, las nanopartículas de oro pueden ocupar posiciones exteriores o interiores respecto al cristal del MOF.

Igualmente, como ya se ha comentado anteriormente, otros soportes de las nanopartículas de oro son los óxidos metálicos, tanto amorfos como cristalinos y estructurados, tanto laminares como con porosidad en el rango 0.7 a 100 nm. Estos óxidos que se emplean como soporte pueden contener dos o más metales. La fase cristalográfica en cualquiera de los óxidos metálicos puede ser pura o mezcla de varias en cualquier proporción. 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. Así una realización preferente de la presente invención consiste en 0,1-4% en peso de oro con tamaño de cristal entre 2 y 10 nm sobre óxido de titanio de 25 nanómetros de tamaño de partícula promedio y en su fase anatasa.

Además, tal y como se ha mencionado anteriormente, los óxidos metálicos con o sin nanopartículas de oro pueden contener pequeñas proporciones de otros metales y elementos no metálicos que actúen como agentes dopantes. En una realización preferente de la presente invención el óxido de titanio en fase predominantemente anatasa es dopado con un 0.5 % de hierro y el sólido resultante ($\text{Fe}_{0.5}/\text{TiO}_2$) exhibe una actividad

para la formación de azobenceno mejorada con respecto al óxido de titanio sin dopar. De igual manera se puede proceder al dopaje del TiO₂ con cobre en un porcentaje inferior al 1 % en peso.

Los soportes también pueden ser amorfos, pero también pueden tener algún tipo de estructura. Por ejemplo los soportes pueden ser laminares como pueden ser los materiales del tipo hidrotalcita (óxidos mixtos de un metal divalente y otro trivalente) o derivar de óxidos mixtos.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de la presente invención comprende una amina o poliamina como compuesto de partida para la obtención del correspondiente compuesto azo. Las aminas utilizables en el marco de la presente invención son aminas y poliaminas alifáticas o aromáticas. Son especialmente adecuadas aquellas aminas que poseen sustituyentes que aumentan la densidad electrónica en el nitrógeno. Así, en el caso de aminas aromáticas, aquellas que poseen grupos dadores de electrones unidos al anillo aromático son las que reaccionan con mayor velocidad.

De manera general, la amina o poliamina puede ser una amina de fórmula



donde R se 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. De manera preferente, la amina o poliamona está seleccionada entre n-propilamina, isopropilamina, α -ciano isopropilamina, n-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, laurilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, ciclooctilamina, 1,2-diaminoetano, 1,12-diaminododecano, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-bis

(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 2,4-diaminodifenilmetano hidrogenado, toluidiamina hidrogenada, anilina, bencilamina, α -cianobencilamina, α -ciano- α -feniletanamina, 2-aminotolueno, 4-aminotolueno, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, 2,4-toluidiamina, 2,6-toluidiamina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 4-(N,N-dimetilamino)anilina, 4-hidroxianilina, 4-metoxianilina, α -aminonaftaleno, β -aminonaftaleno, 9-aminoantraceno, 1,5-diaminonaftaleno y mezclas de las mismas.

10 La mezcla de dos aminas en proporciones adecuadas permite formar azo compuestos asimétricos donde los grupos R^1 y R^2 del esquema 1 son diferentes. Un caso especialmente importante es cuando los dos grupos R^1 y R^2 son grupos aromáticos diferentes. Estos azo compuestos asimétricos se pueden obtener con elevada selectividad tratando una
15 mezcla de las aminas con oxígeno en presencia de los catalizadores de la presente invención (ver ejemplos 6 y 7). La selectividad respecto a la formación del azo compuesto asimétrico es particularmente elevada cuando una de las aminas es rica en electrones y la otra es pobre. En aminas aromáticas derivadas del benceno, esta diferencia en la densidad
20 electrónica de los átomos de nitrógeno se puede determinar en base a la naturaleza electrodonadora o electroaceptora de los sustituyentes presentes en el anillo aromático.

Según el procedimiento de la presente invención, es posible también diseñar procesos en continuo utilizando por ejemplo un reactor de
25 lecho fijo utilizando el catalizador de oro soportado. Los azo compuestos de la presente invención pueden ser transformados en otros compuestos con un estado de oxidación mayor o menor como por ejemplo entre otros azoxi y nitro compuestos e hidracinas y aminas.

