

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 362 891**

21 Número de solicitud: 200902376

51 Int. Cl.:

C07B 41/04 (2006.01)

C01B 31/08 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **22.12.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2011**

Fecha de la concesión: **08.05.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **21.05.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
21.05.2012

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A
DISTANCIA
BRAVO MURILLO N. 38 - 4 PTA.
28015 MADRID, ES;
UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA y
INSTITUTO DEL CORCHO, LA MADERA Y EL
CARBON**

72 Inventor/es:

**DURAN DEL VALLE, CARLOS;
PEREZ MAYORAL, ELENA;
DOMINGUEZ FERNANDEZ, FERNANDO;
BOTET JIMENEZ, ALMUDENA BLANCA;
MARTINEZ CAÑAS, MANUEL ALEJANDRO y
OMENAT MORAN, DELIA**

74 Agente/Representante:

No consta

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ACETALES MEDIANTE CATÁLISIS ÁCIDA
USANDO MATERIALES CARBONOSOS.**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de acetales a partir de alcoholes y aldehídos por reacción con cetonas, usando como catalizador un carbón de carácter ácido, descrito en la patente española ES2275415. Los carbones usados como catalizadores presentan la ventaja de poseer una elevada superficie específica, con la acidez adecuada para dar lugar a esta reacción evitando, en lo posible, la formación de subproductos. El uso de catalizadores en la reacción de obtención de acetales disminuye el tiempo de reacción, permite llevar a cabo el proceso en condiciones suaves de temperatura, disminuyendo la producción de compuestos indeseados y, por lo tanto, el coste global del proceso. La principal novedad de este procedimiento es el uso de un catalizador novedoso, según se describe en la solicitud.

ES 2 362 891 B1

DESCRIPCIÓN

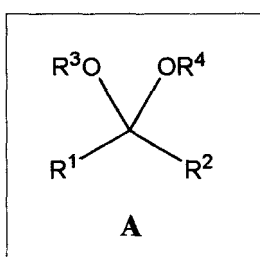
Procedimiento para la obtención de acetales mediante catálisis ácida usando materiales carbonosos.

5 Sector de la técnica

Esta invención pertenece al Sector de la Técnica “Química e Industria Química”, entendido como tal en su sentido más amplio, ya que incluye también la Farmacia y su Industria (síntesis de fármacos), Alimentos y su Industria (síntesis de aditivos alimentarios), Polímeros y su industria (los acetales son precursores de diversos plásticos), la Cosmética y su Industria (síntesis principalmente de fragancias y aromas) y la Ingeniería Química o Ingeniería de Procesos, esta última como la aplicación industrial de la Química.

Campo técnico de la invención

En la presente invención se describe un procedimiento para la preparación de los compuestos de Fórmula General A que se indica a continuación:



en donde,

R^1 , R^3 y R^4 pueden ser cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas, conteniendo grupos aromáticos o alifáticos, insaturados o no, o ambos, conteniendo o no heteroátomos como por ejemplo N y/o O.

R^1 - R^3 o R^3 - R^4 pueden ser cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, conteniendo grupos aromáticos o alifáticos, insaturados o no, conteniendo o no heteroátomos como por ejemplo N y/o O.

R^2 pueden tener el mismo significado que R^1 (en el caso de cetonas), o bien ser un átomo de hidrógeno (en el caso de aldehídos).

Estado de la técnica

La obtención de acetales mediante catálisis ácida es suficientemente conocida como para aparecer en libros de texto de Química Orgánica (P. G. M. Wuts, T. W. Greene (2007) In: Greene's protective groups in organic synthesis, 4th ed. Wiley, New Jersey, Ch. 4, p 431 y otros). La reacción se realiza en ausencia de agua, ya que ésta podría reaccionar en lugar del alcohol, dando lugar a los correspondientes hidratos del compuesto carbonílico empleado, en algunos casos considerados como productos no deseados. El proceso consiste en la reacción entre una molécula de un compuesto carbonílico, aldehído o cetona, con una molécula de alcohol para obtener el hemiacetal (figura 1), que generalmente reacciona con otra molécula de alcohol para dar lugar al acetal (figura 1).

