

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 417**

51 Int. Cl.:

C07D 307/48 (2006.01)

C07D 213/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2017** **E 17170003 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019** **EP 3401312**

54 Título: **Procedimiento para estabilizar 5-hidroximetilfurfural (HMF)**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2020

73 Titular/es:

AVALON INDUSTRIES AG (100.0%)
Baarerstrasse 20
6304 Zug, CH

72 Inventor/es:

MORTATO, MARIANGELA;
KRAWIELITZKI, STEFAN y
BADOUX, FRANCOIS

74 Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 755 417 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

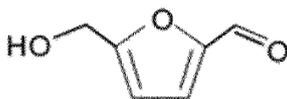
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para estabilizar 5-hidroxiacetilfurfural (HMF)

La invención se refiere a un método para estabilizar 5-hidroxiacetilfurfural (HMF). En particular, la invención se refiere a un método para evitar la descomposición y oligomerización de HMF, usando radicales de piperidina-N-óxido estéricamente impedidos, preferiblemente 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilóxido (TEMPO). Otros aspectos de la invención se refieren a una mezcla de sustancias que contiene HMF, al menos un radical piperidina-N-óxido impedido estéricamente en una cantidad eficaz, y un disolvente aprótico, y el uso de piperidina-N-óxidos impedidos estéricamente como estabilizadores de HMF.

Los piperidina-N-óxidos estéricamente impedidos se usan ampliamente como estabilizadores de plásticos y monómeros etilénicamente insaturados. El documento EP 193 772 6 A1 describe, por ejemplo, N-óxidos de diversos derivados de piperidinas 2,2,6,6-tetraalquiladas y su uso para estabilizar monómeros tales como el estireno.

5-hidroxiacetilfurfural (HMF)



es un producto de deshidratación intramolecular de hexosas que se forma durante la descomposición térmica de la biomasa rica en carbohidratos. El HMF puede obtenerse de una manera particularmente respetuosa con el medio ambiente mediante el tratamiento hidrotérmico de suspensiones acuosas de biomasa vegetal, o soluciones acuosas de hexosas tal como fructosa, a temperaturas de 150 a 250 ° C, bajo presión de vapor saturado.

Como una plataforma química actual, HMF está en el centro de una serie de aplicaciones industriales, y se utiliza, por ejemplo, como precursor para la síntesis de diversos disolventes a base de aceites no minerales, tensioactivos, productos farmacéuticos y productos químicos finos y especiales, así como compuestos para la producción de polímeros. HMF por lo tanto juega un papel clave en el cambio de la química basada en el petróleo a la química basada en materias primas renovables.

Sin embargo, se sabe que el uso de HMF plantea problemas. HMF muestra una tendencia a la degeneración, con la formación de oligómeros u otros productos de descomposición, en presencia de numerosos factores tales como el oxígeno, la luz o la temperatura, o bajo el efecto de productos químicos.

Galkin et al. describe el envejecimiento y la descomposición de HMF con la formación de oligómeros en la revista técnica *Angewandte Chemie International Edition* (2016 55, 1-6).

La formación de oligómeros en soluciones de HMF también se conoce a partir del documento DE 10 2014 112 240 A1, por ejemplo.

Los oligómeros son cadenas de cadena corta, lineales, o con un tamaño apropiado, ramificadas, compuestas de dos o más moléculas de HMF que están unidas de varias maneras. No son deseables debido al hecho de que, según su origen, tienen un alto grado de similitud con el HMF con respecto a las propiedades físicas y químicas, y resultan en dificultades para procesar el HMF y también disminuyen su pureza. Además, reducen la eficiencia del uso de HMF. Sin embargo, durante la producción, el almacenamiento, el transporte o el procesamiento es muy laborioso y difícil, a veces incluso es imposible evitar la exposición del HMF al aire, la luz o los productos químicos reactivos.

Para disminuir los oligómeros indeseables de HMF, se propone en DE 10 2014 112 240 A1 que después de la formación, se eliminen del HMF por filtración, en función del diferente tamaño de partícula. Sin embargo, esto requiere un paso de trabajo adicional.