Según una realización preferente, la amina de partida puede ser
30 anilina y esta se oxida a azobenceno.

Según otra realización preferente la amina de partida puede ser (4,4-dimetilamino)anilina y se oxida para obtener *amarillo manteca*.

Según otra realización preferente el producto de partida es una mezcla de la (4,4-dimetilamino)anilina y 4-aminobencenosulfonato de sodio y lo que se obtiene es *naranja de metilo*.

Según otra realización preferente se parte de cianoisopropilamina y esta se oxida para obtener azo bis(isobutironitrilo).

EJEMPLOS

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

Ejemplo 1

Formación de azobenceno por oxidación con oxígeno de una disolución de anilina en tolueno utilizando óxido de titanio nanoparticulado. En un reactor de cristal reforzado equipado con un controlador de presión y de temperatura se disuelven 93,13 mg de anilina en 2 ml de tolueno en presencia 129 mg de TiO₂. El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se llena con la presión deseada de O₂ (5 bar) sumergiéndose a continuación completamente en un baño de parafina precalentada a 100 °C y la suspensión se agita magnéticamente. Durante el experimento la presión de O₂ se mantiene constante en 5 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. La formación de azobenceno a diferentes tiempos de reacción se puede establecer analizando alícuotas del reactor. Estas alícuotas se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. A las 24h el rendimiento del azobenceno es del 52,5%.

Ejemplo 2

30

Formación de azobenceno por oxidación con oxígeno de anilina en

ausencia de disolvente utilizando óxido de titanio nanoparticulado.

En un Reactor de cristal reforzado equipado con un controlador de presión y de temperatura se introducen 2 g de anilina y 129 mg de TiO₂. El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se cierra herméticamente el reactor cargándose con una presión de O₂ de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100 °C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ en 5 bar suministrando más oxígeno cuando la presión descienda de 3 bares. La evolución temporal de los productos se puede determinar analizando alícuotas del reactor a distintos tiempos. Estas alícuotas se diluyen en acetonitrilo, se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. Al pasar 72 horas el rendimiento del azobenceno es del 58 %.

Ejemplo 3***Formación de azobenceno por oxidación con oxígeno de anilina en ausencia de disolvente utilizando nanopartículas de oro incorporadas en una matriz polimérica como catalizador.***

El catalizador empleado en este ejemplo se refiere un copolímero de tres monómeros, estireno/ p-glicidilestireno/p-2-hidroxiestireno en proporción 90/7/3 conteniendo nanopartículas de oro (1.5 % en peso, 5 nm de tamaño promedio). Este catalizador se prepara formando el polímero vía radicales, sintetizando las nanopartículas de oro por reducción de AuCl₄⁻ y posterior entrecruzamiento de los grupos epoxi y alcohol de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura y conocido en el estado del arte (Miyamura, H.; Matsubara, R.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4151). En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se introducen 2 g de anilina y la cantidad de catalizador de oro soportado en matriz polimérica para conseguir una relación molar oro/anilina de 1 mol%.

El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se cierra herméticamente y se presuriza con oxígeno a la presión final de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100 °C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ en torno a los 5 bar suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción y la evolución temporal de los productos se determina analizando alícuotas a distintos tiempos. Las muestras del reactor se diluyen con acetonitrilo, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. Al pasar 6 días la conversión es del 50%.

Ejemplo 4

Formación de azobenceno a partir de nitrobenceno llevando a cabo consecutivamente su hidrogenación a anilina y oxidación aeróbica utilizando nanopartículas de oro soportado sobre óxido de titanio nanoparticulado.

El proceso tiene lugar empleando un único catalizador en dos etapas consistentes la primera en la transformación del nitrobenceno en anilina y la segunda en la oxidación de la anilina a azobenceno.