Para que la reacción se complete en un tiempo y a un coste energético razonable, es necesaria la presencia de un catalizador ácido. No pueden emplearse catalizadores que necesiten disolverse en agua ya que esta, como se ha comentado anteriormente, interfiere en la reacción conduciendo, de nuevo, a la formación de los productos de partida o a productos no deseados, máxime cuando esta se encuentra en cantidades significativas. Por ello, los catalizadores que se emplean en este proceso son, en general, solubles en disolventes orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico seco en etanol absoluto). También se pueden emplear catalizadores heterogéneos, sólidos, (E. Pérez-Mayoral, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, P. Ballesteros, A. Zukal, J. Čejka, Green Synthesis of Acetals/Ketals: Efficient Solvent-Free Process for the Carbonyl/Hydroxyl Group Protection Catalyzed by SBA-15 Materials, Top. Catal. 52 (2009) 148-152; S. B. Umbarkar, T. V. Kotbagi, A. V. Biradar, R. Pasricha, J. Chanale, M. K. Dongare, A.-S. Mamede, C. Lancelot, E. Payen, Acetalization of glycerol using mesoporous $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ solid acid catalyst, J. Mol. Catal. A: Chem. 310 (2009) 150-158; M. W. C. Robinson, A. E. Graham, Mesoporous aluminosilicate promoted protection and deprotection of carbonyl compounds, Tetrahedron Lett. 48 (2007) 4727-4731; W. Otani, K. Kinbara, Q. Zhang, K. Ariga, T. Aida, Catalysis of a Peptidic Micellar Assembly Covalently Immobilized within Mesoporous Silica Channels: Importance of Amphiphilic Spatial Design, Chem. Eur. J. 13 (2007) 1731-1736; B. Thomas, S. Prathapan, S. Sugunan, Synthesis of dimethyl acetal of ketones: design of solid acid catalysts for one-pot acetalization reaction, Micropor. Mesopor. Mater. 80 (2005) 65-72; K.-i. Shimizu, E. Hayashi, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama, SO_3H -functionalized silica for acetalization of carbonyl compounds with methanol and tetrahydropyranlation of alcohols,

Tetrahedron Lett. 45 (2004) 5135-5138; S.-J. Ji, L. Wu, Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by polymer-bound metal complexes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 202 (2003) 41-46; T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, Highly efficient heterogeneous acetalization of carbonyl compounds catalyzed by a titanium cation-exchanged montmorillonite, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 8329-8332; S. Porwanski, P. Salanski, N. Panaud, G. Descotes, A. Bouchu, Y. Queneau, Regioselectivity in acid- or base-catalysed acetalation of sucrose: selection of [OH-2, OH-3] or [OH-4, OH-6] diols, Top. Catal. 13 (2000) 335-338, entre otros) ya que estos no necesitan disolverse para actuar.

Los catalizadores heterogéneos presentan varias ventajas sobre los catalizadores homogéneos (disueltos), por lo que son los más empleados en los procesos industriales:

- facilidad de separación de los reactivos y productos; el catalizador se encuentra en fase sólida por lo que se puede separar fácilmente mediante una simple etapa de filtración (catalizador en fase sólida, diferente de la fase líquida o gaseosa más habitual en los productos finales).

- mayor robustez, soportando rangos superiores de temperatura y presión.

- menor capacidad corrosiva; esto permite una mayor duración de los equipos en la industria.

- menor toxicidad, ya que la mayor parte de ellos son inocuos en contacto con la piel y no volátiles, lo cual permite cumplir fácilmente la normativa vigente de seguridad de uso.

- posibilidad de reutilización del mismo catalizador, lo que supone un ahorro de coste y en muchos casos de tiempo de operación.

La actividad de un catalizador debe ser la adecuada para la reacción a catalizar. Una actividad baja da lugar a un rendimiento escaso, lo que se traduce en baja rentabilidad económica o tiempos de producción elevados. Por el contrario, una actividad muy elevada da lugar a la producción de reacciones no deseadas y con ello a la contaminación del compuesto deseado con subproductos de la reacción. Esto es especialmente importante en esta reacción, ya que los acetales y hemiacetales son sensibles a los medios ácidos. Por esta razón, el grado de acidez del catalizador debe de ser cuidadosamente controlado.

