



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-55564

54. TÍTULO

PROCESO PARA LA RECUPERACION DE COMPUESTOS NITROXI,
A PARTIR DE SOLUCIONES ORGANICAS Y PROCESO DE
OXIDACION

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

SCA HYGIENE PRODUCTS AB

DOMICILIO

GOTEBORG, SUECIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Rad: 06-055584-00000-0000

Exp: 2005-05-08 17:08:34 Dep. 2020 INUECREACIONES

Tel: 11 PATENTE

Ene: 379 FABENACIONALH

Act: 411 PRESENTACION

Folios: 66

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**
SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I.

☒ Capítulo II.

2

**S LICITANTE
(71)**

 Nombre: **SCA HYGIENE PRODUCTS AB**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de: Suecia.

 Dirección: 405 03 Göteborg
Suecia

 Domicilio: Göteborg,
Suecia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

 Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

 Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

 1. Jan JETTEN
Costelaan 36,
NL 3701, JL Zeist,
Holanda

 2. Arie BESEMER
Burg Jhr,
H. Van den Boschstraat 111.
NL-3958 CC Amerongen
Holanda

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/012730

 Fecha: 10 de noviembre de 2004

 Publicación Internacional No. WO 2005/058818 A1

 Fecha: 30 de junio de 2005

6

TÍTULO (54)
**PROCESO PARA LA RECUPERACION DE COMPUESTOS NITROXI, A PARTIR
DE SOLUCIONES ORGANICAS Y PROCESO DE OXIDACION**

7

Clasificación Internacional (51) C07D 207/46

8

Prioridad
(33) País de Origen
(32) Fecha
(31) Número de Solicitud

 SI ☒ NO ☐
EP
8 de diciembre de 2003
03028159.6

9

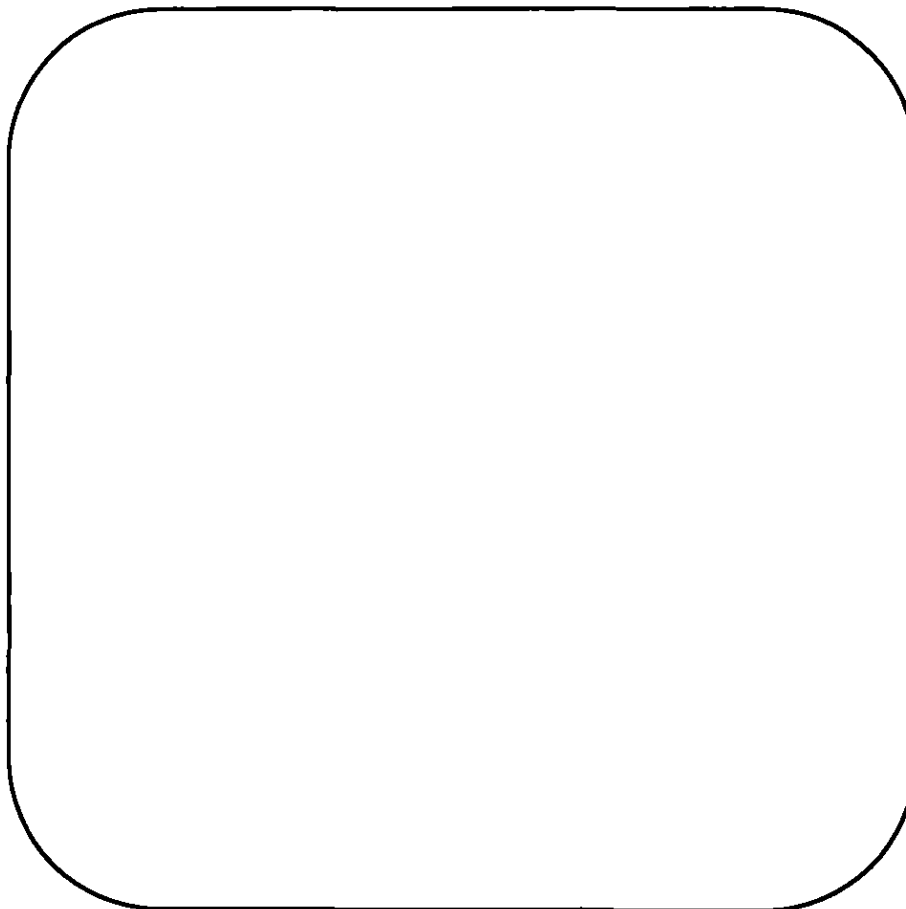
Comprobante de pago No.: 06 - 40.347
Fecha: 30 de mayo de 2006

10

An xos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :


C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

ZCA

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2005/058818 A1
2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Reporte Internacional de Búsqueda.
3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE HICIERON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

REPRESENTACION Y PODER

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

31256
0131

I (we), the undersigned / Yo (nosotros), abajo firmado (s)
SCA HYGIENE PRODUCTS AB

of / domiciliado (s) en \$405 03 Goteborg,
SWEDEN

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente, haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

In due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition desleal, and to authorize the said attorneys to represent me (us) before any entities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtaining of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this / Dado y firmado hoy

Gothenburg 19 February 1999

In/en

TRADUCCION No. 170719

MARIA ELVI A MARTINO

Traductora e interprete Oficial

Inglés - Español - Inglés

Res. No. 2879 Min. Justicia

Signature

Firma

Bengt Forshult

SCA Hygiene Products AB

Head of Patent Department

CAVELIER ABOGADOS

W/FODERE-17 (MINUTA 11.1.2.5)

ASUME
110 DEL 12
95
145

LEGALIZACION.

El Señor Cónsul de Colombia debe expedir un certificado consular sobre (1) la existencia legal de la compañía que otorga el poder, (2) que ésta ejerce su objeto social, y (3) que las personas que otorgan el poder están autorizadas para darlo. A este efecto les solicitamos que muestren al Señor Cónsul las pruebas que acreditan esos hechos (1), (2) y (3).

LEGALIZATION

The Colombia Consul must issue a consular certificate on (1) the legal existence of the company, which grants the Power-of-Attorney, (2) that it is in actual exercise of its company purposes, and (3) that the persons who execute the Power of Attorney is authorized to do so. To this effect, please show the Consul the evidence to prove the above facts (1), (2) and (3).

TRADUCCION No. 1707/99
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD POR
EL TEXTO
200 FEB 14 11:50
DE LEGALIZACIONES
- SE DEBOGIA D.C.

, the undersigned, RICKARD STRÖM, Notary Public of Gothenburg, Sweden, do hereby certify,

that Bengt Forshult

has personally signed this document overleaf, and

according to a Power of Attorney, dated 1998-08-11, signed by GUNNAR ANDERSSON and SVEN-ERIK WINLÖF, who are duly authorized to sign jointly for and on behalf of

HYGIENE PRODUCTS AKTIEBOLAG - Org.No. 556007-2356

According to a Swedish Certificate of Registration, dated 1998-07-20, Bengt Forshult is duly authorized

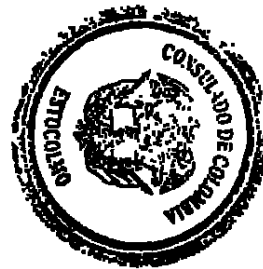
to sign such a document on behalf of the company.

Gothenburg, this 25th day of February 1999

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD POR
EL TEXTO
200 FEB 14 11:50
DE LEGALIZACIONES
- SE DEBOGIA D.C.

Exp.No.: 7923A
Fee: SEK 350:-



PAGADO
Impuesto de Timbre
De los Consules
7
dólares US\$
100

No. 3066
The Ministry for Foreign
Affairs in Stockholm hereby
certifies that
Mr Rickard Ström
Notary Public
Gothenburg
has issued and signed the
foregoing attestation in his
official capacity

Fee Stockholm this 2nd day of March
Kr 120/- PAID 1977

Inger Högborg

MARIA SMITH RUEDA
Encargada de las Funciones Consulares

MA Smith R

Fecha 1999-03-05

No. 022

que el señor Bengt Forshult
C E R T I F I C A :
quien firma el documento que antecede
ejerce para la representación
de la Sociedad SCA Hygiene Products
que existe en conformidad con las leyes de
según se me acreditó en los documentos que
tuve a la vista.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL DE COLOMBIA: Según los artículos 65 del C. de P.C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el Señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social y que quien confiere el poder es su representante:



NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL DE COLOMBIA: Según los artículos 65 del C. de P.C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el Señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia que ejerce un objeto social y que quien confiere el poder es su representante:



**EL CONSULADO DE COLOMBIA EN
ESTOCOLMO, SUECIA**

Fecha.....1999..07..01..... No: 1329

Previa la confrontación correspondiente DA
FE de que la firma que aparece en este docu-
mento es similar a la REGISTRADA aquí por

Imper Höjberg, Min. Relaciones
Exteriores, Suecia

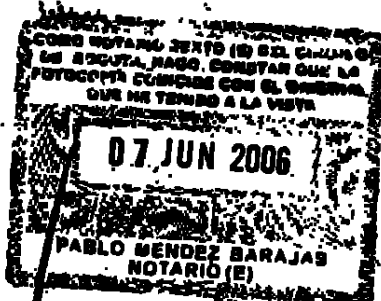
M. Smith

MARIA SMITH RUEDA
Encargada de las Funciones Consulares

PAGADO	
Impuesto de Timbre	<i>Siete</i> dólares US\$ <i>7</i>
Derechos Consulares	<i>Quince</i> dólares US\$ <i>15</i>



TRADUCCION No: 1709199
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia



Bengt Forshult
Signature _____ Firma _____

Bengt Forshult
Head of Patent Department

SCA Hygiene Products AB

P. CAVELIER ABOGADOS
VITPODERE 124 (MINUTA 124.1.1.2.5)

SE AGUHE
min del TS

9:

2006
JUN 12

[Handwritten signature]

JEFE
R.A.

TRADUCCION No.: 07/99
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

202032
Maria Smith Rueda
Cuya firma aparece en el
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
019530
202032
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
ANUCLADO
JEFE DE ASISTENCIA
JEFE DE ASISTENCIA
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

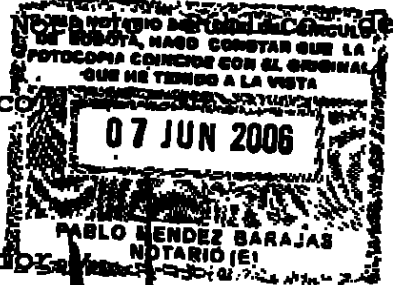
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

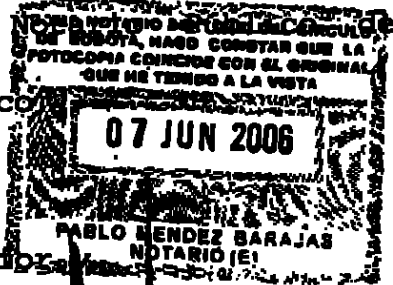
COMO NOTARIO PERTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCIERDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
07 JUN 2006
PABLO MENDEZ BARRAJAS
NOTARIO (E)

6

TRADUCCIÓN FICIAL No. 17.07/99 preparada por María Elvira Martelo, Traductora Oficial aprobada por el Ministerio de Justicia por Resolución 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

(A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español, por el cual SCA HYGIENE PRODUCTS AB otorga poder a EMILIO FERRERO, GONZALO PERDOMO, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Y GERMAN CAVELIER). Dado y firmado el 19 de febrero de 1999 en Gothenburg. (Firma ilegible) Bengt Forshult, Jefe del Departamento de Patentes.

Yo, el abajo firmante RICKARD STRÖM, Gothenburg, Suecia, por el presente certifico  que Bengt Forshult

ha firmado personalmente el documento anterior,  que de acuerdo con el poder de fecha 1998-08-11, firmado por GUNNAR ANDERSSON y SVEN-ERIK WINLÖF, quienes están debidamente autorizados para firmar conjuntamente por y a nombre de SCA HYGIENE PRODUCTS AKTIEBOLAG - Org. No. 556007-2356; según Certificado de Registro Sueco de fecha 1998-07-20, Bengt Forshult está debidamente autorizado para firmar dicho documento a nombre de la compañía. Gothenburg, 25 de febrero de 1999.

Ex officio: (Firma ilegible), RICKARD STRÖM (Sello notarial).

Exp. No.: 79234

Derechos: SEK 350:--

No. 3066

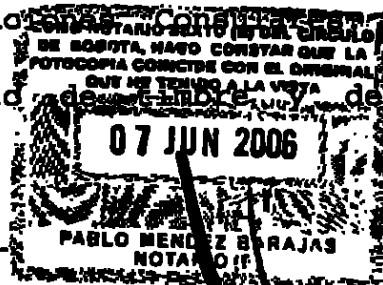
El Ministerio de Relaciones Exteriores en Estocolmo por el presente certifica que el Sr. Rickard Ström, Notario Público de Goteborg, ha expedido y firmado la declaración anterior en su capacidad oficial.

Derechos Estocolmo, 25 de marzo

Kr. 120 PAGADOS de 1999

(Firma ilegible) Inger Högberg. (Sello en tinta) Ministerio de Relaciones Exteriores.

(En español) Certificación de la capacidad legal de Bengt Forshult y de la existencia legal de SCA HYGIENE PRODUCTS AKTIEBOLAG expedida el 5 de marzo 1999 por el Consulado de Colombia en Estocolmo bajo el No. 022. (Firma) M. Smith. MARÍA SMITH RUEDA, Encargada de las Funciones Consulares. Sello consular en tinta. Pagados impuesto de timbre y derechos consulares.



(En español) Certificación de la firma de Inger Högberg, Ministerio de Relaciones Exteriores, Suecia, expedida el 01 de julio de 1999 por el Consulado de Colombia en Estocolmo bajo el No. 001329. (Firma) M. Smith. MARÍA SMITH RUEDA, Encargada de las Funciones Consulares. Sello consular en tinta. Pagados impuesto de timbre y derechos consulares.

(Al anverso) Legalización de la firma que antecede expedida por

el MINISTERI DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 119916 del 14
de febrero del 2000, firmado por el Jefe de Legalizaciones.

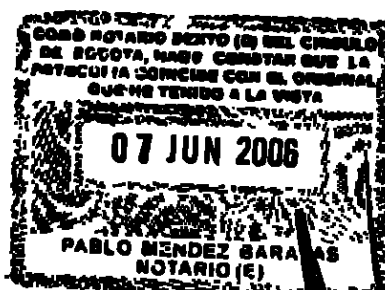
Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta
oficina para su confrontación.

COLO 11256-801-014-7

Id. 108

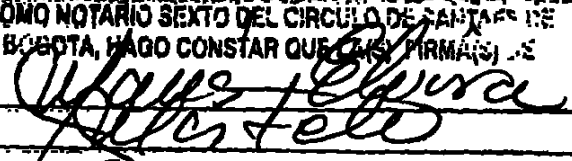
Feb. 15/00

Maria Elvira Martelo
TRADUCCION No. 170799
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
220552
CUYA FIRMA ARREGLA EN EL
NOCIMIENTO DESEMPENA
SUS FUNCIONES INDICADAS

SU DE ASISTENTE
RESPONSABLE DEL DEPARTAMENTO
2000 FEB 15/00
Jefe de Legalizaciones
SANTAFÉ DE BOGOTÁ

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFÉ DE
 BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

 COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
 EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
 SANTAFÉ DE BOGOTÁ.
 16 FEB 2006



LUIS...
 ...

50225

...

...

...