En un reactor de cristal reforzado equipado con un controlador de presión y de temperatura, y como primera etapa, se disuelven 123 mg de nitrobenceno en 2 ml de tolueno añadiéndose 131 mg de un catalizador de óxido de titanio (Degusa P25) conteniendo un 1.5 % en peso de nanopartículas de oro (5 nm de tamaño promedio). Este catalizador se prepara mediante precipitación-deposición sobre P25 a partir de disoluciones acuosas H₂AuCl₄ donde se aumenta el pH a un valor superior a 5 (típicamente 7) de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura (Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 212.) El reactor conteniendo nitrobenceno y el catalizador se purga 3 veces con 5

bar de hidrogeno luego se carga a la presión de 9 bar de H₂. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 120 °C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de H₂ a un valor superior a 6 bar suministrando más hidrógeno cuando sea oportuno. El transcurso de la reacción se sigue analizando alícuotas del reactor a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. A las 6 h el rendimiento de la anilina es del 94,5%.

En la segunda etapa, en el mismo reactor, se baja la temperatura del baño a 100 °C y se elimina todo el hidrogeno del reactor, purgándose el sistema 3 veces con 5 bar de oxígeno. Finalmente el reactor se carga con oxígeno molecular a la presión de 5 bar y del mismo modo que la etapa interior, se mantiene la presión de O₂ a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina analizando alícuota a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza con GC-MS. Al pasar 9h el rendimiento del azobenceno es del 92%.

Ejemplo 5

Preparación del *amarillo manteca* por oxidación aeróbica del N,N-dimetilaminoanilina en presencia de nanoparticulas de oro suportadas sobre óxido de titanio.

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelven 136 mg de 4-N,N-dimetilaminoanilina en 2 ml de tolueno y a la disolución se le añaden 131 mg de un catalizador compuesto de óxido de titanio nanoparticulado (25 nm de tamaño promedio de partícula, 80 % anatasa y 20 % rutilo) conteniendo un 1.5 % en peso de nanopartículas de oro (5 nm de tamaño promedio). Este catalizador es el mismo que el empleado en el ejemplo 4.

El reactor se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno luego se carga a una presión final de oxígeno de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100 °C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina analizando alícuotas del crudo de reacción a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas de catalizador y el sobrenadante se analiza mediante GC-MS. Al pasar 16 horas se obtiene un rendimiento del 99 % del amarillo manteca [(4,4'-bis(N,N-dimetilamino)azobenceno)].

Ejemplo 6

Preparación del naranja de metilo por oxidación aeróbica de una mezcla de N,N-dimetilaminoanilina y 4-aminobencenosulfonato de sodio en presencia de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio.

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelven 68 mg de 4-N,N-dimetilaminoanilina y 97,5 mg de 4-aminobencenosulfonato de sodio en 2 ml de tolueno. A la disolución se le añaden 131 mg de un catalizador consistente en nanopartículas de titanio (Degusa, P25) conteniendo nanopartículas de oro. Este catalizador es el mismo que se utiliza en los ejemplos 4 y 5. El sistema se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno y finalmente se carga a una presión de O₂ de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100 °C y se agita magnéticamente. Durante el experimento se mantiene la presión de O₂ a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. Al pasar 40 horas la reacción se para, el crudo se centrifuga para eliminar el catalizador y el sobrenadante se lleva a sequedad. El residuo sólido se recristaliza en un pequeño volumen de tolueno caliente. Los cristales

resultantes se filtran, se lavan con éter frío y se secan a presión reducida toda la noche. Se obtiene un rendimiento del 92 % del naranja de metilo, el cuál demuestra ser puro en base a sus propiedades espectroscópicas de RMN ^1H , RMN ^{13}C , UV y análisis elemental.

5

Ejemplo 7

Preparación de la 2-(fenilazo)piridina por oxidación aeróbica de una mezcla de anilina y 2-aminopiridina en presencia de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio.

10

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelven 46,5 mg de anilina y 47 mg de 2-aminopiridina en 2 ml de tolueno. A esta disolución se le añaden 131 mg de un catalizador consistente en nanopartículas de titanio (Degusa, P25) conteniendo un 1.5 % en peso de nanopartículas de oro (5 nm de tamaño promedio). Este catalizador se prepara por el procedimiento de precipitación/deposición bien conocido en el estado del arte y es el mismo catalizador que se describe en los ejemplos 4, 5 y 6. El sistema se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno y finalmente se carga a una presión de O_2 de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100 °C y se agita magnéticamente. Durante el experimento la presión de O_2 se mantiene a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina mediante análisis de alícuotas a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el sobrenadante se analiza por GC-MS. Al pasar 40 horas se obtiene un rendimiento del 52 % del 2-(fenilazo)piridina.