Otro aspecto a tener en cuenta es la producción de agua como subproducto de reacción (figura 1). Al tratarse de un proceso en equilibrio, la presencia de agua en el medio de reacción puede desplazar el equilibrio hacia la formación de reactivos, llegando a un estado estacionario que impide conseguir mejores rendimientos. Si la situación de equilibrio no es la deseada, es posible recurrir a diversas estrategias para eliminar dicho compuesto (agua). Una de estas estrategias es la destilación continua por formación de un azeótropo. Otra, la utilización de compuestos que pueden actuar como reactivos y a la vez como desecantes, como por ejemplo el ortoformiato de triálquilo, en el caso de acetales acíclicos, que eliminan el agua del medio de reacción. Estas modificaciones del proceso son distintas metodologías que no afectan a las reivindicaciones aquí planteadas.

En algún procedimiento descrito se ha empleado carbón activado en la reacción de obtención de acetales, pero nunca usado como catalizador sino como adsorbente de agua y subproductos. Un carbón activado que no se haya preparado para que tenga propiedades ácidas no actuará adecuadamente como catalizador en esta reacción.

Descripción detallada de la invención

La presente invención consiste en la descripción de un procedimiento sintético para la reacción entre un compuesto que contenga un grupo carbonílico (aldehídos y/o cetonas) y un alcohol. La proporción molar entre ambos compuestos puede ser 1:1 (recomendable para la obtención acetales mixtos, es decir, aquellos acetales formados por reacción intramolecular con un grupo hidroxilo presente en aldehídos y/o cetonas de partida y el correspondiente alcohol o que formen parte de un ciclo), 1:2 (idónea para la obtención de acetales simétricos) o superior a esta última si razones técnicas, en función de los reactivos empleados y las condiciones utilizadas, así lo indican. Además de estos compuestos se añade un catalizador ácido en cantidades que pueden variar desde el 0,1 al 20% de la masa de los reactivos. Este catalizador, en nuestro caso, es un carbón preparado a partir de un material carbonoso (carbón mineral, carbón vegetal, carbón activado u otros) por tratamiento con ácido sulfúrico, que posee más de un 40% en peso de carbono, entre un 0.5 y un 15% en peso de azufre, oxígeno en una cantidad que sea al menos un 150% en peso del contenido de azufre y cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno u otros elementos minoritarios. Este carbón puede tener forma de monolitos, polvo, gránulos, fibras, telas u otras. El uso de este catalizador en esta reacción es la principal novedad de esta invención.

La reacción se lleva a cabo, generalmente, en un rango de temperaturas entre 0°C y 300°C, dependiendo de la reactividad de los compuestos empleados. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente diferente a los reactivos empleados o realizarse solamente con dichos reactivos pudiéndose emplear métodos para eliminar el agua y otros subproductos formados, o no. La reacción se mantiene en las condiciones que se describen hasta que se considera que ha llegado al equilibrio, se ha completado la reacción, o bien el rendimiento obtenido es satisfactorio.

En la figura siguiente (figura 1) se representa, de forma general, un esquema de la reacción empleada en donde $R^3 = R^4$. En la primera etapa de la reacción (primera línea de la figura) se representa la obtención del hemiacetal. En la segunda etapa de la reacción, dicho hemiacetal reacciona con otra molécula de alcohol para dar lugar al acetal. En ambas etapas se emplea el catalizador anteriormente citado.

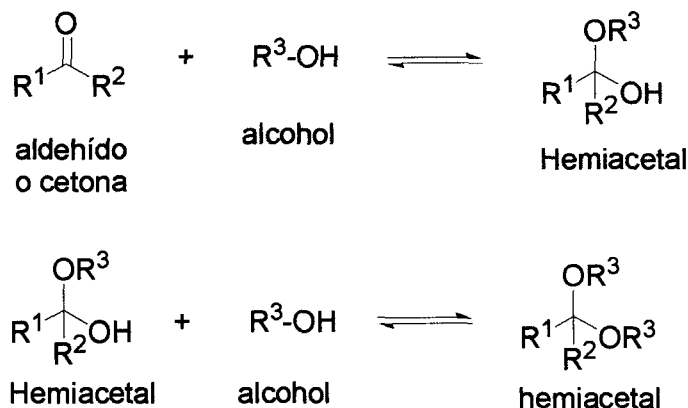


Figura 1

Modos de realización de la invención

A continuación se describen algunos ejemplos de realización de la invención.