En el documento US 9.365.531 B2, también se aborda la inestabilidad de HMF, en particular a altas temperaturas, y se debate el problema asociado de baja pureza de los productos obtenidos por oxidación a partir de HMF. Para preparar el

producto de oxidación 2,5-diformilfurano, el documento US 9.365.531 B2 enseña el uso de ciertos radicales piperidina-N-oxilo estéricamente impedidos como catalizadores, que son parte de una formulación oxidante. Sin embargo, el documento US 9.365.531 B2 no describe el uso de radicales piperidina-N-oxilo estéricamente impedidos como estabilizadores para HMF, ni los propone.

5 El objeto de la invención es prevenir o al menos reducir la formación de oligómeros con HMF.

Se ha descubierto que los radicales de piperidina-N-oxilo impedidos estéricamente son sorprendentemente adecuados para prevenir o reducir la formación de oligómeros con HMF. Además, los inventores han descubierto que los radicales piperidina-N-oxilo impedidos estéricamente previenen o reducen la formación de furfural, un producto de descomposición del HMF. Los radicales piperidina-N-oxilo estéricamente impedidos inhiben efectivamente la degeneración de HMF y tienen las propiedades estabilizadoras deseadas con respecto a HMF.

10

En un aspecto, la invención se refiere a un método para estabilizar 5-hidroximetilfurfural (HMF), que comprende la adición de al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en una cantidad efectiva.

El al menos un radical piperidina-N-oxilo es el llamado radical nitroxilo estable que se obtiene de la piperidina, y en el que todos los sustituyentes en la posición α con respecto al átomo de nitrógeno son diferentes del hidrógeno. El al menos un radical piperidina-N-oxilo también puede estar presente en forma inmovilizada en un sustrato adecuado. Los sustratos pueden ser en particular partículas orgánicas o inorgánicas, por ejemplo polímeros orgánicos o inorgánicos o metales magnéticos y no magnéticos, óxidos metálicos o partículas híbridas hechas de diversos materiales, por ejemplo partículas metálicas recubiertas de SiO₂, a las que al menos un radical piperidina-N-oxilo está unido directa o indirectamente.

15

La resistencia de HMF al oxígeno, la luz, la temperatura, así como la resistencia física y / o química de HMF puede aumentarse agregando una cantidad efectiva de al menos un radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido al HMF. Una cantidad efectiva del radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente evita o reduce la descomposición y / o la oligomerización de HMF, estabilizando así el HMF. Sin limitarse a una teoría particular, se supone que evitar la formación de furfural en sí mismo contribuye significativamente a la estabilización del HMF.

20

La adición de una cantidad efectiva de al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente puede significar que un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente o múltiples radicales piperidina-N-oxilo impedidos estéricamente se añaden al HMF en un cantidad. Los radicales piperidina-N-oxilo impedidos estéricamente, como estabilizadores de HMF, se pueden agregar al HMF para estabilizarlos de acuerdo con la invención, antes, durante o después de la producción, almacenamiento, procesamiento físico y / o químico, y / o transporte.

25

El HMF a estabilizar puede estar presente en forma esencialmente pura. Sin embargo, también puede estar contenido en una mezcla con otros compuestos y / o disolventes. El HMF puede estar presente como un sólido cristalino o amorfo, por ejemplo. Las formas cristalinas abarcan formas más o menos puras, como se obtiene generalmente en la producción de HMF. Las soluciones de HMF son generalmente aquellas que ocurren en la producción de HMF en solución acuosa, que se forman, por ejemplo, durante la deshidratación de hexosas, o como resultado de la extracción de HMF (crudo) de una solución acuosa con disolventes orgánicos. El HMF a estabilizar suele estar presente en las soluciones esencialmente completamente disueltas. Sin embargo, la estabilización según la invención también se recomienda para dispersiones, por ejemplo. La transición entre la forma disuelta y la dispersa puede no estar claramente definida, de modo que no se hace una distinción a este respecto en la presente invención. Según la invención, también es posible tratar las llamadas soluciones oleaginosas de HMF que contienen HMF en altas concentraciones, por ejemplo, después de evaporar o filtrar los disolventes. Además, el método según la invención también abarca soluciones que se obtienen disolviendo HMF sólido más o menos puro en disolventes adecuados.