COMO NOTARIO SEXTO (A) DEL CIRCULO
 DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
 FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
 QUE HE TENIDO A LA VISTA
 07 JUN 2006
 PABLO MANDEZ BARAJAS
 NOTARIO (E)

[Handwritten signature]

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) International Publication Date
30 June 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/058818 A1

(51) International Patent Classification⁷: C07D 207/46, 211/94, 263/04, C07B 63/00, 41/00

(21) International Application Number:
PCT/EP2004/012730

(22) International Filing Date:
10 November 2004 (10.11.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
03028159.6 8 December 2003 (08.12.2003) EP

(71) Applicant: SCA HYGIENE PRODUCTS AB? [SE/SE];
S-405 03 Göteborg (SE).

(72) Inventors: JETTEN, Jan?; Costelaan 36, NL-3701 JL
Zeist (NL). BESEMER, Arle?; Burg Jhr. H. van den
Boschstraat 111, NL-3958 CC Amerongen (NL).

(74) Agents: HOFFMANN EITLÉ et al.; Arabellastrasse 4,
81925 München (DE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, 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).

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 2005/058818 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE RECOVERY OF NITROXY COMPOUNDS FROM ORGANIC SOLUTIONS AND OXIDA-
TION PROCESS

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the recovery of an organic nitroxy compound from a solution of this
nitroxy compound in an organic solvent or a mixture of a water-miscible organic solvent and water, said process comprising the
steps of: (a) adjusting the pH of said solution to a value below 4 to generate a nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine
(b) removing the organic solvent until a residue containing the nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine has formed, (c)
if necessary, redissolving the residue obtained in water, and (d) neutralizing the resulting aqueous solution to recover the nitroxy
compound.

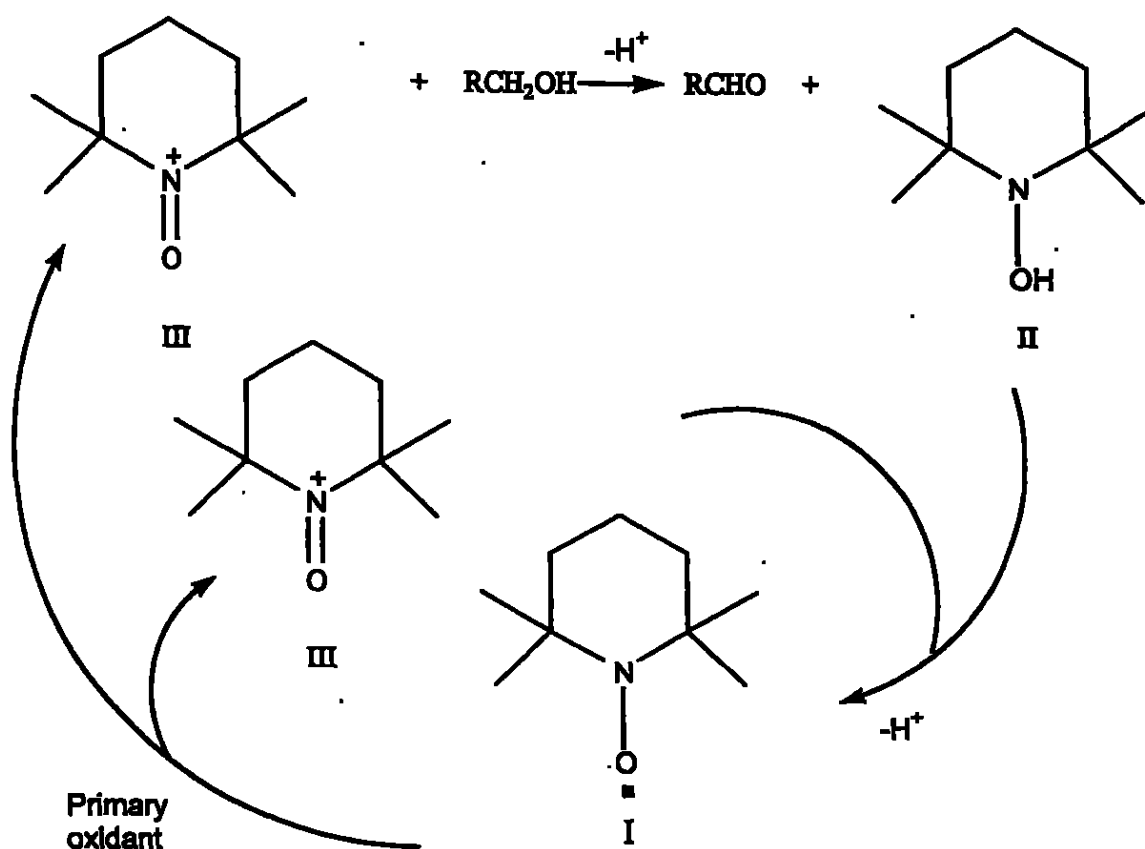
Process for the recovery of nitroxy compounds from organic solutions and oxidation process

The present invention relates to a process for the recovery of nitroxy compounds from organic solutions or aqueous/organic solutions and a corresponding process for the oxidation of hydroxy compounds in the presence of nitroxy compounds wherein the nitroxy compounds recovered thereby can be recycled to the oxidation step.

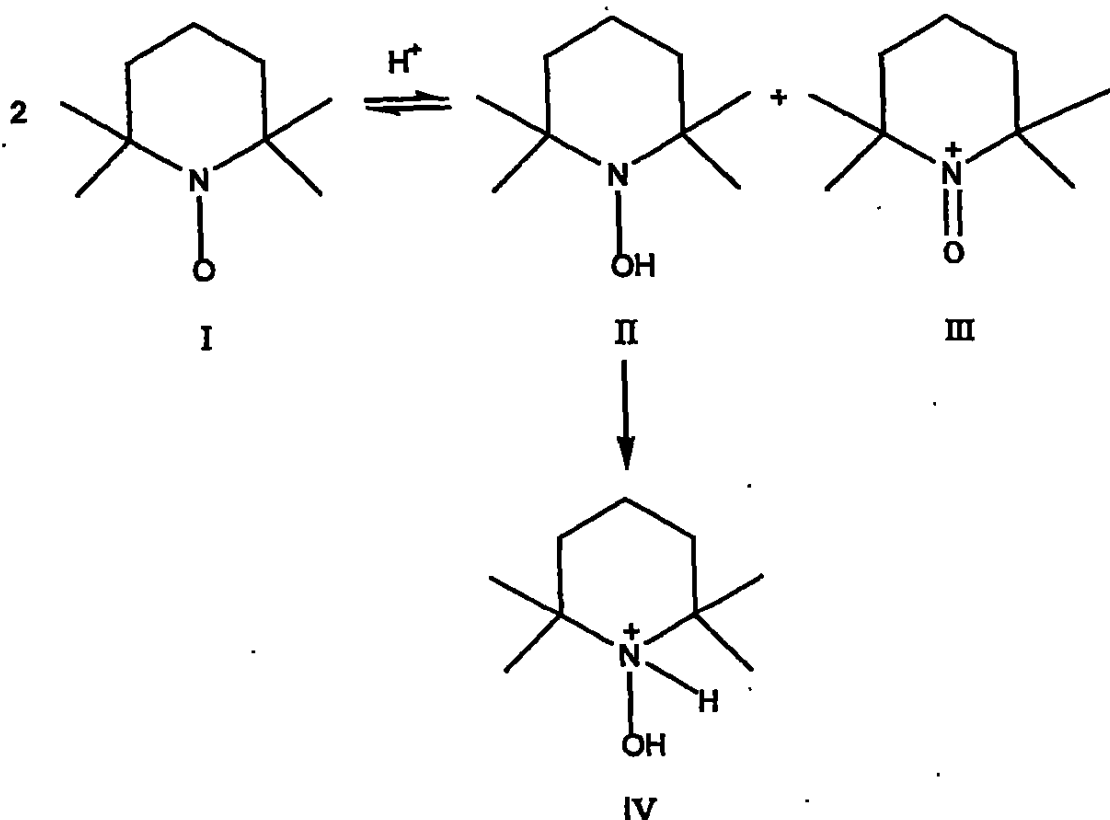
Background art

Nitroxy-mediated oxidations are a useful tool to convert primary alcohols to aldehydes and/or carboxylic acids or secondary alcohols to ketones. Especially the oxidation by means of TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl, formula I in the scheme below) has attracted a lot of interest over the last years since it allows the selective introduction of aldehyde and/or carboxylic acids into alcohol substrates such as polysaccharides.

The reaction can be conducted in three ways. First, a nitrosonium ion (III), which is the actual active species can be generated catalytically in situ from a nitroxide in the presence of a primary oxidant, such as hypochlorous acid/hypochlorite as shown in the scheme below. Depending on the process conditions, the nitrosonium ion will oxidize the alcohol, i.e. the hydroxy compound, to the corresponding aldehyde (as shown in the scheme) or carboxy compound while being reduced itself to the hydroxylamine. Equimolar amounts of the resulting hydroxylamine and nitrosonium ion will then recombine (synproportionate) under suitable reaction conditions to form the nitroxy compound. Then, the catalytic cycle newly starts.



Second, the nitrosonium ion can be generated in situ by a disproportionation reaction of the nitroxyl compound (I) to the corresponding hydroxylamine (II) and the nitrosonium ion (III) as shown in the following scheme. As the disproportionation reaction must be conducted under (strongly) acidic conditions, the hydroxylamine (II) is typically present in its protonated form (IV).



Third, it is also possible to prepare a salt of the nitrosonium ion, which then can be used in stoichiometric amounts.

Moreover, a relatively new technique involves the enzymatic conversion of nitroxy compounds as described in WO 00/50463.

There is extensive patent and scientific literature dealing with the synthesis and the use of nitroxy compounds, mostly TEMPO and its derivatives in oxidation reactions.

Reviews were published for instance by J.M. Bobbitt et al. in *heterocycles*, vol. 27, No. 2, 1988 "Organic nitrosonium salts as oxidants in organic chemistry" and by A.E.J. De Nooy et al. in *J.Synthetic Org. Chem* 1996 (10), 1153-1174 "on the use of stable organic nitroxyl radicals for the oxidation of primary and secondary alcohols".

If TEMPO and certain related nitroxy compounds are used as a catalyst in the oxidation of alcohols, for instance oligo- or polysaccharides, in aqueous suspensions and solutions, the nitroxy compound is often partially lost during the isolation of the reaction product due to the relatively high volatility of some nitroxy compounds. This is an undesired situation for an economically feasible process. Very few documents deal with technical solutions for overcoming this problem or the recovery of TEMPO and its derivatives in general.

WO 96/36621 proposes in this regard a method for obtaining a catalytically active mixture based on stable nitroxide radicals wherein at least a part of the reaction mixture is subjected to an azeotropic distillation. During the azeotropic distillation step, volatile nitroxide radicals are at least partially distilled over with the liquid medium. However, this method requires distillation devices and creates high costs by energy consumption. Further, it is not applicable to less volatile TEMPO derivatives.

Another technique for avoiding the loss of TEMPO as a catalyst involves affixing the same to a polymer solid phase which then can be easily recovered from the reaction medium (T. Miyazawa et al. in J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 23 (1985) 1527-1535 and 2487-2494). Similarly, DE 4209869 A describes a method for immobilizing 4-hydroxy-TEMPO on polyvinyl-benzyl.

US 2003/0073871 pertains to the continuous oxidation of alcohol substrates to aldehydes in the presence of nitroxy compounds in an alkaline 2-phase system. The nitroxy compound can be present in the organic phase, in the aqueous phase or bound to solid supports.

However, the reaction rate of immobilized organic nitroxy compounds is typically lower than in homogeneous systems.

WO 02/59064 A1 relates to various recovery processes for TEMPO and related nitroxy compounds based on hydrophobic interactions. One option involves bringing into contact the nitroxy compound with hydrophobic resins such as XAD resins, for instance by passing the reaction mixture over a chromatographic column filled with one of these resins. The hydrophobic character of TEMPO and other organic nitroxy compounds leads to a strong affinity to hydrophobic resins allowing the separation from the reaction mixture. Nevertheless, this recovery process creates new problems insofar as, after extracting the organic nitroxy compound from the column, the organic solvent (eluent) has to be removed by evaporation. At this point in time, the high volatility of some organic nitroxy compounds such as TEMPO or 3,4- dehydro-TEMPO leads again to an undesired loss of this costly material.

WO 02/58844 describes a special group of nitroxy compounds wherein 4 TEMPO molecules are integrated into a heterocyclic molecule and their use in the oxidation of alcohol substrates. These nitroxy compounds can be recovered by filtration or water evaporation steps. One method for the recovery of the nitroxy compound catalyst involves the filtration at pH values above 8. According to another embodiment the organic phase containing the catalyst is stirred with concentrated hydrochloric acid (HCl) to transfer the catalyst into the aqueous phase followed by evaporating the water under formation of the catalyst salt.

Further, it is known in the art that N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) which is used as solvent in the Lyocell process can be recovered and purified by means of anion exchange resins (H.Mertel et al., Papier (Darmstadt), 46 (3), 101-5, 1992, "Purification, recovery and methods for quantitative determination of N-methylmorpholine-N-oxide". The separation of tertiary amine oxides, such as NMMO from aqueous solutions

by means of cationic exchange resins having carboxylate anchor groups is further known from EP 0 468 951 A1.

In view of the above, there is a strong need for an efficient recovery process for TEMPO and related organic nitroxy compounds.

Therefore, it is one object of the present invention to provide a process for the efficient recovery of TEMPO and related organic nitroxy compounds.

It is a further object of the present invention to provide a process allowing the recovery of TEMPO and related organic nitroxy compounds from organic or organic/aqueous solutions of the type obtained in chromatographic separation processes.

It is a further object of the present invention to increase the efficiency of a chromatographic separation process for TEMPO and related organic nitroxy compound using organic or organic/aqueous solvents as eluent.

It is one further technical object of the present invention to provide a process for the recovery of TEMPO and related organic nitroxy compounds which can be integrated in a process for the oxidation of organic hydroxy compounds in the presence of nitroxy compounds in order to recycle the recovered nitroxy compounds to this oxidation step.

It is also an object of the present invention to provide a recovery process for TEMPO and related nitroxy compounds wherein the loss of nitroxy compound due to its volatility is minimized.

Brief description of the invention

The above technical objects are solved by the following processes:

1. Process for the recovery of an organic nitroxy compound from a solution of this nitroxy compound in an organic solvent or a mixture of a water-miscible organic solvent and water, said process comprising the steps of:
 - (a) adjusting the pH of said solution to a value below 4 to generate a nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine
 - (b) removing the organic solvent until a residue containing the nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine has formed,
 - (c) if necessary, redissolving the residue obtained in water, and
 - (d) neutralizing the resulting aqueous solution to recover the nitroxy compound.

2. Process for the oxidation of a hydroxy compound in the presence of a nitroxy compound comprising the steps of
 - (i) oxidizing a hydroxy compound in the presence of a nitroxy compound and optionally a primary oxidant in a water-containing reaction medium,
 - (ii) separating the nitroxy compound remaining in the reaction mixture obtained thereby by contacting the reaction mixture with a hydrophobic resin,
 - (iii) removing the nitroxy compound from the hydrophobic resin by eluting the same with an organic solvent or a mixture of water and a water-miscible organic solvent, said mixture having a lower polarity than the reaction medium,
 - (iv) recovering the nitroxy compound from the resulting solution by the process according to the above process,
 - (v) recycling the nitroxy compound obtained thereby into step (i).

Detailed description of the invention

The process for the recovery of nitroxy compounds according to the present invention comprises the four steps (a) to (d).