Ejemplo 1

A una mezcla de 1 mol de ciclohexanona y 2 moles de metanol se le añade un 2% en masa del catalizador citado. La mezcla se calienta a 60°C y se mantiene con agitación durante 30 minutos.

Ejemplo 2

A una mezcla de 1 mol de ciclohexanona con y 4 moles de butanol se le añade un 1% en masa del catalizador citado. La mezcla se calienta hasta que comienza a destilar el azeótropo agua/butanol, y se mantiene así durante 4 horas. El rendimiento que se obtiene es mayor que en ausencia de destilación.

Ejemplo 3

A una mezcla de 1 mol de benzaldehído con 4 moles de etanol se le añade un 2% en masa del catalizador citado. La mezcla se calienta a 60°C y se mantiene en agitación durante 30 minutos.

Ejemplo 4

A una mezcla de 1 mol de benzaldehído con 4 moles de etanol y 3 moles de ortoformiato de trietilo, empleado tanto como reactivo como desecante, se le añade un 2% en masa del catalizador citado. La mezcla se calienta a 60°C y se mantiene en agitación durante 30 minutos. El rendimiento que se obtiene es mayor que en ausencia de ortoformiato de trietilo.

Aplicación industrial

Al emplear un catalizador sólido, su modo de aplicación es el típico de la catálisis heterogénea. En caso de realizar las reacciones catalizadas en fase líquida, basta con mezclar el catalizador con los reactivos de partida. Esto puede realizarse bien de forma discontinua, filtrando el catalizador al terminar la reacción para separarlo y después volverlo a emplear, o bien de forma continua, haciendo pasar una corriente de los reactivos por un lecho inmovilizado del catalizador, renovando éste cuando se considere que ha perdido su actividad. En las reacciones en fase gaseosa es recomendable realizar la reacción haciendo pasar una corriente gaseosa de los reactivos por un lecho inmovilizado del catalizador.

Otros documentos

1. Patente española ES2275415 (n° solicitud 200501605).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de acetales a partir de aldehídos y/o cetonas por reacción con alcoholes, usando como catalizador un carbón de carácter ácido. Dicho catalizador, en cuya preparación se ha utilizado ácido sulfúrico, posee más de un 40% en peso de carbono, entre un 0.5 y un 15% en peso de azufre, oxígeno en una cantidad que sea al menos un 150% en peso del contenido de azufre y cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno u otros elementos minoritarios.

El procedimiento para la obtención de acetales que se reivindica se **caracteriza**:

a) Porque puede realizarse a temperaturas desde 0 hasta 300°C, con agitación o en su ausencia de la misma, en continuo o discontinuo y a presiones desde 0,1 hasta 1000 atm.

b) Porque la duración del procedimiento comprende hasta que se considera que ha llegado al equilibrio, se ha completado la reacción, o bien el rendimiento obtenido es satisfactorio.

c) Por el empleo de un catalizador ácido de naturaleza carbonosa, preparado a partir de un material carbonoso y ácido sulfúrico según se ha descrito en el preámbulo de la presente reivindicación.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, comprende:

a) El uso de cetonas, aldehídos y alcoholes, según se describe en la invención, así como de sus precursores.

b) El uso como catalizador de cualquier material carbonoso independientemente de su forma, tamaño o composición, cuyas características se han descrito en la reivindicación 1.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200902376