30

35

Según la invención, para estabilizar el HMF, los radicales piperidina-N-oxilo se añaden al HMF, ventajosamente mediante mezcla, opcionalmente con agitación. El al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente puede añadirse al HMF por diversos métodos, por ejemplo, mezcla en seco en forma de polvos o mezcla en húmedo en forma de soluciones. El al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente puede usarse como tal, o en forma de una solución en un disolvente adecuado. El radical piperidina-N-oxilo se puede introducir una vez, en porciones o de forma continua. Si se agregan múltiples radicales piperidina-N-oxilo al HMF para estabilizarlo, se pueden agregar en sucesión, simultáneamente o también en forma premezclada.

45

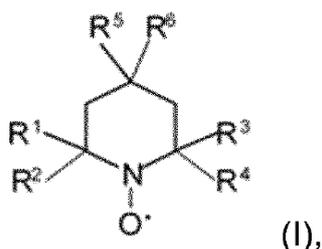
Según una realización ventajosa de la invención, el HMF a estabilizar comprende una solución de HMF. Debido a su estructura, como se indicó anteriormente, HMF es soluble en una amplia gama de diferentes disolventes acuosos y orgánicos, próticos y apróticos. Un disolvente puede ser cualquier disolvente que esencialmente disuelva completamente el HMF y sea compatible con el uso previsto del HMF. En general, es común que los expertos en la técnica coordinen los

50

radicales piperidina-N-oxilo estéricamente impedidos con respecto a su solubilidad con la/s solución/es particular/es de HMF. El disolvente comprende preferiblemente agua, metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, dimetilformamida, éter, diclorometano, triclorometano o mezclas de los mismos, siempre que se garantice la compatibilidad. La solución de HMF estabilizada comprende particularmente preferiblemente diclorometano y / o triclorometano. HMF tiene muy buena solubilidad en estos disolventes; el disolvente no desestabiliza el HMF, y el disolvente no reacciona con al menos un radical piperidina-N-oxilo para reducir o incluso eliminar su efecto estabilizador.

Según otra realización ventajosa de la invención, el HMF está presente en la solución en una concentración de 40 a 70% en peso, preferiblemente en una concentración de 50 a 60% en peso, en base al peso total de la solución.

De acuerdo con la invención, el radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido tiene la fórmula general I

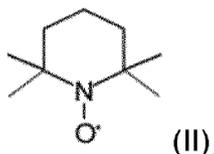


donde

R¹, R², R³, y R⁴ cada uno representa independientemente alquilo C₁-C₆, y

R⁵ y R⁶ representan cada uno independientemente H, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o amino.

En un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente particularmente preferido de fórmula general I, R¹, R², R³, R⁴ en cada caso representan alquilo C₁ (metilo), y R⁵ y R⁶ representan cada uno H. El radical piperidina-N-oxilo conocido como 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (TEMPO) está representado por la fórmula II



TEMPO se usa preferiblemente para estabilizar una solución de HMF. TEMPO se usa particularmente preferiblemente para estabilizar una solución de HMF en un disolvente orgánico. El HMF en el disolvente orgánico puede ser el resultado de la extracción de HMF de una solución acuosa. El disolvente orgánico también puede ser una mezcla de disolventes adecuados. El disolvente orgánico comprende preferiblemente un disolvente aprótico, es decir, un disolvente en el que no tiene lugar un intercambio de protones perceptible. La combinación de un disolvente aprótico orgánico y TEMPO es particularmente ventajosa, ya que se logra un nivel sorprendentemente alto de estabilidad del HMF. El disolvente orgánico comprende particularmente preferiblemente diclorometano y / o triclorometano.