According to the first step (a) of the claimed recovery process, the pH of an organic or organic/aqueous solution containing a nitroxy compound is adjusted to a value below 4, preferably below 3, more preferably below 2 with a suitable acid in order to generate a nitrosonium ion (oxoammonium ion) and the protonated hydroxylamine (throughout the specification and the claims pH values refer to a measurement at 20°C). At these pH values nitroxy compounds undergo a disproportionation reaction leading to the corresponding oxidized species (nitrosonium ion) and the reduced species (hydroxylamine) the latter being automatically protonated. In contrast to the nitroxy compound itself, the generated charged species, i.e. the nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine are not volatile. Therefore, in the following step b, the organic solvent can be removed without any substantial loss of material.

In step a, any solvent capable of dissolving organic nitroxy compounds, as described in further detail below, can be used. Preferably, those solvents are employed that are also suitable as eluent in the chromatographic separation of organic nitroxy compounds by means of hydrophobic resins. Furthermore, the use of relatively low-boiling solvents having a boiling point of less than 150°C (at ambient pressure of 1013mbar), preferably less than 120°C, in particular less than 100°C is preferred.

Examples of the organic solvents are water-miscible organic solvents, such as water-miscible alcohols (e.g. ethanol, 1- or 2-propanol; t-butanol), ethers, ketones or nitriles preferably non-alcoholic water-miscible solvents such as di xane, tetrahydrofuran, acetone or acetonitrile (CH₃CN).

14

The term "water-miscible" is to be understood as complete (concentration-independent) mutual solubility at 20°C.

As far as aqueous/organic solutions are concerned, the content of organic solvent is preferably more than 20 Vol.-%, more preferably more than 50 Vol.-%, even more preferably more than 50 Vol.-%.

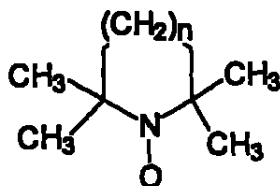
For adjusting the pH to acidic values causing disproportionation, any acid can be used, e.g. perchloric acid, although it is generally preferred to employ non-oxidising and non-reducing organic or inorganic acids. In order to reach the necessary low pH values, it is generally advantageous to use stronger acids, for instance those having pK values (at 25°C in an aqueous solution) of less than 5, preferably less than 3, for instance less than 1 in particular less than -1. Very strong acids fulfilling even the latter requirement are sulfuric acid or hydrochloric acid. If the entire recovery and oxidation process is to be conducted under TCF (total chlorine free) conditions, it is preferred to use chlorine-free acids, such as organic sulfonic acids (e.g. benzenesulfonic acid, toluenesulfonic acid, methyl p-toluenesulfonic acid), sulfuric acid, phosphoric acid or nitric acid.

The content of organic nitroxy compound in the solution is only limited by the solubility or dispersibility. Depending on the type of organic nitroxy compound to be dissolved, this amount preferably ranges from 0.1 to 30 wt%, preferably 1 to 10 wt%, based on the weight of the solvent (mixture). It should be noted that nitrosonium and protonated hydroxylamine easily dissolve in water whereas a slightly lower solubility is observed for the corresponding nitroxy compounds.

Similarly, there are no specific limitations regarding the type of nitroxy compound to be used. The organic nitroxy compound is preferably a sterically hindered organic

nitroxy compound (This, as well as the following description of structural features, also naturally applies to the corresponding nitrosonium and hydroxylamine compounds). Furthermore, the use of secondary nitroxides is preferred (NMMO, N-methyl morpholin-N-oxide is for instance a tertiary nitroxide). One, particularly two bulky groups in the α position to the NO is/are suitable for sterical hindrance of the NO group, e.g. optionally substituted phenyl or aliphatic substituents that are linked to the nitrogen atom of the NO by a quaternary C atom, e.g. tert-butyl. In other words, it is preferred that one, in particular two quaternary carbon atoms are present in α -position of the N-atom. According to preferred embodiments, one, in particular both α -carbon atom are dimethylsubstituted. It is similarly preferred that the nitroxy compound lacks α -hydrogen atoms. Two substituents can also be combined into an alkylen unit optionally interrupted by a hetero-atom (e.g. O,N) (to form an alicyclic or heterocyclic ring). The molecular weight of the nitroxy compound is preferably less than 500, its carbon number preferably less than 40, in particular less than 30, e.g. less than 20.

Preferred oxidation systems can be represented by the following formula (V)



(V)

where n = 0 or 1 and where the methylene groups of the ring may carry one or more substituents selected from alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, amino, amido (e.g. acetamido, 2-bromacetamido and 2-iodacetamido), oxo, cyano, hydroxy, carboxyl, phosphonooxy,

maleimido, isothiocyanato, alkyloxy, fluorophosphinyloxy (particularly ethoxyfluorophosphinyloxy), substituted or unsubstituted benzoyloxy, e.g. 4-nitrobenzoyloxy. If $n = 1$ (i.e. the ring represents a piperidine), these groups typically substitute the 4-position of the piperidine. Examples are 4-acetamido-TEMPO, 4-acetoxy-TEMPO or 4-hydroxy-TEMPO. The di-tert.-alkyl nitroxy unit can also be present as part of a polymer structure such as $\{(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{2-3}-(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{NO}\}_m$. Hydroxy, amino and amido are preferred among these substituents on account of the stability of the nitroxy compound under acidic conditions. The ring may also be partially unsaturated as in 3,4-dehydro-TEMPO.

An example of $n=0$ is PROXYL (2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine-N-oxyl).

DOXYL (4,4-dimethyloxazolidine-N-oxyl) can also be used as nitroxy compound in the present invention.

According to step (b) of the claimed process, the organic solvent is removed until a residue containing the nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine has formed. As "residue" we understand the solid or liquid mixture formed after removal of the organic solvent. This residue is typically solid or oily and consists essentially of nitrosonium and protonated hydroxylamine if the starting solution was based on organic solvent(s) only. The residue may also be an aqueous solution or dispersion of nitrosonium ion and protonated hydroxylamine remaining after the removal of an organic solvent from its mixture with water.

The organic solvent can be removed with techniques known in the art. It is preferred to remove the organic solvent by distillation either at normal pressure (1013 mbar) or reduced pressure. As a rule, it is preferred to conduct step (b) at temperatures ranging from 15°C to 90°C. If correspondingly the solvent used has a boiling point at normal pressure above this upper limit of 90°C, the distillation is conducted preferably under reduced pressure.

If step (b) leads to a solid or oily residue, the same is dissolved in water according to step (c). There are no specific restrictions regarding the amount of water to be used for dissolving the residue. Typically and preferably water is added in amounts resulting in concentrations of 0,1 to 30 wt%, preferably 1 to 10 wt% based on the amount of water.

In step (d) of the claimed process, the resulting aqueous solution is neutralized. During this step nitrosonium ion and protonated hydroxylamine recombine (synproportionate) to form the nitroxy compound. Then, the same can be newly used in the oxidation of a hydroxy compound. The equilibrium between dis- and synproportionation starts to shift to the synproportionation at pH values of at least 3. It is however preferred to adjust the aqueous solution to pH values of at least 4, more preferably at least 5, while a preferred upper limit is 11.

Any suitable base can be used in step (d) even though, as a rule, oxidizing or reducing bases are to be avoided since these could cause undesired side reactions. Preferred bases are derived from monovalent metals and involve alkali metal bases or basic alkali metal salts such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, sodium or potassium acetate.

The nitroxy compound regenerated in step (d) can be newly used in the oxidation of a hydroxy compound.

This leads to a process for the oxidation of a hydroxy compound comprising the steps (i) to (v) as laid down in the claims.

According to step (i), the hydroxy compound is oxidized in the presence of an nitroxy compound and optionally a primary oxidant.

According to the present invention, there are no specific limitations regarding the hydroxy compound to be oxidized in step (i). It is one feature of nitroxy-mediated oxidations that they are compatible with a huge variety of different substrate hydroxy compounds. Thus, the hydroxy compound can comprise a primary or secondary hydroxy functionality. The oxidation of primary hydroxy compounds is however preferred since techniques known in the art allow conducting the nitroxy-mediated oxidation of primary hydroxy compounds with particularly high selectivities and conversion rates. The primary hydroxy compound is oxidized to the corresponding aldehyde and/or carboxylic acid. The interruption of the oxidation process and/or a suitable reaction conditions enable the isolation of the intermediate aldehyde. Interruption of the oxidation process is particularly suited for the oxidation of polysaccharides.

Examples for suitable hydroxy compound substrates are low molecular weight (up to MW 1000) aliphatic or aromatic-aliphatic hydroxy compounds, such as oligosaccharides as well as hydroxy compounds having a higher molecular weight including polymeric hydroxy compounds such as polysaccharides. The oxidation of oligo- or polysaccharides, such as starch or cellulose typically leads to the corresponding C6-aldehyde and/or carboxy derivatives. The oxidation of cellulose and cellulose-containing materials, such as pulp is particularly preferred.

The starting pulps which may be used for oxidation may relate to primary fibrous materials (raw pulps) or to secondary fibrous materials, whereby a secondary fibrous material is defined as a fibrous raw material recovered from a recycling process. The primary fibrous materials may relate both to a chemically digested pulp (e.g. Kraft or sulfite pulp) and to mechanical pulp such as thermorefiner mechanical pulp (TMP),

chemothermorefiner mechanical pulp (CTMP) or high temperature chemithermomechanical pulp (HTCTMP). Synthetic cellulose-containing fibers can also be used. Preference is nevertheless given to the use of pulp from plant material, particularly wood-forming plants. Fibers of softwood (usually originating from conifers), hardwood (usually originating from deciduous trees) or from cotton linters can be used for example. Fibers from esparto (alfa) grass, bagasse (cereal straw, rice straw, bamboo, hemp), kemp fibers, flax and other woody and cellulosic fiber sources can also be used as raw materials. The corresponding fiber source is chosen in accordance with the desired properties of the end product in a manner known in the art.

The oxidized pulps can be used for the manufacture of paper, in particular tissue paper having improved strength properties. Prior to or after oxidation the starting pulps can be beaten (refined) with the aim of further enhancing paper strength. In the manufacture of oxidized pulps it is further preferred to carry out all oxidation steps in the absence of chlorine-containing oxidants as basis for the production of TCF or ECF paper.

The hydroxy compound to be oxidized is dissolved or dispersed in a suitable reaction medium, for instance water, the already-mentioned water-miscible (preferably non-alcoholic) organic solvents such as THF, dioxane, acetone, CH_3CN or mixtures thereof. The use of water is particularly preferred.

The nitroxy compound can be used stoichiometrically or in combination with a primary oxidizing agent capable of returning the nitroxy compound to the oxidized state after its consumption (reduction) (a list of suitable reaction conditions and compounds is found in A.E.J. De Nooy, *Synthesis* 1996, 1153-1174). The pH range of the reaction generally varies between 1 and 14, preferably 2 and 12, particularly 4 and 11. For mechanistical reasons, as known in the art, oxidation reactions carried out at lower pH values tend to proceed more slowly. The reaction temperature is preferably between 5°C and 80°C. The nitroxy compound may be added to the hydroxy compound as a solid (also as a pasty substance) or as a solution (usually as an aqueous solution).

17

In the second case (nitroxy compound + primary oxidizing agent), preferably first the nitroxy compound and then the primary oxidizing agent is added. Suitable oxidants can be selected among primary oxidants typically used together with organic nitroxy compounds such as chlorine, bromine, iodine, hypochlorite, chlorite (in combination with hypochlorite), hypobromite, iodite, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, transition metals of periods Va to VIIa in the oxidation state of at least +3, oxidases, ozone, hydrogen peroxide, peroxosulfate and/or peracids. For each of these primary oxidants suitable reaction conditions, as known in the art, are to be selected. Thus, it can for instance be undesired to use hypochlorite at $\text{pH} < 2$ since then chlorine is formed, and tends to escape from the reaction mixture.

The oxidizing agent can be added all at once or distributed over the duration of the reaction (e.g. by evenly adding it in drops). The primary oxidizing agent (e.g. peracetic acid, ozone, hypohalite, the above metal compounds, enzyme) is preferably used in an amount of 1 to 100 mol%, in relation to the hydroxy functionality to be oxidized. The catalytic quantity of the nitroxy compound is preferably 0,01 to 5 mol% relative to the hydroxy functionality to be oxidized.

In the case of a so-called "stoichiometric" reaction with the nitroxy compound, this compound is preferably used in an amount of 4 to 440 mol.%, relative to the hydroxy functionality to be oxidized. This also includes the possibility of partially oxidizing polyhydroxy compounds such as cellulose present in pulp.

One version of performing the oxidation with the formula (V) nitroxy compound is described in WO 95/07393, which teaches the oxidation with a catalytic amount of the nitroxy compound and a hypohalite (e.g. NaOCl) as a primary oxidizing agent in an aqueous reaction medium at a pH between 9 and 13. Under these conditions, a primary hydroxy group (e.g. of cellulosic pulp) is oxidized via the corresponding aldehyde group into the carboxyl group.

An alternative version lies in the oxidation with a peracid, a precursor or a salt thereof as a primary oxidizing agent in the presence of a catalytic amount of the nitroxy

compound (particularly optionally substituted TEMPO) and a catalytic amount of a halide (e.g. NaBr), preferably in the pH range of 2 to 11, particularly 5 to 9. The halide is preferably used in a quantity of 0,1 to 40, particularly 0,5 to 10 mol% relative to the hydroxy groups, e.g. those of cellulosic pulp. In the latter case, the nitroxy compound is preferably used in a quantity of 0,1 to 2,5 wt.%, relative to the dry weight (oven-dried) of the cellulosic pulp.

The peracid is preferably a peralkanoic acid, particularly peracetic acid, or persulfuric acid. Depending on the reaction duration, this embodiment of oxidation leads to aldehydes and/or carboxyl groups, for instance at C(6) of the glucose unit of the cellulose. It is, however, also possible to perform oxidation just using the nitroxy compound (particularly the formula (V) compound) as a mediator and peracid (e.g. persulfuric acid) as an oxidizing agent without halide, particularly bromide. More preferred pH ranges are 6 to 8 for peracetic acid/bromide and 7 to 9 for persulfuric acid, respectively.

Another version lies in the combination of a catalytic amount of the nitroxy compound (particularly optionally substituted TEMPO) and a suitable oxidic compound of a metal of the transition metals of periods Va to VIIa in the oxidation state of at least +3, e.g. oxides and oxygen-containing ions of manganese, chromium, iron, nickel, ruthenium and vanadium, e.g. vanadium pentoxide, iron oxide, chromium (VI) oxide, chromates and particularly manganese (IV) oxide and salts of permanganic acid. The reaction is preferably conducted at a pH between 5 and 11. The nitroxy compound is preferably used in a molar amount of 0,01 to 5% based on the hydroxy functionality to be oxidized. As to pulp oxidation, an amount of 0,1 to 2,5 wt.%, relative to the dry weight (oven-dried) of the fibrous material is preferred. The reaction temperature is preferably less than 80°C, particularly 30 to 60°C. Depending on the duration of the reaction, this embodiment of the oxidation leads to aldehydes and/or carboxyl groups, for instance at C(6) of cellulosic pulp.

A further version lies in the oxidation of the cellulose with a catalytic amount of the formula (V) nitroxy compound that is hydroxy-, amino- or amido-substituted (e.g. 4-hydroxy TEMPO) at a pH between 1 and 7, particularly 2 to 6. In this version, a hypohalite (e.g. NaOCl) or ozone is particularly suitable as a primary oxidizing agent. The nitroxy compound is preferably used here in an amount of 0,01 to 5 mol% with respect to the hydroxy functionality to be oxidized. In the oxidation of pulp, the use of 0,05 to 15 wt.% nitroxy compound and 0,1 to 20 wt.% primary oxidizing agent, each

relative to the dry weight (oven-dried) of the fibrous material is preferred. The reaction temperature is preferably 5 to 50°C. Depending on the reaction duration, this embodiment of oxidation results in aldehydes and/or carboxyl groups, e.g. at C(6) of the glucose unit of the cellulose. Halogen-free acids, such as sulfuric acid or toluene sulfonic acid, are particularly suitable for setting the pH.