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MARTÍN-ARANDA, R. M. et al. "Acid activated Carbon for the acetalization of carbonylic compounds". Poster, 23rd Biennial Conference of Carbon, Julio 1997. American Carbon Society. Pennsylvania (USA). Ver Experimental.	1,2
A	YANG, S. et al. "Synthesis of acetals and ketals catalyzed by tungstosilicic acid supported on carbon active carbon". Journal of Zhejiang University Science B, 2005, Vol. 5, N. 6, páginas 373-377. Ver Resumen y Experimental.	1,2
A	ES 2275415 A1 (UNED & UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA) 01.06.2007, reivindicaciones 1-4.	1,2
A	US 20040024260 A1 (DEGUSSA AG) 05.02.2004, página 2, párrafos 14-19,26-29.	1,2
A	US 5917059 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT) 29.06.1999, columna 3, líneas 33-36.	1,2
A	RABINDRAN J. & PANDURANGAN, A. "Al-MCM-41 as an efficient heterogeneous catalyst in the acetalization of cyclohexanone with methanol, ethylene glycol and pentaerythritol". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, Vol. 256, páginas 184-192. Ver resumen.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.02.2011

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07B41/04 (01.01.2006)**C01B31/08** (01.01.2006)**B01J21/18** (01.01.2006)

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

C07B, C01B, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1 y 2	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1 y 2	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MARTÍN-ARANDA, R. M. et al. "Acid activated carbon for the acetalization of carbonylic compounds". Poster, 23rd Biennial Conference of Carbon, Julio 1997. American Carbon Society. Pennsylvania (USA).	1997
D02	YANG, S. et al. "Synthesis of acetals and ketals catalyzed by tungstosilicic acid supported on carbon active carbon". Journal of Zhejiang University Science B, 2005, Vol. 5, N. 6, páginas 373-377.	10.04.2005
D03	ES 2275415 A1 (UNED & UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA)	01.06.2007
D04	US 20040024260 A1 (DEGUSSA AG)	05.02.2004
D05	US 5917059 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)	29.06.1999
D06	RABINDRAN J. & PANDURANGAN, A. "Al-MCM-41 as an efficient heterogeneous catalyst in the acetalization of cyclohexanone with methanol, ethylene glycol and pentaerythritol". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, Vol. 256, páginas 184-192.	

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

La solicitud se refiere a un procedimiento para la obtención de acetales a partir de aldehídos y/o cetonas por reacción con alcoholes, usando como catalizador un carbón de carácter ácido en cuya preparación se ha utilizado ácido sulfúrico.

El documento D01 divulga un procedimiento para la obtención de acetales a partir de aldehídos por reacción con alcoholes en el que se emplea como catalizador un carbón activado de carácter ácido en cuya preparación se ha utilizado ácido nítrico. El acetal se prepara mezclando el aldehído y el correspondiente alcohol en ausencia de disolvente y calentando la mezcla a 75°C-110°C, posteriormente se añade el catalizador de carbón y se deja reaccionar durante 0,5-6 horas (Experimental).

El documento D02 divulga un procedimiento para la obtención de acetales a partir de aldehídos y/o cetonas por reacción con alcoholes en el que se emplea como catalizador un carbón activado impregnado con ácido tungstosilícico. El acetal se prepara mezclando los alcoholes junto a la cetona y el catalizador, calentando hasta reflujo y separando finalmente el acetal formado por destilación. Entre los acetales preparados se encuentra el acetal etilénico de la ciclohexanona. (Resumen, Experimental).

El documento D03 divulga un catalizador de carbón en cuya preparación se ha utilizado ácido sulfúrico y que posee más de un 40% en peso de carbono, entre un 0,5 y un 15% en peso de azufre, oxígeno en una cantidad que posee al menos un 150% en peso del contenido de azufre y cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno u otros elementos minoritarios. Dicho catalizador se ha utilizado para llevar a cabo reacciones de acilación de alcoholes (reivindicaciones 1-4).

El documento D04 divulga un procedimiento para la obtención de acetales a partir de aldehídos y/o cetonas por reacción con alcoholes en el que se pueden emplear como catalizadores ácidos sulfónicos, como ácido metanosulfónico o ácido p-toluensulfónico. Los ácidos pueden usarse en forma soluble o bien inmovilizados sobre un sólido.

Se considera que ninguno de los documentos anteriores, tomados solos ni en combinación, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un procedimiento para la obtención de acetales y/o cetonas en el que se utilice como catalizador un carbón en cuya preparación se ha utilizado ácido sulfúrico, ácido que confiere al catalizador de carbón una determinada acidez y especificidad para llevar a cabo la reacción de formación de acetales.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1 y 2 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).