Según una realización particular, el radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente de fórmula general I está unido a una estructura polimérica a través de R⁵ y/o R⁶. Varios de estos radicales piperidina-N-oxilo estéricamente impedidos, inmovilizados con polímeros se describen en la bibliografía técnica. Por ejemplo, A. Bogdan y D.T. McQuade en Beilstein Journal of Organic Chemistry 2009, 5, No. 17 describen la producción de una resina polimérica que se funcionaliza con 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo. Otros ejemplos son nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (ver RSC Adv., 2013, 3, 9752) o poliimidas (J. Photopolym. Sci. Technol. 27, 2, 2014): 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo soportado con ácido poliacrílico y poliestireno y piperidiniloxilo inmovilizado con poliamina (PIPO). Es posible unir 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo y sus derivados a la estructura polimérica, por ejemplo, utilizando la denominada "química de clic" o por polimerización. Como resultado de la unión del al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente de fórmula general I a una estructura polimérica, se forma un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente inmovilizado con polímero que durante el uso puede eliminarse fácilmente del HMF. Esto es particularmente ventajoso, ya que el radical piperidina-N-oxilo puede recuperarse y reutilizarse.

5 Según otra realización ventajosa de la invención, el HMF a estabilizar se combina con el al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en una relación molar de 800: 1 a 1: 800. La cantidad efectiva de un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente que se usará de acuerdo con la invención puede variar en un amplio intervalo, dependiendo de las condiciones y la composición del HMF a estabilizar. Debido a la inesperadamente alta efectividad, el efecto estabilizador buscado se logra con frecuencia incluso con muy poco del radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido.

10 El HMF a estabilizar se combina preferiblemente con al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en una relación molar de 500: 1 a 100: 1, particularmente preferiblemente 450: 1 a 150: 1. Se prefiere además una relación molar de 420: 1 a 380: 1 o 220: 1 a 160: 1. Las relaciones molares de más de 500: 1 también pueden ser importantes según la invención. Combinar el HMF con al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en tales relaciones molares es particularmente ventajoso cuando una solución de HMF se estabiliza por un período corto de tiempo, es decir, por minutos, horas o días, como es frecuentemente requerido para el tratamiento físico y / o químico de HMF. Además, la estabilización es muy rentable debido a la pequeña cantidad de radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido.

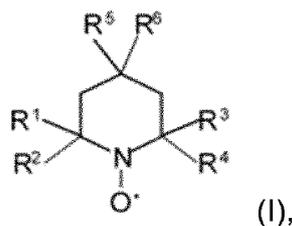
15 También se prefiere que el HMF se establezca para combinarse con el al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en una relación molar de 4: 1 a 10: 1, particularmente preferiblemente 4,5: 1 a 6: 1. Combinar el HMF con al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en tales relaciones molares es particularmente ventajoso cuando una solución de HMF se estabiliza durante un período de tiempo más largo, es decir, durante varios días, semanas o años, como es deseable para el almacenamiento de HMF.

20 Según otra realización ventajosa de la invención, además del al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente, se añade al menos un compuesto estabilizador adicional al HMF. Por ejemplo, es posible agregar adicionalmente antioxidantes al HMF. Estos pueden agregarse al HMF por separado de los radicales piperidina-N-oxilo impedidos estéricamente, o junto con los mismos en una formulación.

Otros aspectos de la invención se refieren a una mezcla de sustancias que contiene HMF y al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en una cantidad eficaz, y el uso de piperidina-N-oxilos impedidos estéricamente como estabilizadores de HMF.

25 Todas las declaraciones en la presente descripción con respecto al método de acuerdo con la invención, con respecto al HMF a estabilizar y / o los radicales piperidina-N-oxilo y / o componentes adicionales, por supuesto, se aplican de manera similar para la mezcla de sustancias de acuerdo con la invención y el uso según la invención.