According to a preferred embodiment, the nitroxy compound can also be used with enzymes and/or metal complexes. In this embodiment the catalytic amount of the nitroxy compound is preferably 0,1-2,5 mol% with respect to the C(6)-hydroxy to be oxidized.

The catalysts to be used according to this embodiment are oxidoreductases or other enzymes that are capable of oxidation in the presence of a suitable redox system. Oxido-reductases, i.e. enzymes capable of oxidation without the presence of further redox systems, to be used include peroxidases and oxidases, in particular polyphenol oxidases and laccase. Certain hydrolases, such as phytase, can be used when a further redox system is present such as a metal complex, e.g. vanadate. Metal complexes as such, without an enzyme protein, can also be used; examples include copper and iron complexes with porphyrins, phenanthrolins, polyamines such as EDTA, EGTA and the like. The metal-assisted enzymes and metal complexes require hydrogen peroxide, alkyl and ar(alk)yl hydroperoxides (such as tert-butyl hydroperoxide) or chlorite as an ultimate electron acceptor. Peroxidases (EC 1.11.1.1 - 1.11.1.11) that can be used according to the invention include the peroxidases which are cofactor-independent, in particular the classical peroxidases (EC 1.11.1.7). Peroxidases can be derived from any source, including plants, bacteria, filamentous and other fungi and yeasts. Examples are horseradish peroxidase, soy-hull peroxidase, myelo peroxidase, lactoperoxidase, *Arthromyces* and *Coprinus* peroxidases. Several peroxidases are commercially available. The peroxidases require hydrogen peroxide as an electron acceptor. Polyphenol oxidases (EC 1.10.3.1.) include tyrosinases and catechol oxidases such as lignine peroxidase. Suitable polyphenol oxidases may be obtained from fungi, plants or animals. The polyphenol oxidases require oxygen as an electron acceptor. Laccases (EC 1.10.3.2) are sometimes grouped under the polyphenol oxidases, but they can also be classified as a distinct group, sometimes referred to as p-diphenol oxidases. The laccases can be derived from plant sources or from microbial, especially fungal, sources. The laccases also require oxygen as an electron acceptor. The process for producing the aldehydes according to this embodiment can be performed under relatively mild conditions, e.g. at a pH between 2 and 10, and at a temperature between

15 and 60°C (both depending on the particular enzyme or metal complex). The reaction medium can be an aqueous medium, or a homogeneous mixed medium, e.g. a mixture of a water and a water-immiscible organic solvent such as a hydrophobic ether, a hydrocarbon or a halogenated hydrocarbon. In the latter case, the enzyme and/or the nitroxyl and the oxidising agent may be present in the aqueous phase and the hydroxy compound substrate and the aldehyde or ketone product may be present in the organic phase. If necessary, a phase transfer catalyst may be used. The reaction medium can also be solid/liquid mixture, in particular when the enzyme or the nitroxyl are immobilised on solid carrier. A heterogeneous reaction medium may be advantageous when the substrate or the product is relatively sensitive or when separation of the product from the other reagents may present difficulties.

According to the present invention it is preferred to conduct step (i), i.e. the oxidation of a hydroxy compound, with cellulosic pulp as substrate in the presence of the above enzyme as primary oxidant and catalytic amounts of a nitroxy mediator, preferably those of formula (V), such as TEMPO or 4-acetamido TEMPO.

Further in particular amido-substituted nitroxy compounds (e.g. 4-acetamido TEMPO) of the aforementioned formula V are suitable for stoichiometric oxidation at a pH between 1 and 7, preferably 2 to 6, more preferably 2 to 3. In this reaction, halogen-free acids such as sulfuric acid or toluene sulfonic acid are particularly suitable for adjusting the pH. Under these conditions, the nitroxy compound present as a radical disproportionates into an oxammonium ion that acts as an oxidizing species and a hydroxylamine. After the reaction, the consumed (reduced) form of the nitroxy compound can be regenerated with ozone or another oxidizing agent, preferably in a separate process step. An important advantage of the oxidation version discussed here is the ability to use the choice of a suitable pulp (TCF, see following sections) to conduct the entire pulp or paper production method without any halogen-containing chemicals.

Regarding suitable reaction conditions for conducting the nitroxy-mediated oxidation of a hydroxy compound, reference can also be made to WO 95/07303, WO 99/57158, WO 99/58574, WO 00/26257, WO 00/50621, WO 00/50388, WO 00/50463, WO 01/00681, WO 00/50462, WO 01/34656, WO 01/34903, WO 01/34657, WO 01/83887, EP 1,149,846, EP 1,215,217 A and EP 1,251,140 A in the name of TNO and SCA Hygiene Products GmbH (AB, Zeist B.V).

The oxidation reaction of step (i) is conducted in an aqueous reaction medium or a mixture of water and a water-miscible organic solvent as previously described (preferred volume ratio water/other solvent of more than 50%, in particular at least 80% water). Suitable organic solvents are for instance selected from non-alcoholic, water-miscible solvents such as ketones (e.g. acetone), ethers (e.g. THF (tetrahydrofuran) or dioxane), or nitriles (e.g. CH_3CN).

If water is used as reaction medium, the organic nitroxy compound will always show a sufficient affinity to the hydrophobic resin in the following separation step due to strong interactions between the resin surface and hydrophobic molecule parts of the nitroxy compound. Regarding mixtures of water and a water-miscible organic solvent, the content of organic solvent should not exceed limits reducing or preventing the retention of the nitroxy compound on the hydrophobic resin in the subsequent step (ii). This depends primarily on the type of nitroxy compound, resin and organic solvent. In this respect, a skilled person is capable of selection suitable conditions including an appropriate ratio of water/organic solvent.

According to step (ii) of the claimed oxidation process, unreacted nitroxy compound remaining in the reaction mixture obtained in step (i) is separated from other ingredients (starting materials, products, primary oxidant, other catalyst, etc) by contacting the reaction mixture with a hydrophobic resin. This step can be conducted in line with the teaching of WO 02/059064.

Suitable resins can be selected from non-ionic, hydrophobic, preferably crosslinked resins. These resins preferably contain, as major monomeric unit in terms of molar amount, polymerizable aromatic monomeric units such as styrene or divinylbenzene or vinyl monomers such as (meth)acrylic acid. Crosslinking may take place during and/or after polymerisation. Suitable resins preferably display a macroreticular structure involving both a continuous polymer phase and a continuous pore phase. The harmonic mean size of the resin beads preferably ranges from 0,4 to 0,7 mm.

Furthermore, it is preferred if the surface area is above 380 m²/g and/or the porosity above 0,5 ml/ml.

Such resins are available under the trade name XAD[®] from Sigma, USA; Supelco, Bellefonte, PA, USA or Rohm & Haas company, USA. Suitable types are for instance XAD-2, XAD-4, XAD-8, XAD-11, XAD-16, XAD-30, or XAD-1180.

According to step (ii), the reaction mixture obtained in the oxidation step (i) is brought into contact with the hydrophobic resin either batchwise or preferably by means of a chromatographic separation.

Generally, the organic nitroxy compound will show a stronger affinity to the hydrophobic resin if it is present in an aqueous solution or in a mixture of water and water-miscible organic solvent having a relatively high water content (e.g. at least 80, preferably at least 90 Vol.%). This contacting step is preferably conducted at lower temperatures ranging from 10°C to 50 °C, for instance 10 to 30°C.

Step (iii) then requires removing the nitroxy compound from the hydrophobic resin by elution with a preferably water-miscible organic solvent or a suitable mixture of water and a water-miscible organic solvent. The water-miscible organic solvent is preferably selected among the already described ones. At any rate, it is necessary that the eluent is less polar (more hydrophobic) than the reaction mixture from which the nitroxy compound was adsorbed. Thus, organic solvents such as ethanol, 1- or 2-propanol, t- butanol, acetone, THF dioxane, CH₃CN, or their mixtures with water, are capable of eluting nitroxy compounds that were retained from an aqueous reaction mixture. If the eluting organic solvent is an alcohol, its oxidation by the organic nitroxy compound is of course to be prevented, for instance by lowering the pH value and thereby reducing the reaction rate.

20

Similarly, a mixture of water and water-miscible organic solvent having a higher content of organic solvent (per volume ratio, e.g. at least 5% or 10% more) is basically suitable to elute organic reaction nitroxy compounds that were retained from a mixture of water and organic solvent having a lower content of organic solvent. A suitable difference in terms of volume ratio can be easily determined by a skilled person.

The elution step (iii) involves washing the hydrophobic resin, on which the organic nitroxy compound is absorbed, with a suitable solvent (mixture) in the case of batchwise operation. If step (iii), on the other hand, is to be conducted as chromatographic separation, the organic nitroxy compound is eluted from the column by passing the organic solvent over the same.

Similar to step (ii), step (iii) is conducted preferably at relatively low temperatures ranging from 10 to 30°C.

In line with step (iv), the nitroxy compound is then recovered from this organic solution containing the pure nitroxy compound in a manner claimed and described for the recovery process of the present invention.

Step (v) of the oxidation process finally involves recycling the organic nitroxy compound obtained thereby into step (i). This last step provides an economically advantageous closed cycle oxidation process. This process minimizes catalyst losses since the solvent removal steps are carried out in the presence of ionic, non-volatile compounds, i.e. nitrosonium ions and protonated hydroxylamine.

According to a preferred embodiment of the claimed oxidation process, a hydroxy compound, preferably an oligo- or polysaccharide, such as starch or cellulose is oxidized in the presence of an organic nitroxy compound, in particular

TEMPO and its derivatives, as catalyst and an oxidising enzyme as primary oxidant. It is most preferred, if this process is used for oxidising, at least in part, the hydroxy groups occurring in cellulosic pulp to aldehyde and/or carboxy groups.

The present invention is now further illustrated by the following examples:

Examples

Example 1:

2g TEMPO were dissolved in 50 ml acetone. To the resulting yellow-orange-colored solution, 5 ml 8M-hydrochloric acid was added. The solution turned dark brown. After standing for 15 minutes, the solvent was removed by vacuum distillation in a rotary evaporator. The resulting residue was analysed by UV-vis spectroscopy. The analysis showed that the resulting residue did no longer contain any nitroxy functionality (λ_{max} of TEMPO = 425 nm). TEMPO was rather completely converted into the protonated hydroxylamine and the nitrosonium ion (λ_{max} at 460-480 nm).

The residue was then dissolved in water followed by raising the pH to 6. Again, a yellow-orange-colored solution formed and the UV-vis spectroscopic analysis confirmed that TEMPO (nitroxy compound) was again present as sole agent.

Example 2:

An aqueous solution of TEMPO (5g/l) was passed over a column filled with 30 g XAD 1180 resin (available from Supelco, Bellefonte, USA). After passing 120 ml of this solution over the column, the same was saturated (binding capacity of the resin is 2 wt% TEMPO). The column was subsequently eluted with acetone to remove TEMPO. The colored fractions were

collected, acidified with hydrochloric acid (pH 0.2) to obtain a brownish solution. The solvent was removed by vacuum distillation using a rotary evaporator. As the distilled liquid was colorless, in contrast to non-acidified TEMPO-containing solutions, it can be concluded that there is no loss of TEMPO. The residue (yellow-brown solid) was dissolved in water and neutralized leading to the formation of TEMPO, as was confirmed by UV-Vis spectroscopy.

Example 3:

An aqueous solution of TEMPO was prepared (C=2000 mg/l). The absorbance at $\lambda = 430$ nm of two (blanc) solutions was measured. 250 ml of solution No. 1 was passed over a column containing 30g XAD 1180 resin. The TEMPO bound to the column was released with 50 ml acetone. The TEMPO-containing acetone solution was acidified with 20 ml diluted hydrochloric acid (1.5M) and was allowed to stand for 30 minutes. Afterwards excess of acetone was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in water and neutralised with sodium hydroxide (1M) and diluted with water to 250ml (solution No. 3). Next the E_0 at 430 nm was measured with UV-Vis. This procedure was repeated with solution No. 2 leading to the recovered solution No. 4. The results of the respective measurements are given in Table 1.

Table 1. Recovery of TEMPO from an XAD 1180 column.

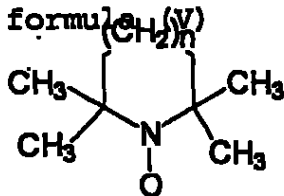
Sample	$E_{430 \text{ nm}}$	Recovery (%)
Solution No 1 (blanc)	0.166	
Solution No 2 (blanc)	0.166	
Solution No 3 (recovered)	0.167	100.6
Solution No 4 (recovered)	0.165	99.4

Taking into account the analytical errors it thus appears that the recovery is quantitative ($100.0 \pm 0.6\%$).

C L A I M S

1. Process for the recovery of an organic nitroxy compound from a solution of this nitroxy compound in an organic solvent or a mixture of a water-miscible organic solvent and water, said process comprising the steps of:
 - (a) adjusting the pH of said solution to a value below 4 to generate a nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine
 - (b) removing the organic solvent until a residue containing the nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine has formed,
 - (c) if necessary, redissolving the residue obtained in water, and
 - (d) neutralizing the resulting aqueous solution to recover the nitroxy compound.

2. Process according to claim 1 wherein the nitroxy compound has the following formula (V)



(V)

where $n = 0$ or 1 and where the methylene groups of the ring may carry one or more substituents selected from alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, amino, amido, oxo,

cyano, hydroxy, carboxyl, phosphonoxy, maleimido, isothiocyanato, alkyloxy, fluorophosphinyloxy, substituted or unsubstituted benzoyloxy.

3. Process according to claim 1 wherein the organic solvent is selected from water-miscible alcohols, ethers, ketones and nitriles.
4. Process according to claim 1 wherein the acid is selected from non-oxidizing and non-reducing organic or inorganic acids.
5. Process according to claim 4 wherein the acid is toluenesulfonic acid, benzenesulfonic acid, hydrochloric acid or sulfuric acid.
6. Process according to claim 1, wherein the solution of the nitroxy compound is obtained by eluting the nitroxy compound from a chromatographic column filled with a hydrophobic resin.
7. Process for the oxidation of a hydroxy compound in the presence of a nitroxy compound comprising the steps of
 - (i) oxidizing a hydroxy compound in the presence of a nitroxy compound and optionally a primary oxidant in a water-containing reaction medium,
 - (ii) separating the nitroxy compound remaining in the reaction mixture obtained thereby by contacting the reaction mixture with a hydrophobic resin,
 - (iii) removing the nitroxy compound from the hydrophobic resin by eluting the same with an organic solvent or a mixture of water and a water-miscible organic solvent, said mixture having a lower polarity than the reaction medium,
 - (iv) recovering the nitroxy compound from the resulting solution by the process according to any of claims 1 to 6,

- (v) recycling the nitroxy compound obtained thereby into step (i).
8. Process according to claim 7, wherein step (ii) is conducted by passing the reaction mixture over a chromatographic column filled with a hydrophobic resin.
 9. Process according to claim 7 or 8, wherein the hydrophobic resin is selected from XAD resins.
 10. Process according to any of claims 7 to 9 wherein in step (i) at least some primary hydroxy groups of cellulosic pulp are oxidized in the presence of an enzyme as primary oxidant to aldehyde and/or carboxy groups.
 11. Process according to any of claim 7 to 9 wherein in step (i) at least some primary hydroxy groups of cellulosic pulp are oxidized in the absence of chlorine-containing oxidants.

**PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS NITROXI, A
PARTIR DE SOLUCIONES ORGÁNICAS Y PROCESO DE OXIDACIÓN**

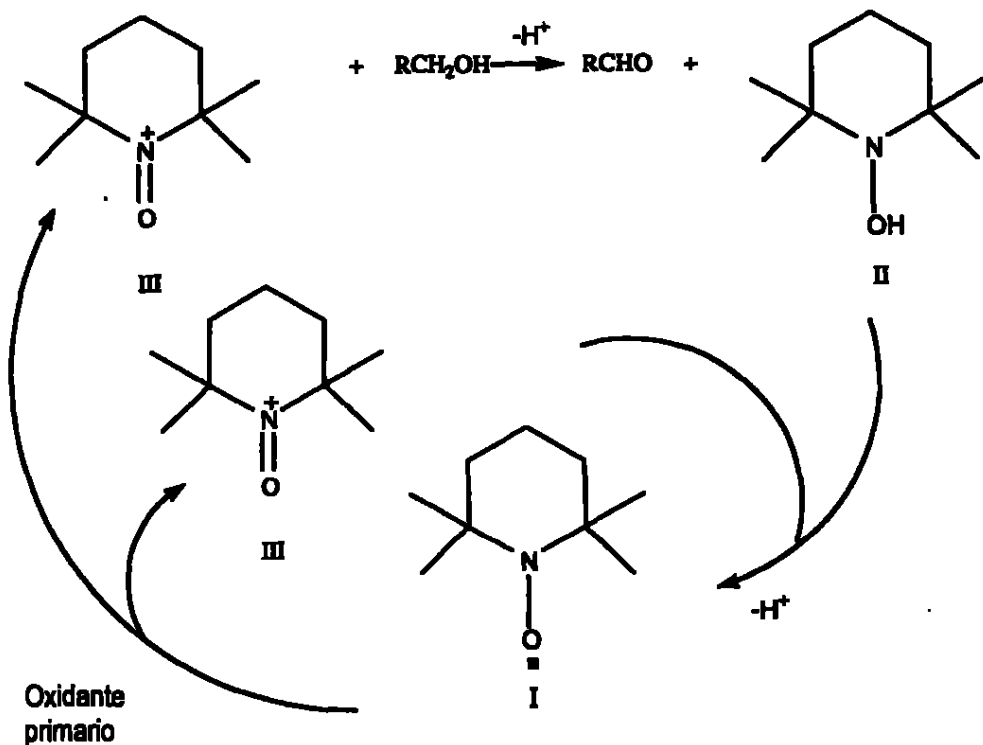
5 La presente invención se refiere a un proceso
para la recuperación de compuestos nitroxi a partir de
soluciones orgánicas o soluciones acuosas/orgánicas y un
proceso correspondiente para la oxidación de compuestos
hidroxi en la presencia de compuestos nitroxi, en donde
10 los compuestos nitroxi recuperados de esta manera, pueden
reciclarse a la etapa de oxidación.

Técnica Previa

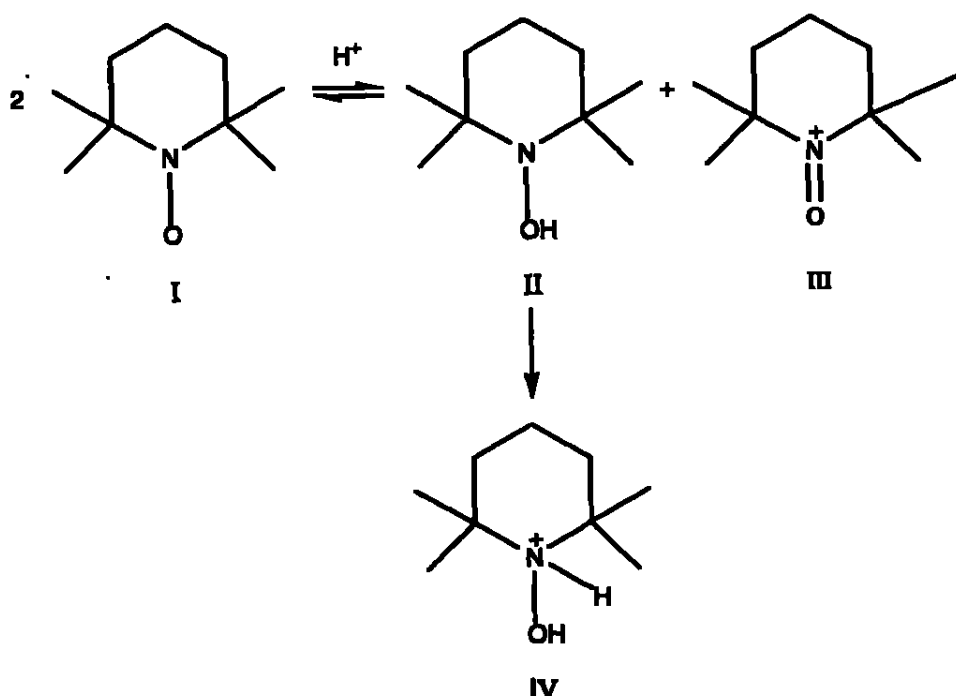
Las oxidaciones mediadas por nitroxi son una
herramienta útil para convertir alcoholes primarios en
15 aldehídos y/o ácidos carboxílicos o alcoholes secundarios
en cetonas. Especialmente, la oxidación mediante TEMPO
(2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, fórmula I en el
siguiente esquema), ha atraído una gran cantidad de
interés en los últimos años, ya que permite la
20 introducción selectiva de aldehído y/o ácidos
carboxílicos en substratos alcohol tales como
polisacáridos.

La reacción puede conducirse en tres formas.
Primero, un ión nitrosonio (III), que es la especie
25 activa actual, puede generarse catalíticamente in situ de
un nitróxido en la presencia de un oxidante primario, tal
como ácido hipocloroso/hipoclorito como se muestra en el
siguiente esquema. Dependiendo de las condiciones del
proceso, el ión nitrosonio oxidará el alcohol, es decir
30 el compuesto hidroxi, al aldehído correspondiente (como
se muestra en el esquema) o compuesto carboxi, mientras

que se reduce a la hidroxilamina. Cantidades equimolares de la hidroxilamina resultante e ión nitrosonio, se recombinarán (comproporción) bajo condiciones de reacción convenientes, para formar el compuesto nitroxi. Después,
5 empieza de nuevo el ciclo catalítico.



En segundo, el ión nitrosonio puede generarse in situ por una reacción de desproporción del compuesto nitroxi (I) a la hidroxilamina correspondiente (II) y el ión nitrosonio (III) como se muestra en el siguiente esquema. Ya que la reacción de desproporción debe conducirse bajo condiciones acídicas (fuertes), la hidroxilamina (II) está típicamente presente en su forma protonada (IV).
10
15



En tercero, también es posible preparar una sal del ión nitrosonio, que entonces puede utilizarse en cantidades estequiométricas.

Aún más, una técnica relativamente nueva involucra la conversión enzimática de compuestos nitroxi como se describe en WO 00/50463.

Hay extensa literatura de patente y científica que tratan con la síntesis y el uso de compuestos nitroxi, primordialmente TEMPO y sus derivados en reacciones de oxidación.

Se publicaron revisiones por ejemplo por J. M. Bobbitt et al. en Heterocycles, vol. 27, No. 2, 1988 "Organic nitrosonium salts as oxidants in organic chemistry" y por A. E. J. De Nooy et al. en J. Synthetic Org. Chem 1996 (10), 1153-1174 "on the use of stable organic nitroxil radicals for the oxidación of primary and secondary alcohols".

Si TEMPO y ciertos compuestos nitroxi relacionados se emplean como un catalizador en la oxidación de alcoholes, por ejemplo oligo-o polisacáridos, en suspensiones y soluciones acuosas, el compuesto nitroxi a menudo se pierde parcialmente durante el aislamiento del producto de reacción, debido a la volatilidad relativamente elevada de algunos compuestos nitroxi. Esta es una situación indeseable para un proceso económicamente factible. Muy pocos documentos tratan con soluciones técnicas para superar este problema o la recuperación de TEMPO y sus derivados en general.

WO 96/36621 propone en este aspecto un método para obtener una mezcla catalíticamente activa con base en radicales nitróxido estables, en donde al menos una parte de la mezcla de reacción se somete a destilación azeotrópica. Durante la etapa de destilación azeotrópica, los radicales nitróxido volátiles son al menos destilados parcialmente con el medio líquido. Sin embargo, este método requiere dispositivos de destilación y crea altos costos por consumo de energía. Aún más, no es aplicable a derivados TEMPO menos volátiles.

Otra técnica para evitar la pérdida de TEMPO como catalizador, involucra fijar el mismo a una fase sólida de polímero que después se recupera fácilmente del medio de reacción (T. Miyazawa y colaboradores, en J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 23 (1985) 1527-1535 y 2487-2494). Similarmente, DE 4209869 A describe un método para inmovilizar 4-hidroxi-TEMPO en polivinilbencilo.

US 2003/0073871 se refiere a la oxidación continua de substratos alcohol en aldehídos, en la

presencia de compuestos nitroxi en un sistema de 2 fases alcalino. El compuesto nitroxi puede estar presente en la fase orgánica, en la fase acuosa o ligado a soportes sólidos.

5 Sin embargo, la velocidad de reacción de compuestos nitroxi orgánicos inmovilizados, es típicamente menor que en sistemas homogéneos.

WO 02/59064 A1 se refiere a diversos procesos de recuperación para TEMPO y compuestos nitroxi relacionados, con base en interacciones hidrofóbicas. Una opción involucra poner en contacto el compuesto nitroxi con resinas hidrofóbicas tales como resinas XAD, por ejemplo al pasar la mezcla de reacción sobre una columna cromatográfica llena con una de estas resinas. 10 El caracter hidrofóbico de TEMPO y otros compuestos nitroxi orgánicos, conduce a fuerte afinidad a resinas hidrofóbicas, permitiendo la separación de la mezcla de reacción. Sin embargo, este proceso de recuperación crea nuevos problemas ya que, después de extraer el compuesto nitroxi orgánico de la columna, el solvente orgánico (eluyente) tiene que retirarse por evaporación. En este punto en tiempo, la alta volatilidad de algunos compuestos nitroxi orgánicos tales como TEMPO o 3,4-dehidro-TEMPO, lleva de nuevo a una pérdida indeseable de este material costoso. 25

WO 02/58844 describe un grupo especial de compuestos nitroxi en donde moléculas de 4 TEMPO se integran en una molécula heterocíclica y su uso en la oxidación de substratos alcohol. Estos compuestos nitroxi pueden recuperarse por etapas de filtración o 30 evaporación con agua. Un método para la recuperación del

catalizador compuesto nitroxi involucra la filtración a valores pH sobre 8. De acuerdo con otra modalidad, la fase orgánica que contiene el catalizador se agita con ácido clorhídrico concentrado (HCl) para transferir el catalizador a la fase acuosa seguido por evaporación del agua bajo formación de la sal catalizadora.

Además, se conoce en la técnica que N-metilmorfolin-N-óxido (NMMO) que se emplea como un solvente en el proceso Lyocell puede recuperarse y purificarse mediante resinas de intercambio de aniones (H. Mertel y colaboradores, Papier (Darmstadt), 46 (3), 101-5, 1992, "Purification, recovery and methods for quantitative determination of N-methylmorpholine-N-oxide". La separación de óxidos de amina terciaria, tales como NMMO de soluciones acuosas mediante resinas de intercambio de cationes que tienen grupos ancla carboxilato, se conoce adicionalmente de EP0 468 951 A1.

En vista de lo anterior, hay una fuerte necesidad por un proceso de recuperación eficiente para TEMPO y compuestos nitroxi orgánicos relacionados.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la recuperación eficiente de TEMPO y compuestos nitroxi orgánicos relacionados.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso que permite la recuperación de TEMPO y compuestos nitroxi orgánicos relacionados de soluciones orgánicas u orgánicas/acuosas del tipo obtenidas en proceso de separación cromatográfica.

Un objetivo adicional de la presente invención es incrementar la eficiencia de un proceso de separación

cromatográfica por TEMPO y compuesto nitroxi orgánico relacionado utilizando solventes orgánicos u orgánicos/acuosos como eluyentes.

Un objetivo técnica adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para la recuperación de TEMPO y compuestos nitroxi orgánicos relacionados que puede integrarse en un proceso para la oxidación de compuestos hidroxil orgánicos en la presencia de compuestos nitroxi, a fin de reciclar el compuesto nitroxi recuperado en esta etapa de oxidación.

También un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de recuperación para TEMPO y compuestos nitroxi relacionados, en donde se minimiza la pérdida de compuesto nitroxi debido a su volatilidad.

Breve Descripción de la Invención

Los objetos técnicos anteriores se resuelven por los siguientes procesos:

1. Proceso para la recuperación de un compuesto nitroxi orgánico a partir de una solución de este compuesto nitroxi en un solvente orgánico o una mezcla de solvente orgánico miscible en agua y agua, el proceso comprende las etapas de:

- (a) ajustar el pH de la solución a un valor por debajo de 4, para generar un ión nitrosonio y la hidroxilamina protonada
- (b) retirar el solvente orgánico hasta que se han formado un residuo que contiene el ión nitrosonio y la hidroxilamina protonada,
- (c) de ser necesario, redissolver el residuo obtenido en agua, y

(d) neutralizar la solución acuosa resultante para recuperar el compuesto nitroxi.

2. Proceso para la oxidación de un compuesto hidroxí en la presencia de un compuesto nitroxi, que comprende las etapas de

- (i) oxidar un compuesto hidroxí en la presencia de un compuesto nitroxi y opcionalmente un oxidante primario, en un medio de reacción que contiene agua,
- (ii) separar el compuesto nitroxi que queda en la mezcla de reacción que se obtiene de esta manera por contacto de la mezcla de reacción con una resina hidrofóbica,
- (iii) retirar el compuesto nitroxi de la resina hidrofóbica al eluir la misma con un solvente orgánico o una mezcla de agua y un solvente orgánico miscible en agua, la mezcla tiene una menor polaridad que el medio de reacción,
- (iv) recuperar el compuesto nitroxi de la solución resultante por el proceso de acuerdo con el proceso anterior,
- (v) reciclar el compuesto nitroxi obtenido de esta manera a la etapa (i).

Descripción Detallada de la Invención

El proceso para la recuperación de compuestos nitroxi de acuerdo con la presente invención, comprende las cuatro etapas (a) a (d).

De acuerdo con la primera etapa (a) del proceso de recuperación reclamado, el pH de una solución orgánica

u orgánica/acuosa que contiene un compuesto nitroxi, se ajusta a un valor inferior a 4, de preferencia inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2, con un ácido conveniente a fin de generar un ión nitrosonio (ión oxoamonio) y la hidroxilamina protonada (a través de la especificación y las reivindicaciones, valores de pH se refieren a una medición a 20 grados C). A estos valores de pH, compuestos nitroxi se someten a una reacción de desproporción que lleva a las especies oxidadas correspondientes (ión nitrosonio) y las especies reducidas (hidroxilamina) ésta última se protona automáticamente. En contraste con el propio compuesto nitroxi, las especies cargadas generadas, es decir el ión nitrosonio y la hidroxilamina protonada no son volátiles. Por lo tanto, en la siguiente etapa b, el solvente orgánico puede retirarse sin pérdida substancial de material.