15

20

25

30

Ejemplo 8

Preparación del azo bis(isobutironitrilo) por oxidación 1-ciano-1-metiletanamina en presencia de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio.

En un reactor de cristal reforzado equipado por un controlador de presión y de temperatura se disuelve 84,12 mg de 1-ciano-1-metiletanamina en 2 ml de tolueno. A esta disolución se le añaden 131 mg del catalizador de oro soportado en óxido de titanio que se ha empleado en los ejemplos 4-7. El sistema se purga 3 veces con 5 bar de oxígeno y finalmente se carga con oxígeno a la presión de 5 bar. El reactor se sumerge completamente en un baño de parafina precalentada a 100 °C y se agita magnéticamente. Durante el experimento la presión de O₂ se mantiene a un valor superior a los 3 bar, suministrando más oxígeno cuando sea oportuno. El curso de la reacción se determina mediante análisis de alícuotas a distintos tiempos. Las muestras se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 40 horas se obtiene un rendimiento del 46 % del azp bis(isobutironitrilo).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de compuestos azo caracterizado porque comprende la reacción entre al menos:

- 5 - una amina o poliamina,
 - oxígeno molecular,
 - un catalizador que está formado por al menos un soporte
seleccionado entre al menos un óxido metálico de alguno de los elementos
de los grupos , 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y 13, sílice, un compuesto laminar
10 aniónico de tipo hidrotalcita o sus derivados, carbón activo o un polímero
orgánico.

2. Procedimiento de preparación de compuestos azo según la
reivindicación 1 caracterizado porque el soporte del catalizador es un óxido
15 metálico de alguno de los elementos de los grupos , 3, 4, 5, 6, 8, 9, 11 y
13.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el
óxido metálico está seleccionado entre al menos uno de los siguientes
20 óxidos, TiO_2 , Ce_xO_y , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cu_xO_y , Co_xO_y , Fe_xO_y , Cr_xO_y , Y_2O_3 ,
 ZrO_2 y combinaciones de los mismos.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el
óxido metálico es óxido de titanio.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el
óxido metálico es óxido de cerio.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el
30 óxido metálico es óxido de ytrio.

7. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido metálico es óxido de hierro.
8. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el
5 óxido metálico es óxido de zirconio.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores porque el óxido metálico contiene además al menos un elemento metálico o no que actúa como agente dopante seleccionado de los grupos 9, 10,
10 11, y 12 y combinaciones de los mismos.
10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es sílice.
- 15 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es al menos un compuesto laminar aniónico del tipo hidrotalcita o sus derivados.
12. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el
20 soporte es carbón activo.
13. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es al menos un polímero orgánico.
- 25 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el soporte es un copolímero seleccionado entre copolímero de estireno, copolímero de 4-hidroxietil estireno y copolímero de 4-glicidil estireno.
15. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el
30 soporte es un polímero de tipo dendrímico.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el dendrímero es de tipo PAMAM.

5 17. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el polímero es del tipo PEI.

18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende además, al menos un metal de los grupos 9, 10 y 11 del sistema periódico.

10

19. Un procedimiento según la reivindicación 18 caracterizado porque el metal es oro.

15 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el oro tiene un tamaño de partícula entre 1 y 20 nm.

21. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, caracterizado porque el oro se encuentra en un porcentaje entre 0,01 y 10% en peso en referencia al catalizador.

20

22. Un procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el oro se encuentra en un porcentaje entre 0,05 y 6% en peso en referencia al catalizador.

25 23. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amina o poliamina es una amina de fórmula



donde R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido
30 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.

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la amina o poliamina está seleccionada entre n-propilamina, isopropilamina, α -ciano isopropilamina, n-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina, laurilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, ciclooctilamina, 1,2-diaminoetano, 1,12-diaminododecano, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 2,4-diaminodifenilmetano hidrogenado, tolulendiamina hidrogenada, anilina, bencilamina, α -cianobencilamina, α -ciano- α -feniletanamina, 2-aminotolueno, 4-aminotolueno, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, 2,4-toluendiamina, 2,6-toluendiamina, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, 4-(N,N-dimetilamino)anilina, 4-hidroxianilina, 4-metoxianilina, α -aminonaftaleno, β -aminonaftaleno, 9-aminoantraceno, 1,5-diaminonaftaleno y mezclas de las mismas.

25. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amina es anilina y se oxida a azobenceno.

26. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amina es (4,4-dimetilamino)anilina y se oxida a *amarillo manteca* o a *naranja de metilo*.

27. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amina es α -cianoisopropilamina y se oxida a azo bis(isobutironitrilo).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2009/070378

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	A. GRIRRANE et al., "Gold-catalyzed synthesis of aromatic azo compounds from anilines and nitroaromatics", Science, 12-December-2008, vol. 322, n° 5908, pages 1661-1664	1-27
A	M. Z. IQBAR et al., "Catalytic oxydation of anilines and substituted aldehydes", Science International (Lahore), 1988, vol. 1, n° 2, pages 125-128	1-27
A	JP 53050121 A (TEIJIN Ltd.) 08.05.1078, (abstract), World Patent Index [online]. London (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [retrieved on 13.11.2009]. Retrieved from: EPODOC, EPO, DW 197824, Accession number: 1978-43067A	1,2,23-25

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

16 November 2009 (16.11.2009)

Date of mailing of the international search report

(01/12/2009)

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 2009/070378

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	CH-F. CHANG et al., "Catalytic oxydation of anilines into azoxybenzenes on mesoporous silicas containing cobalt oxide", J. Mol. Catal. A: Chemical, 18.02.2009, vol. 299, n° 1-2, pages 121-126	1-27
A	S. B. WAGHMODE et al., "Liquid phase oxidation of amines to azoxy compounds osee ETS-10 molecular sieves", Grenn Chemistry, 2001, vol. 3, n° 6, pages 285-288	1-27
A	US 5917023 A (BASF) 29.06.1999, the whole document	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2009/070378

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 53050121 A	08.05.1978	NONE	-----
US 5917023 A	29.06.1999	EP 0811606 AB	10.12.1997
		EP 19970109057	04.06.1997
		DE 19622644 A	11.12.1997
		DE 19633552 A	26.02.1998
		CN 1174831 A	04.03.1998
		JP 10081658 A	31.03.1998
		TW 382012 B	11.02.2000
			11.02.2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2009/070378

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 245/02 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2009/070378

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	A. GRIRRANE et al., "Gold-catalyzed synthesis of aromatic azo compounds from anilines and nitroaromatics", Science, 12-diciembre-2008, vol. 322, n° 5908, páginas 1661-1664	1-27
A	M. Z. IQBAR et al., "Catalytic oxydation of anilines and substituted aldehydes", Science International (Lahore), 1988, vol. 1, n° 2, páginas 125-128	1-27
A	JP 53050121 A (TEIJIN Ltd.) 08.05.1078, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 13.11.2009]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 197824, N° de acceso: 1978-43067A	1,2,23-25

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.

16 Noviembre 2009 (16.11.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

01-DICIEMBRE-2009 (01/12/2009)

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

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

E. Dávila Muro

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

N° de teléfono +34 91 349 55 45

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070378

C (continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
P,A	CH-F. CHANG et al., "Catalytic oxydation of anilines into azoxybenzenes on mesoporous silicas containing cobalt oxide", J. Mol. Catal. A: Chemical, 18.02.2009, vol. 299, n° 1-2, páginas 121-126	1-27
A	S. B. WAGHMODE et al., "Liquid phase oxidation of amines to azoxy compounds over ETS-10 molecular sieves", Grenn Chemistry, 2001, vol. 3, n° 6, páginas 285-288	1-27
A	US 5917023 A (BASF) 29.06.1999, todo el documento	1-27

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070378

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP 53050121 A	08.05.1978	NINGUNO	-----
US 5917023 A	29.06.1999	EP 0811606 AB	10.12.1997
		EP 19970109057	04.06.1997
		DE 19622644 A	11.12.1997
		DE 19633552 A	26.02.1998
		CN 1174831 A	04.03.1998
		JP 10081658 A	31.03.1998
		TW 382012 B	11.02.2000

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 245/02 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01)