La mezcla de sustancias según la invención contiene HMF, una cantidad eficaz de al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente de fórmula general I



donde R¹, R², R³, y R⁴ tienen los significados descritos anteriormente, y R⁵ y R⁶ representan cada uno independientemente H, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o amino, y un disolvente aprótico.

La mezcla de sustancias se puede obtener por el método de acuerdo con la invención, como se indica en la descripción anterior.

35 El disolvente aprótico tiene la ventaja de que el disolvente no desestabiliza el HMF, y que el disolvente no reacciona con el al menos un radical piperidina-N-oxilo para reducir o incluso eliminar su efecto estabilizador. El disolvente aprótico es diclorometano o triclorometano.

Se prefiere igualmente al menos un radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido TEMPO.

40 Los siguientes ejemplos se usan únicamente para explicar la invención, y no pretenden limitar la invención de ninguna manera.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Disminución de la formación de HMF y oligómero, con y sin TEMPO, durante el almacenamiento de una solución de HMF.

5 En la serie de pruebas resumida en el Ejemplo 1, se comparó la disminución de HMF y la formación de oligómeros en función del tiempo, con y sin estabilizador. Con este fin, se disolvió HMF cristalino ($\leq 97\%$ de pureza) en diclorometano (DCM). La concentración de HMF fue del 54% en peso, en base al peso total de la solución. Una porción de la solución se almacenó durante un mes a temperatura ambiente (RT), bajo la influencia de la luz del día y el aire. Además, se preparó una segunda solución de HMF cristalino ($\leq 97\%$ de pureza) que tenía una concentración de 53% en peso en diclorometano (DCM). Se añadió TEMPO como estabilizador a la segunda solución en una concentración del 7,7% en peso, en base al peso total de la solución. La segunda solución que contenía TEMPO como estabilizador se almacenó en condiciones idénticas, a temperatura ambiente (RT) y al aire libre bajo la influencia de la luz del día. Para representar también la influencia simultánea de la luz y la temperatura, una porción de la solución de HMF, sin estabilizador, se mantuvo en la oscuridad a 4 ° C bajo el efecto del aire, del mismo modo durante un mes. Durante el almacenamiento, la concentración de HMF en cada una de las soluciones se midió en intervalos regulares mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) a 280 nm. El tiempo de retención de los oligómeros fue de entre 17 y 19 minutos en el sistema de HPLC seleccionado. Las fracciones de HMF y oligómeros en los tiempos de medición se determinaron integrando las áreas debajo de los picos obtenidos para HMF y los oligómeros en el cromatograma de HPLC.

20 La disminución observada en HMF en % en función del tiempo se ilustra gráficamente en la Figura 1 de los dibujos. Es evidente en la Figura 1 que TEMPO como estabilizador reduce la disminución de HMF en DCM a temperatura ambiente. Además, se puede ver que la disminución de HMF con TEMPO como estabilizador a temperatura ambiente fue mayor que la disminución de HMF en la solución sin estabilizador, almacenada a 4 ° C en la oscuridad. TEMPO es un inhibidor más efectivo de la formación de oligómeros durante el almacenamiento.

25 La Figura 2 ilustra la formación de oligómeros, que acompaña a la disminución de HMF, en función del tiempo, en base a la relación del área de los picos de oligómero y el área del pico de HMF determinada durante la HPLC. Es evidente a partir de la Figura 2 que el desarrollo de la formación de oligómero confirma el efecto estabilizador de TEMPO. La Figura 2 muestra que para la solución almacenada a temperatura ambiente con estabilizador, y para la solución almacenada a 4 ° C, se observa una disminución en los oligómeros a partir de los 17 días. Esta disminución se atribuye al hecho de que los oligómeros se combinan en agregados más grandes que se han eliminado como sedimento insoluble por filtración, antes de llevar a cabo la HPLC.

30 Ejemplo 2

Formación de oligómeros, con y sin TEMPO en un evaporador rotatorio

El Ejemplo 2 muestra una serie de pruebas que compara la formación de oligómeros, con y sin estabilizador, durante la concentración de soluciones de HMF en diclorometano (DCM) por medio de un evaporador rotatorio.