En la etapa a, puede emplearse cualquier solvente capaz de disolver compuestos nitroxi orgánicos, como se describe con más detalle a continuación. De preferencia, aquellos solventes se emplean que son también adecuados como eluyente en la separación cromatográfica de compuestos nitroxi orgánicos mediante resinas hidrofóbicas. Además, se prefiere el uso de solventes de punto de ebullición relativamente bajo con un punto de ebullición inferior a 150 grados C (a presión ambiente de 1013 mbar), de preferencia menor a 120 grados C, en particular menor a 100 grados C.

Ejemplos de solventes orgánicos son solventes orgánicos miscibles en agua, tales como alcoholes miscibles en agua (por ejemplo etanol, 1- o 2-propanol;

t-butanol), éteres, cetonas o nitrilos de preferencia solventes miscibles en agua no alcohólicos tales como dioxano, tetrahidrofurano, acetona o acetonitrilo (CH_3CN). El término "miscible en agua" habrá de
5 entenderse como solubilidad mutua completa (independiente de concentración) a 20 grados C.

En cuanto a lo que se refiere a soluciones acuosas/orgánicas, el contenido de solvente orgánico es preferible más que 20% en volumen, más preferible mayor a
10 50% en volumen, aún más preferible mayor a 50% en volumen.

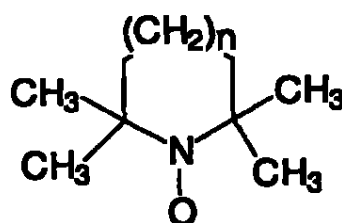
Para ajustar el pH a valores acídicos provocando desproporción, cualquier ácido puede emplearse, por ejemplo ácido perclórico, aunque en
15 general se prefiere emplear ácidos orgánicos o inorgánicos no oxidantes no reductores. A fin de alcanzar los valores de pH bajos necesarios, en general es ventajoso utilizar ácidos más fuertes, por ejemplo aquellos que tienen valores de pK (a 25 grados C en una
20 solución acuosa) menores a 5, de preferencia menores a 3, por ejemplo menores a 1, en particular menores a -1. Ácidos muy fuertes que satisfacen incluso este último requerimiento son ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Si todo el proceso de recuperación y oxidación se va a
25 realizar bajo condiciones libres de cloro total (TCF = total chlorine free), se prefiere utilizar ácidos libres de cloro, tales como ácidos sulfónicos orgánicos (por ejemplo ácido benzensulfónico, ácido toluensulfónico, ácido metil p-toluensulfónico), ácido sulfúrico, ácido
30 fosfórico o ácido nítrico.

El contenido del compuesto nitroxi orgánico en la solución solo está limitado por la solubilidad o dispersabilidad. Dependiendo del tipo de compuesto nitroxi orgánico a disolver, esta cantidad de preferencia está en el intervalo de 0.1 a 30% en peso, de preferencia 1 a 10% en peso, con base en el peso del solvente (mezcla). Habrá de notarse que nitrosonio e hidroxilamina protonada se disuelven fácilmente en agua mientras que se observa una solubilidad ligeramente menor para los compuestos nitroxi correspondientes.

Similarmente, no hay limitaciones específicas respecto al tipo de compuesto nitroxi a utilizar. El compuesto nitroxi orgánico de preferencia es un compuesto nitroxi orgánico estéricamente impedido (Esto, así como la siguiente descripción de características estructurales, también aplica naturalmente a los compuestos nitrosonio e hidroxilamina correspondientes). Aún más, el uso de nitróxidos secundarios se prefiere (NMMO, N-metil morfolin-N-óxido es por ejemplo un nitróxido terciario). Uno, particularmente dos grupos voluminosos en la posición alfa al NO es/son adecuados para impedimento estérico del grupo NO, por ejemplo fenilo opcionalmente substituido o substituyentes alifáticos que están enlazados al átomo de nitrógeno del NO por un átomo C cuaternario, por ejemplo ter-butilo. En otras palabras, se prefiere que uno, en particular dos átomos de carbono cuaternarios estén presentes en la posición alfa del átomo N. De acuerdo con modalidades preferidas, uno, en particular ambos átomos de carbono alfa son dimetil-substituidos. Similarmente se prefiere que el compuesto nitroxi carezca de átomos de hidrógeno

alfa. Dos substituyentes también pueden combinarse en una unidad alquileo opcionalmente interrumpida por un hetero-átomo (por ejemplo O, N) (para formar un anillo alicíclico o heterocíclico). El peso molecular del compuesto nitroxi de preferencia es menor a 500, su número de carbonos de preferencia es menor a 40, en particular menor a 30, por ejemplo menor a 20.

Sistemas de oxidación preferidos pueden representarse por la siguiente fórmula (V)



(V)

en donde $n = 0$ o 1 y en donde los grupos metileno del anillo pueden transportar uno o más substituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, amino, amido (por ejemplo, acetamido, 2-bromacetamido y 2-yodacetamido), oxo, ciano, hidroxilo, carboxilo, fosfonoxi, maleimido, isotiocianato, alquilo, fluorofosfinilo, (particularmente etoxifluorofosfinilo), benzoilo, substituido o sin substituir, por ejemplo 4-nitrobenzoilo. Si $n = 1$ (es decir el anillo representa una piperidina), estos grupos típicamente substituyen la posición 4 de la piperidina. Ejemplos son 4-acetamido-TEMPO, 4-acetoxi-TEMPO o 4-hidroxilo-TEMPO. La unidad di-ter-alquil nitroxi también puede estar presente como parte de una estructura de polímero tal como $\{(\text{CH}_3)_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_{2-3}\text{OCH}_3\}_n\text{-C-NO-}$. Hidroxilo, amino y amido son

preferidos entre estos substituyentes, considerando la estabilidad del compuesto nitroxi bajo condiciones acídicas. El anillo también puede estar parcialmente insaturado como en 3,4-dehidro-TEMPO.

5 Un ejemplo de $n=0$ es PROXIL (2,2,5,5-tetrametilpirrolidina-N-oxilo).

DOXIL (4,4-dimetiloxazolidin-N-oxilo) también puede emplearse como compuesto nitroxi en la presente invención.

10 De acuerdo con la etapa (b) del proceso reivindicado, el solvente orgánico se retira hasta que un residuo que contiene ión nitrosonio e hidroxilamina protonada, se ha formado. Como "residuo" entendemos la mezcla sólida o líquida formada después de retirar el
15 solvente orgánico. Este residuo típicamente es sólido o aceitoso y esencialmente consiste de nitrosonio e hidroxilamina protonada, si la solución de partida se basó solo en uno o varios solventes orgánicos. El residuo también puede ser una solución o dispersión
20 acuosa de ión nitrosonio e hidroxilamina protonada que queda después de retirar un solvente orgánico de su mezcla con agua.

 El solvente orgánico puede retirarse con técnicas conocidas en la especialidad. Se prefiere
25 retirar el solvente orgánico por destilación ya sea a presión normal (1013 mbar) o presión reducida. Como regla, se prefiere conducir la etapa (b) a temperaturas en el intervalo de 15 grados C a 90 grados C. Si de manera correspondiente el solvente empleado tiene un
30 punto de ebullición a presión normal sobre este límite

superior a 90 grados C, la destilación se realiza de preferencia bajo presión reducida.

Si la etapa (b) lleva a un residuo sólido o aceitoso, el mismo se disuelve en agua de acuerdo con etapa (c). No hay restricciones específicas respecto a la cantidad de agua a utilizarse para disolver el residuo. Típicamente y de preferencia el agua se agrega en cantidades que resultan en concentraciones de 0.1 a 30% en peso, de preferencia 1 a 10% en peso con base en la cantidad de agua.

En la etapa (d) del proceso reivindicado, la solución acuosa resultante se neutraliza. Durante esta etapa, ión nitrosonio e hidroxilamina protonada se recombinan (comproporción) (synproportion) para formar el compuesto nitroxi. Después, el mismo puede ser empleado de nuevo en la oxidación de un compuesto hidroxil. El equilibrio entre des- y comproporción empieza a desplazarse a la comproporción a valores pH de al menos 3. Sin embargo se prefiere ajustar la solución acuosa a valores pH de al menos 4, más preferiblemente al menos 5, mientras que un límite superior preferido es 11.

Cualquier base conveniente puede emplearse en la etapa (d) aún cuando, como regla, habrá de evitar bases oxidantes o reductoras ya que estas pueden provocar reacciones secundarias indeseables. Bases preferidas se derivan de metales monovalentes e involucran bases de metales alcalinos o sales de metales alcalinos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de potasio, acetato de sodio o potasio.

El compuesto nitroxi regenerado en la etapa (d), puede emplearse de nuevo en la oxidación de un compuesto hidroxil.

Esto conduce a un proceso para la oxidación de un compuesto hidroxil que comprende las etapas (i) a (v) como se establece en las reivindicaciones.

De acuerdo con la etapa (i), el compuesto hidroxil se oxida en la presencia de un compuesto nitroxi y opcionalmente un oxidante primario.

De acuerdo con la presente invención, no hay limitaciones específicas respecto al compuesto hidroxil a oxidarse en la etapa (i). Una característica de oxidaciones mediadas por nitroxi es que sean compatibles con una gran variedad de diferentes compuestos de hidroxil substrato. De esta manera, el compuesto hidroxil puede comprender una funcionalidad hidroxil primaria o secundaria. La oxidación de compuestos hidroxil primarios sin embargo se prefiere, ya que técnicas conocidas en la especialidad permiten conducir la oxidación mediada por nitroxi de compuestos hidroxil primarios con selectividades y velocidades de conversión particularmente altas. El compuesto hidroxil primario se oxida al correspondiente aldehído y/o ácido carboxílico. La interrupción del proceso de oxidación y/o condiciones de reacción convenientes, permiten el aislamiento del aldehído intermedio. Interrupción del proceso de oxidación es particularmente adecuada para la oxidación de polisacáridos.

Ejemplos de substratos para compuestos hidroxil convenientes son compuestos hidroxil alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular (hasta MW 1000) tales

como oligosacáridos así como compuestos hidroxí, que tienen superior peso molecular incluyendo compuestos hidroxí poliméricos tales como polisacáridos. La oxidación de oligo- o polisacáridos, tales como almidón o
5 celulosa, típicamente lleva a los derivados carboxi y/o C6-aldehído correspondiente. La oxidación de celulosa y materiales que contienen celulosa, tales como pulpa, se prefiere particularmente.

Las pulpas de partida que pueden emplearse para
10 oxidación, pueden relacionarse con materiales fibrosos primarios (pulpas en bruto) o a materiales fibrosos secundarios, con lo que se define un material fibroso secundario como una materia prima fibrosa recuperada de un proceso de reciclado. Los materiales fibrosos
15 primarios pueden relacionarse tanto a una pulpa químicamente digerida (por ejemplo Kraft o pulpa de sulfito) como a una pulpa mecánica tal como pulpa mecánica de termorefinador (TMP), pulpa mecánica de quimiotermorefinador (CTMP) o pulpa quimiotermomecánica
20 de alta temperatura (HTCTMP). También pueden emplearse fibras que contienen celulosas sintéticas. Sin embargo se prefiere el uso de pulpa de material de planta, particularmente plantas que forman madera. Fibras de madera suave (usualmente que se originan de coníferas),
25 madera dura (usualmente que se originan de árboles caducos) o de pelusas de algodón, pueden emplearse por ejemplo. Fibras de esparto (alfa) césped, bagazo (paja de cereal, paja de arroz, bambú, cáñamo), fibras de lana jarrosa o pelo canijo, de lino y otras fuentes de fibras
30 de madera y celulósicas, también pueden emplearse como materias primas. La fuente de fibras correspondientes se

elige de acuerdo con las propiedades deseadas del producto final, en una forma conocida en la especialidad.

Las pulpas oxidadas pueden emplearse para la fabricación de papel, en particular papel tisú que tiene propiedades de resistencia mejoradas. Antes de o después de oxidación las pulpas de partida pueden ser batidas (refinadas) con el auxilio de mejora de refuerzo de papel adicional. En la fabricación de pulpas oxidadas, además se prefieren llevar a cabo todas las etapas de oxidación en la ausencia de oxidantes que contienen cloro como base para la producción de papel TCF o ECF.

El compuesto hidroxilo a oxidar se disuelve o dispersa en un medio de reacción conveniente, por ejemplo agua, los solventes orgánicos miscibles en agua ya mencionados (de preferencia no alcohólicos) tales como THF, dioxano, acetona, CH_3CN o sus mezclas. El uso de agua se prefiere particularmente.

El compuesto nitroxilo puede emplearse estequiométricamente o en combinación con un agente oxidante primario, capaz de regresar el compuesto nitroxilo al estado de oxidación después de su consumo (reducción) (una lista de condiciones y compuestos de reacción adecuados, se encuentra en A. E. J. De Nooy, *Synthesis* 1996, 1153-1174). El intervalo de pH de la reacción generalmente varía entre 1 y 14, de preferencia 2 y 12, particularmente 4 y 11. Por razones mecanísticas, como se conoce en la técnica, reacciones de oxidación llevadas a cabo a valores de pH menores, tienden a proceder más lentamente. La temperatura de reacción de preferencia está entre 5 grados C y 80 grados C. El compuesto nitroxilo puede agregarse al compuesto hidroxilo como un

sólido (también como una sustancia pastosa) o como una solución (usualmente como una solución acuosa).

En el segundo caso (compuesto nitroxi + agente oxidante primario), de preferencia primero el compuesto nitroxi y después el agente oxidante primario, se agrega. Oxidantes convenientes pueden seleccionarse entre oxidantes primarios típicamente empleados junto con compuestos nitroxi orgánicos tales como cloro, bromo, yodo, hipoclorito, clorito (en combinación con hipoclorito), hipobromito, yodito, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, metales de transición de los períodos Va a VIIa en el estado de oxidación de al menos +3, oxidasas, ozono, peróxido de hidrógeno, peroxosulfato y/o perácidos. Por ejemplo de estos oxidantes primarios, se elegirán condiciones de reacción convenientes, como se conoce en la técnica. De esta manera, puede por ejemplo ser indeseado utilizar hipoclorito a $\text{pH} < 2$ ya que se forma entonces cloro y tiende a escaparse de la mezcla de reacción.

El agente oxidante puede agregarse de inmediato o distribuirse por la duración de la reacción (por ejemplo al agregar uniformemente por gotas). El agente oxidante primario (por ejemplo ácido peracético, ozono, hipohalito, los compuestos de metal anteriores, enzima) de preferencia se emplea en una cantidad de 1 a 100% en mol, en relación a la funcionalidad hidroxil a oxidar. La cantidad catalítica del compuesto nitroxi es preferible, 0.01 a 5% en mol respecto a la funcionalidad hidroxil a oxidar.

En el caso de una reacción así denominada "estequiométrica" con el compuesto nitroxi, este compuesto de preferencia se emplea en una cantidad de 4 a

440% en mol, respecto a la funcionalidad hidroxil a oxidar. Esto también incluye la posibilidad de oxidar parcialmente compuestos polihidroxil tales como celulosa presente en pulpa.

5 Una versión para realizar la oxidación con el compuesto nitroxil de fórmula (V), se describe en WO 95/07393, que ilustra la oxidación con una cantidad catalítica del compuesto nitroxil y un hipohalito (por ejemplo NaOCl) como un agente de oxidación primario en un
10 medio de reacción acuoso a un pH entre 9 y 13. Bajo estas condiciones, un compuesto hidroxil primario (por ejemplo de pulpa celulósica), se oxida mediante el grupo aldehído correspondiente con el grupo carboxilo.

 Una versión alterna se encuentra en la
15 oxidación con un perácido, un precursor o su sal como un agente oxidante primario en la presencia de una cantidad catalítica del compuesto nitroxil (particularmente TEMPO opcionalmente substituido) y una cantidad catalítica de un haluro (por ejemplo NaBr), de preferencia en el
20 intervalo de pH de 2 a 11, particularmente 5 a 9. El haluro de preferencia se emplea en una cantidad de 0.1 a 40, particularmente 0.5 a 10% en mol respecto a los grupos hidroxil, por ejemplo aquellos de pulpa celulósica. En este último caso, el compuesto nitroxil de preferencia
25 se emplea en una cantidad de 0.1 a 2.5% en peso, respecto al peso seco (secado al horno) de la pulpa celulósica.

 El perácido de preferencia es un ácido peralcanoico, particularmente ácido peracético, o ácido persulfúrico. Dependiendo de la duración de la reacción,
30 esta modalidad de oxidación lleva a aldehidos y/o grupos carboxilo, por ejemplo en C(6) de la unidad glucosa de la

celulosa. Sin embargo, también es posible realizar oxidación justo utilizando el compuesto nitroxi (particularmente el compuesto de la fórmula (V)) como un mediador y perácido (por ejemplo ácido persulfúrico) como un agente oxidante sin haluro, particularmente bromuro. Intervalos de pH más preferidos son 6 a 8 para ácido peracético/bromuro y 7 a 9 para ácido persulfúrico, respectivamente.

Otra versión se encuentra en la combinación de una cantidad catalítica del compuesto nitroxi (particularmente TEMPO opcionalmente substituido) de un compuesto oxídico conveniente de un metal de los metales de transición de los periodos Va a VIIa en el estado de oxidación de al menos +3, por ejemplo óxidos e iones que contienen oxígeno de manganeso, cromo, hierro, níquel, rutenio y vanadio, por ejemplo pentóxido de vanadio, óxido de hierro, óxido de cromo (VI), cromatos y particularmente óxido de manganeso (IV) y sales de ácido permangánico. La reacción de preferencia se realiza a un pH entre 5 y 11. El compuesto nitroxi de preferencia se emplea en una proporción molar de 0.01 a 5%, con base en la funcionalidad de hidroxí a oxidar. Para oxidación de pulpa, se prefiere una cantidad de 0.1 a 2.5% en peso, respecto al peso seco (secado al horno) del material fibroso. La temperatura de reacción de preferencia es menor a 80 grados C, particularmente 30 a 60 grados C. Dependiendo de la duración de la reacción, esta modalidad de la oxidación lleva a aldehídos y/o grupos carboxilo, por ejemplo en C(6) de pulpa celulósica.

Una versión adicional se encuentra en la oxidación de celulosa con una cantidad catalítica del

compuesto nitroxi de la fórmula (V) esto es hidrox-, amino- o amido-substituido (por ejemplo 4-hidrox TEMPO) a un pH entre 1 y 7, particularmente 2 a 6. En esta versión, un hipohalito (por ejemplo NaOCl) u ozono, es particularmente conveniente como un agente oxidante primario. El compuesto nitroxi de preferencia se emplea aquí en una cantidad de 0.01 a 5% en mol respecto a la funcionalidad hidrox a oxidar. En la oxidación de pulpa, se prefiere el uso de 0.05 a 15% en peso de compuesto nitroxi y 0.1 a 20% en peso de agente oxidante primario, cada uno respecto al peso seco (seco al horno) del material fibroso. La temperatura de reacción de preferencia es 5 a 50 grados C. Dependiendo de la duración de la reacción, esta modalidad de oxidación resulta en aldehidos y/o grupos carboxilo, por ejemplo en C(6) de la unidad glucosa de la celulosa. Ácidos libres de halógeno, tales como ácido sulfúrico o ácido toluen sulfónico, son particularmente convenientes para ajustar el pH.

De acuerdo con una modalidad preferida, el compuesto nitroxi también puede emplearse con enzimas y/o complejos de metal. En esta modalidad, la cantidad catalítica del compuesto nitroxilo de preferencia es 0.1-2.5% en mol respecto al C(6)-hidrox a oxidar.

Los catalizadores a utilizarse de acuerdo con esta modalidad, son óxido-reductasas u otras enzimas que son capaces de oxidación en la presencia de un sistema redox conveniente. Óxido-reductasas, es decir enzimas capaces de oxidación sin la presencia de adicionales sistemas redox, para utilizarse incluyen peroxidasas y oxidasas, en particular polifenol oxidasas y lacasa.

Ciertas hidrolasas, tales como-fitasa, pueden emplearse cuando está presente un sistema redox adicional tal como un complejo de metal, por ejemplo vanadato. Complejos de complexes como tales, sin una proteína enzima, también
5 pueden ser empleados; ejemplos incluyen complejos de cobre e hierro con porfirinas, fenantrolinas, poliaminas tales como EDTA, EGTA y semejantes. Las enzimas asistidas con metal y los complejos metálicos requieren peróxido de hidrógeno, alquil y ar(alqu)il hidroperóxidos
10 (tales como ter-butil hidroperóxido) o clorito, como un aceptor de electrones últimos. Peroxidasas (EC 1.11.1.1-1.11.1.11) que pueden emplearse de acuerdo con la invención incluyen las peroxidasas que son independientes de cofactor, en particular las peroxidasas clásicas (EC
15 1.11.1.7). Peroxidasas pueden derivarse de cualquier fuente, incluyendo plantas, bacterias, hongos filamentos y otros y levaduras. Son ejemplos peroxidasa de rábano picante, peroxidasa de cáscara de soya, miel peroxidasa, lacto-peroxidasa, peroxidasas *Arthromyces* y *Coprinus*.
20 Varias peroxidasas están comercialmente disponibles. Las peroxidasas requieren peróxido de hidrógeno como aceptor de electrones. Polifenol oxidasas (EC 1.10.3.1.) incluyen tirosinasas y catecol oxidasas tales como lignina peroxidasa. Polifenol oxidasas convenientes
25 pueden obtenerse de hongos, plantas o animales. Las polifenol oxidasas requieren oxígeno como un aceptor de electrones. Lacasas (EC 1.10.3.2) en ocasiones se agrupan bajo polifenol oxidasas, pero también pueden clasificarse como un grupo distinto, en ocasiones
30 referido como p-difenol oxidasas. Las lacasas pueden derivarse de fuentes de plantas o de fuentes microbianas,

especialmente fungales. Las lacasas también requieren oxígeno como un aceptor de electrones. El proceso para producir los aldehidos de acuerdo con esta modalidad puede realizarse bajo condiciones relativamente leves, por ejemplo a un pH entre 2 y 10, y a una temperatura entre 15 y 60 grados C (ambas dependientes de la enzima particular o complejo de metal). El medio de reacción puede ser un medio acuoso o un medio mixto homogéneo, por ejemplo una mezcla de agua y un solvente orgánico inmiscible en agua, tal como éter hidrofóbico, un hidrocarburo o hidrocarburo halogenado. En este último caso, la enzima y/o el nitroxilo y el agente oxidante pueden estar presentes en la fase acuosa y el sustrato compuesto hidroxilado y el producto aldehido o cetona pueden estar presentes en la fase orgánica. De ser necesario, puede emplearse un catalizador de transferencia de fase. El medio de reacción también puede ser una mezcla sólida/líquida, en particular cuando la enzima del nitroxilo se inmoviliza en portador sólido. Un medio de reacción heterogénea puede ser ventajoso cuando el sustrato o el producto es relativamente sensible o cuando la separación del producto de los otros reactivos pueda presentar dificultades.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere el conducir la etapa (i), es decir la oxidación de un compuesto hidroxilado, con pulpa celulósica como sustrato, en la presencia de la enzima anterior como oxidante primario y cantidades catalíticas de un mediador nitroso, de preferencia los de la fórmula (V), tal como TEMPO o 4-acetamido TEMPO.

Además, en compuestos nitroxi amido-substituidos particulares (por ejemplo 4-acetamido TEMPO) de la fórmula anteriormente mencionada V, son adecuados para oxidación estequiométrica a un pH entre 1 y 7, de preferencia 2 a 6, más preferiblemente 2 a 3. En esta reacción, ácidos libres de halógeno tales como ácido sulfúrico o ácido toluensulfónico, son particularmente convenientes para ajustar el pH. Bajo estas condiciones, el compuesto nitroxi presente como un radical desproporciona en un ión oxamonio que actúa como especies oxidantes e hidroxilamina. Después de la reacción, la forma consumida (reducida) del compuesto nitroxi puede regenerarse con ozono u otro agente oxidante, de preferencia en una etapa de proceso separada. Una ventaja importante de la versión de oxidación discutida aquí es la capacidad por utilizar la selección de una pulpa conveniente (TCF, ver las siguientes secciones) para conducir todo el método de producción de pulpa o papel, sin ningunos productos químicos que contienen halógeno.

Respecto a condiciones de reacción convenientes para conducir la oxidación mediada por nitroxi de un compuesto hidroxil, también puede hacer referencia a WO 95/07303, WO 99/57158, WO 99/58574, WO 00/26257, WO 00/50621, WO 00/50388, WO 00/50463, WO 01/00681, WO 00/50462, WO 01/34656, WO01/34903, WO 01/34657, WO01/83887, EP 1,149,846, EP 1,215,217 A y EP 1,251,140 A a nombre de TNO y SCA Hygiene Products GmbH (AB, Zeist B. V).

La reacción de oxidación de la etapa (i), se realiza en un medio de reacción acuoso o una mezcla de

agua y un solvente orgánico miscible en agua, como se describió previamente (la proporción en volumen preferido de agua/otro solvente de más de 50%, en particular al menos 80% de agua). Solventes orgánicos convenientes, por ejemplo se eligen de solventes miscibles en agua no alcohólicos tales como cetonas (por ejemplo acetona), éteres (por ejemplo THF (tetrahidrofurano) o dioxano), o nitrilos (por ejemplo CH_3CN).

Si se emplea agua como medio de reacción, el compuesto nitroxí orgánico siempre mostrará una afinidad suficiente a la resina hidrofóbica en la siguiente etapa de separación, debido a fuertes interacciones entre la superficie de resina y partes de molécula hidrofóbica del compuesto nitroxí. Respecto a mezclas de agua y un solvente orgánico miscible en agua, el contenido de solvente orgánico no deberá exceder límites que reducen o evitan la retención del compuesto nitroxí en la resina hidrofóbica en la etapa subsecuente (ii). Esto depende primordialmente del tipo de compuesto nitroxí, resina y solvente orgánico. En este aspecto, una persona con destreza es capaz de seleccionar condiciones convenientes incluyendo una proporción apropiada de agua/solvente orgánico.

De acuerdo con la etapa (ii) del proceso de oxidación reivindicado, el compuesto nitroxí sin reaccionar que queda en la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i), se separa de otros ingredientes (materiales de partida, productos, oxidante primario, otros catalizadores, etc.) al contactar la mezcla de reacción con una resina hidrofóbica. Esta etapa puede realizarse en línea con las enseñanzas de WO 02/059064.

Resinas convenientes pueden seleccionarse de resinas no-iónicas, hidrofóbicas de preferencia entrelazadas. Estas resinas de preferencia contienen, como una unidad monomérica principal, en términos de
5 cantidad molar, unidades monoméricas aromáticas polimerizables tales como monómeros de estireno o divinilbenzeno o vinilo tales como ácido (met)acrílico. Puede llevarse a cabo entrelazamiento durante y/o después de la polimerización. Resinas convenientes de
10 preferencia exhiben una estructura macro-reticular que involucra tanto una fase de polímero continua como una fase de poros continua. El tamaño promedio armónico de las perlas de resina, de preferencia están en el intervalo de 0.4 a 0.7 mm. Además, se prefiere si el
15 área superficial está sobre 380 m²/g y/o la porosidad sobre 0.5 ml/ml.

Estas resinas estan disponibles bajo el nombre comercial XAD de Sigma, USA; Supelco, Bellefonte, PA, USA o Rohm & Haas Company, USA. Tipos convenientes son por
20 ejemplo XAD-2, XAD-4, XAD-8, XAD-11, XAD-16, XAD-30, o XAD-1180.

De acuerdo con la etapa (ii), la mezcla de reacción obtenida en la etapa de oxidación (i) se pone en contacto con la resina hidrofóbica ya sea por lotes o de
25 preferencia mediante una separación cromatográfica.

En general, el compuesto nitroxi orgánico mostrará una más fuerte afinidad a la resina hidrofóbica si está presente en una solución acuosa o en una mezcla de agua y solvente orgánico miscible en agua, que tiene
30 un contenido de agua relativamente alto (por ejemplo al menos 80, de preferencia al menos 90% en volumen). Esta

etapa de contacto, de preferencia se realiza a menores temperaturas en el intervalo de 10 grados C a 50 grados C, por ejemplo 10 a 30 grados C.

La etapa (iii) entonces requiere el retirar el
5 compuesto nitroxi de la resina hidrofóbica por elución
con un solvente orgánico miscible en agua de preferencia
o una mezcla adecuada de agua y un solvente orgánico
miscible en agua. El solvente orgánico miscible en agua
de preferencia se elige entre ya los descritos. A
10 cualquier velocidad, es necesario que el eluyente sea
menor polar (más hidrofóbico) que la mezcla de reacción
de la cual se adsorbe el compuesto nitroxi. De esta
manera, solventes orgánicos tales como etanol, 1- o 2-
propanol, t-butanol, acetona, THF dioxano, CH₃CN, o sus
15 mezclas con agua, son capaces de eluir compuestos nitroxi
que se retuvieron de una mezcla de reacción acuosa. Si
el solvente orgánico de elución es un alcohol, su
oxidación por el compuesto nitroxi orgánico por supuesto
se deberá evitar, por ejemplo al reducir el valor de pH y
20 de esta manera reducir la velocidad de reacción.

Similarmente, una mezcla de agua y solvente
orgánico miscible en agua que tenga un alto contenido de
solvente orgánico (en proporción de volumen, por ejemplo
al menos 5% o 10% más) es básicamente conveniente para
25 eluir compuestos nitroxi de reacción orgánica que se
retuvieron de una mezcla de agua y solvente orgánico, que
tiene un menor contenido de solvente orgánico. Una
diferencia conveniente en términos de proporción en
volumen puede determinarse fácilmente por una persona con
30 destreza.

La etapa de elución (iii) involucra lavar la resina hidrofóbica, en la cual se absorbe el compuesto nitroxi orgánico, con un solvente conveniente (mezcla) en el caso de operación por lotes. Si la etapa (iii), por otra parte se va a realizar como una separación cromatográfica, el compuesto nitroxi orgánico se eluye de la columna al pasar el solvente orgánico sobre la misma.

Similar a la etapa (ii), la etapa (iii) se realiza de preferencia a temperaturas relativamente bajas en el intervalo de 10 a 30 grados C.

En línea con la etapa (iv), el compuesto nitroxí se recupera entonces de esta solución orgánica que contiene el compuesto nitroxí puro en una forma que se reivindica y describe para el proceso de recuperación de la presente invención.

La etapa (v) del proceso de oxidación finalmente involucra reciclar el compuesto nitroxi orgánica que se obtiene de esta manera en la etapa (i). Esta última etapa proporciona un proceso de oxidación de ciclo cerrado económicamente ventajoso. Este proceso reduce pérdidas catalíticas ya que se llevan a cabo las etapas de remoción de solvente en la presencia de compuestos iónicos, no-volátiles, es decir iones nitrosonio e hidroxilamina protonada.

De acuerdo con una modalidad preferida del proceso de oxidación reivindicado, un compuesto hidroxí, de preferencia un oligo- o polisacárido, tal como almidón o celulosa, se oxida en la presencia de un compuesto nitroxi orgánico, en particular TEMPO y sus derivados, como catalizador y una enzima de oxidación como oxidante primario. Se prefiere más, si este proceso se emplea

para oxidación, al menos en parte, que los grupos hidroxilo ocurren en pulpa celulósica a grupos aldehído y/o carboxi.

La presente invención además se ilustra
5 adicionalmente por los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Ejemplo 1:

2 g de TEMPO se disolvieron en 50 ml de
10 acetona. A la solución de color amarillo-naranja resultante, se agregan 5 ml de ácido clorhídrico 8M. La solución viró a café oscuro. Después de reposar por 15 minutos, el solvente se retira por destilación al vacío en un evaporador rotatorio. El residuo resultante se
15 analiza por espectroscopía vis-UV. El análisis mostró que el residuo resultante no contiene más funcionalidad nitroso (lambda max de TEMPO = 425 nm). TEMPO fue más bien convertido por completo en la hidroxilamina protonada e ión nitrosonio (lambda max a 460-480 nm).

20 El residuo luego se disolvió en agua seguido por elevar el pH a 6. De nuevo, una solución de color amarillo-naranja se formó y el análisis espectroscópico vis-UV confirmó que TEMPO (compuesto nitroso) de nuevo estuvo presente como único agente.

25

Ejemplo 2:

Una solución acuosa de TEMPO (5 g/l) se pasa sobre una columna llena con 30 g de resina XAD 1180 (disponible de Supelco, Belfonte, USA). Después de pasar
30 120 ml de esta solución sobre la columna, la misma se saturó (capacidad de enlace de la resina es 2% en peso de

TEMPO). La columna se eluyó subsecuentemente con acetona para retirar el TEMPO. Las fracciones de color se recolectaron, acidificaron con ácido clorhídrico (pH 0.2) para obtener una solución cafetosa. El solvente se retiró por destilación al vacío, utilizando un evaporador rotatorio. Ya que el líquido destilado fue incoloro, en contraste con soluciones que contienen TEMPO no acidificadas, puede concluirse que no haya pérdida de TEMPO. El residuo (sólido amarillo-café) se disolvió en agua y neutralizó, lo que lleva a la formación de TEMPO, como se confirma por espectroscopía vis-UV.

Ejemplo 3:

Una solución acuosa de TEMPO se preparó (C=2000 mg/l). La absorbancia a $\lambda = 430$ nm de dos soluciones (blanc) se midió. 250 ml de solución No. 1 se pasó sobre una columna que contiene 30 g de resina XAD 1180. El TEMPO ligado a la columna se liberó con 50 ml de acetona. La solución de acetona que contiene TEMPO, se acidificó con 20 ml de ácido clorhídrico diluido (1.5 M) y se dejó que reposara por 30 minutos. Posteriormente, el exceso de acetona se retiró bajo presión reducida. El residuo se disolvió en agua y neutralizó con hidróxido de sodio (1 M) y diluyó con agua a 250 ml (solución No. 3). A continuación, E_0 a 430 nm se mide con vis-V. Este procedimiento se repite con la solución No. 2 que lleva a la solución recuperada No. 4. Los resultados de las mediciones respectivas se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Recuperación de TEMPO de columna XAD 1180.

Muestra	$E_{430 \text{ nm}}$	Recuperación (%)
Solución No 1 (blanc)	0.166	
Solución No 2 (blanc)	0.166	
Solución No 3 (recuperado)	0.167	100.6
Solución No 4 (recuperado)	0.165	99.4

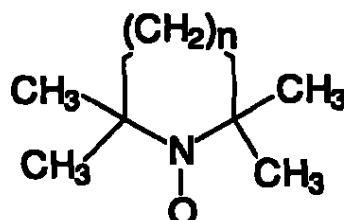
5 Tomando en cuenta los errores analíticos, de esta manera resulta que la recuperación es cuantitativa (100.0 0.6%).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la recuperación de un compuesto nitroxi orgánico de una solución de este compuesto nitroxi en un solvente orgánico o una mezcla de solvente orgánico miscible en agua y agua, el proceso se caracteriza porque comprende las etapas de: (a) ajustar el pH de la solución a un valor menor que 4, para generar un ión nitrosonio y la hidroxilamina protonada, (b) retirar el solvente orgánico hasta que se forma un residuo que contiene el ión nitrosonio y la hidroxilamina protonada, (c) de ser necesario, redisolvió el residuo obtenido en agua, y (d) neutralizar la solución acuosa resultante para recuperar el compuesto nitroxi.

15

2. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto nitroxi tiene la siguiente fórmula (V)



(V)

20

en donde $n = 0$ o 1 y en donde los grupos metileno del anillo pueden transportar uno o más substituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, amino, amido, oxo, ciano, hidroxilo, carboxilo, fosfonoxi, maleimido, isotiocianato, alquiloxi, fluorofosfiniloxi, benzoiloxi substituido o sin substituir.

25

3. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente orgánico se elige de alcoholes miscibles en agua, éteres, cetonas y nitrilos.

5

4. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido se elige de ácidos orgánicos o inorgánicos no oxidantes y no reductores.

10

5. Proceso de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido es ácido toluensulfónico, ácido benzensulfónico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

15

6. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución del compuesto nitroxi se obtiene al eluir el compuesto nitroxi de una columna cromatográfica llena con una resina hidrofóbica.

20

7. Proceso para la oxidación de un compuesto hidroxilo en la presencia de un compuesto nitroxi, que comprende las etapas de (i) oxidar un compuesto hidroxilo en la presencia de un compuesto nitroxi y opcionalmente un oxidante primario en un medio de reacción que contiene agua, (ii) separar el compuesto nitroxi restante en la mezcla de reacción obtenida de esta manera por contacto de la mezcla de reacción con una resina hidrofóbica, (iii) retirar el compuesto nitroxi de la resina hidrofóbica al eluir la misma con un solvente orgánico o

25

30

una mezcla de agua y un solvente orgánico miscible en agua, la mezcla tiene menor polaridad que el medio de reacción, (iv) recuperar el compuesto nitroxi de la solución resultante por el proceso de acuerdo con
5 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, (v) reciclar el compuesto nitroxi obtenido de esta manera a la etapa (i).

8. Proceso de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque la etapa (ii) se
10 conduce al pasar la mezcla de reacción sobre una columna cromatográfica llena con una resina hidrofóbica.

9. Proceso de conformidad con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la resina
15 hidrofóbica se elige de resinas XAD.

10. Proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque en la etapa (i) al menos unos grupos hidroxilo primarios de pulpa
20 celulósica se oxidan en la presencia de una enzima como oxidante primario en aldehído y/o grupos carboxi.

11. Proceso de conformidad con la cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque en la
25 etapa (i) al menos algunos grupos hidroxilo primarios de pulpa celulósica se oxidan en la ausencia de oxidantes que contienen cloro.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 105 309 a/ubr		FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/PEA/418
International application No. PCT/EP2004/012730	International filing date (day/month/year) 10.11.2004	Priority date (day/month/year) 08.12.2003	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D207/46, C07D211/B4, C07D263/04, C07B63/00, C07B41/00			
Applicant SCA HYGIENE PRODUCTS AB			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 38. 2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.18 and Section 807 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (Indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 21.09.2005		Date of completion of this report 05.12.2005	
Name and mailing address of the International preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016		Authorized Officer Bosma, P Telephone No. +31 70 340-3665 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
N PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/012730

Box No. 1 Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 - ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the International application (under Rule 12.4)
 - ☐ International preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*.

Description, Pages

1-23 as originally filed

Claims, Numbers

1-11 as originally filed

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
 4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

59

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
N PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/012730

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-11
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-11
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-11
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

=====

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/012730

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Reference is made to the following document:

D1: WO 02/058844 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 1 August 2002 (2002-08-01) ✓

The present application meets the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1-11 is new in the sense of Article 33(2) PCT and to involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT in the light of the available prior art documents:

The present application (see independent claim 1) deals with recovering an organic nitroxy compound (P1) from a solution of nitroxy compound in an organic solvent or a mixture of a water-miscible organic solvent and water and involves

(a) adjusting the pH of solution to a value below 4 to generate a nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine;

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/012730

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, Inventive step or Industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Reference is made to the following document:

D1: WO 02/058844 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 1 August 2002 (2002-08-01) ✓

The present application meets the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1-11 is new in the sense of Article 33(2) PCT and to involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT in the light of the available prior art documents:

The present application (see independent claim 1) deals with recovering an organic nitroxy compound (P1) from a solution of nitroxy compound in an organic solvent or a mixture of a water-miscible organic solvent and water and involves

- (a) adjusting the pH of solution to a value below 4 to generate a nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine;
- (b) removing the organic solvent until a residue containing the nitrosonium ion and the protonated hydroxylamine is formed;
- (c) optionally redissolving the residue obtained in water, and
- (d) neutralizing the resulting aqueous solution to recover the nitroxy compound.

An independent claim 7 is included for the oxidation of a hydroxy compound (P2) in the presence of a nitroxy compound involving oxidizing a hydroxy compound in the presence of a nitroxy compound, after which oxidation the nitroxy compound is recovered by the above indicated steps (a) to (d).

The present application gives a solution to the problem of providing a recovery process for nitroxy compounds (such as TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl)), wherein the loss of nitroxy compound due to its volatility is minimized.

The process provides efficient recovery of TEMPO and related organic nitroxy compounds, which compounds are useful in oxidation reactions e.g. for converting primary alcohols to aldehydes and carboxylic acids or secondary alcohols to ketones. The oxidation is usually carried out in the absence of chlorine-containing oxidants.

Prior art:

D1 describes a process for the recovery of a different crown ether-like organic nitroxy compound, which contains 4 TEMPO moieties, from a solution of this nitroxy compound in an organic solvent, comprising the steps of stirring the organic layer containing the nitroxy catalyst with concentrated HCl to transfer the catalyst into the aqueous phase followed by evaporating the water under formation of the catalyst salt (see D1, example B). It is not indicated by D1 that the pH should be below 4.

On page 4, lines 7-8 of D1 it is stated that the crown ether-like organic nitroxy compound can be protonated by inorganic acids and recovered from organic solvents by washing out with water, although in the example B of D1 the present neutralisation step (d) is not carried out, and the nitroxy compound is recovered as a salt.

Therefore it is considered that D1 teaches away from the present invention because the D1 catalyst carries various basic nitrogen functions, which are capable of salt formation. There is no passage in D1 suggesting the use of protonated hydroxylamine and/or nitrosonium ion as charged species of volatile nitroxy compounds in order to avoid material losses during solvent recovery.

Since the catalyst of D1 bearing four TEMPO molecules on a crown ether-like molecule is of high molecular weight, material losses are likely of no concern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012730

63

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D207/46 C07D211/94 C07D263/04 C07B63/00 C07B41/00

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 C07D C07B

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/058844 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 1 August 2002 (2002-08-01) cited in the application page 4, line 7 - line 8; example B	1,7
A	NOOY DE A E J ET AL: "ON THE USE OF STABLE ORGANIC NITROXYL RADICALS FOR THE OXIDATION OF PRIMARY AND SECONDARY ALCOHOLS" SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG. STUTTGART, DE, 1 October 1996 (1996-10-01), pages 1153-1174, XP002072173 ISSN: 0039-7881 cited in the application the whole document	1,7

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *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 doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 February 2005

Date of mailing of the international search report

15/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bosma, P

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/36621 A (AVEBE COOP VERKOOP PROD ;HEERES ANDRE (NL); DOREN HENDRIK AREND VA) 21 November 1996 (1996-11-21) cited in the application claims 1,10; examples 1-3	1,7
A	US 2002/151431 A1 (THORNTON JEFF ET AL) 17 October 2002 (2002-10-17) the whole document	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012730

6A

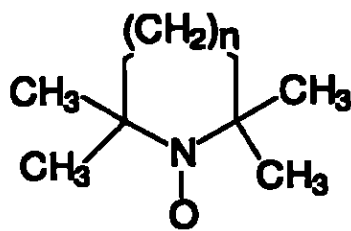
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02058844	A	01-08-2002	AT 274374 T	15-09-2004
			CA 2429490 A1	01-08-2002
			DE 60201069 D1	30-09-2004
			WO 02058844 A1	01-08-2002
			EP 1353750 A1	22-10-2003
			JP 2004524296 T	12-08-2004
			US 2004063932 A1	01-04-2004
WO 9636621	A	21-11-1996	NL 1000396 C2	19-11-1996
			AU 5704396 A	29-11-1996
			WO 9636621 A1	21-11-1996
US 2002151431	A1	17-10-2002	NONE	

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C07D 207/48	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) SCA HYGIENE PRODUCTS AB	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 03028159.6	(32) Fecha 08/12/2003	(33) País EP
		(72) Inventor(es) JAN JETTEN ARIE BESEMER	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 8 de junio de 2006		(87) Publicación Internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 30/06/2005	
Fecha de presentación de la solicitud: 10/11/2004		N° publicación: WO 2005/058818 A1	
No. de solicitud PCT/EP/2004/012730			
(54) Título: PROCESO PARA LA RECUPERACION DE COMPUESTOS NITROXI, A PARTIR DE SOLUCIONES ORGANICAS Y PROCESO DE OXIDACION.			

RESUMEN

1. Proceso para la recuperación de un compuesto nitroxí orgánico de una solución de este compuesto nitroxí en un solvente orgánico o una mezcla de solvente orgánico miscible en agua y agua, el proceso se caracteriza porque comprende las etapas de: (a) ajustar el pH de la solución a un valor menor que 4, para generar un ión nitrosonio y la hidroxilamina protonada, (b) retirar el solvente orgánico hasta que se forma un residuo que contiene el ión nitrosonio y la hidroxilamina protonada, (c) de ser necesario, redisolvió el residuo obtenido en agua, y (d) neutralizar la solución acuosa resultante para recuperar el compuesto nitroxí.

2. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto nitroxí tiene la siguiente fórmula (V)



(V)

en donde n = 0 o 1 y en donde los grupos metileno del anillo pueden transportar uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, amino, amido, oxo, ciano, hidroxí, carboxilo, fosfonoxí, maleimido, isotiocianato, alquiloxi, fluorofosfinilo, benzotioxi sustituido o sin sustituir.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-055584-00000-0000
Fec: 2008-05-08 17:08:34 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tm. 11 PATENTE/VI
Evo: 379 FASENACIONALM
Act 411 PRESENTACION Folios: 08

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 40.347
FECHA : MAYO 30 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55274898	30/05/2006	29,439,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS



RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 11256-841-085-9

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-055584-00000-0000
Ene: 2008-08-08 17:08:34 Dep. 2020 NUECREACIONES
TIT. 11 PATENTE DE
Ene: 370 FABENACIONALH
Act 411 PRESENTACION Folios: 00

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
SCA HYGIENE PRODUCTS AB.

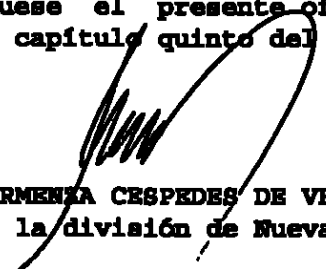
REFERENCIA	Radicación No.	6 55564
	Solicitud internacional	EP2004/012730
	Fecha inicio fase nacional	08/07/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	9423

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMEN CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 25 AGO. 2006
adpall