Para este propósito, se prepararon las siguientes soluciones:

35 - Solución A: solución de HMF cristalino en DCM

Para la preparación de la solución A, se disolvió HMF cristalino ($\leq 97\%$ de pureza) en diclorometano (DCM).

- Solución B: extracto de agua de proceso de HMF en DCM

Para la preparación de la solución B, se extrajo agua de proceso del tratamiento hidrotérmico de carbohidratos con DCM. El extracto que contiene el HMF se designa como solución B.

40 Las soluciones A y B se concentraron en un evaporador rotatorio a 25 ° C, con concentración de HMF. Como se muestra en la Tabla 1 a continuación, se añadió TEMPO como estabilizador a las soluciones antes de la concentración en el evaporador rotatorio. Los valores de comparación se generaron con las soluciones correspondientes que no contenían TEMPO.

Las concentraciones de HMF al comienzo de la concentración (concentración HMF_IN, columna 2) y después de finalizar la

concentración (concentración HMF_FIN, columna 4), las cantidades añadidas de TEMPO como estabilizador (columna 3), y los resultados de las series de pruebas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

	Concentración de HMF_IN en DCM (mg/l)	Cantidad de TEMPO (mM)	Concentración de HMF_FIN en DCM (mg/l)	Número de picos de oligómeros	Área de picos de oligómeros (%)	Área de picos de oligómeros (%) / área de pico de 5-HMF (%)	Área de pico de 5-HMF (%)
Solución A: 5-HMF cristalino disuelto en DCM	131578	0	745935	2	3,15	3,29	95,9
Solución A: 5-HMF cristalino disuelto en DCM	131578	5	685895	3	0,53	0,54	97,7
Solución B: 5-HMF extraído de agua de proceso, utilizando DCM	356615	0	909629	10	6,52	7,60	85,8
Solución B: 5-HMF extraído de agua de proceso, utilizando DCM	356615	5	982261	8	2,47	2,74	90

5 Los resultados resumidos en la Tabla 1 muestran que la relación de oligómeros de HMF y HMF fue mucho menor en las soluciones en las que se mezcló TEMPO antes de la concentración en el evaporador rotatorio (columna 7). En general, se demostró que la cantidad de oligómeros en las soluciones, tratadas con TEMPO, después de la concentración fue mucho menor que en las soluciones no tratadas. Esto es consistente con la observación de que la cantidad de HMF en las soluciones tratadas con TEMPO fue mayor que en las soluciones no tratadas. TEMPO es un inhibidor efectivo de la formación de oligómeros durante el procesamiento físico del HMF por concentración en el evaporador rotatorio.

Ejemplo 3

La descomposición en furfural, con y sin TEMPO, en el evaporador rotatorio.

En la solución A, con y sin TEMPO, del Ejemplo 2, se determinó la concentración de furfural después de la concentración en el evaporador rotatorio descrito en el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	TEMPO (mM)	Concentración de furfural_FIN en DCM (mg/l)
Solución A: 5-HMF cristalino disuelto en DCM	0	653
Solución A: 5-HMF cristalino disuelto en DCM	5	383

Es evidente a partir de la Tabla 2 que la concentración en la solución A, tratada con TEMPO como estabilizador, es mucho

menor que en la solución concentrada sin TEMPO. TEMPO es un inhibidor efectivo de la descomposición del HMF en furfural durante el procesamiento físico del HMF por concentración en el evaporador rotatorio.

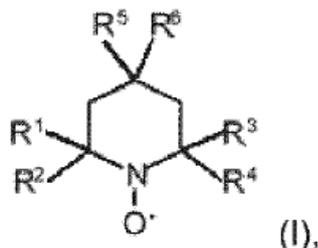
Los ejemplos demuestran el efecto estabilizador inesperado del radical de piperidina-N-oxilo TEMPO, incluso cuando se agrega en pequeñas cantidades.

5 Otras ventajas y realizaciones ventajosas se exponen en las reivindicaciones.

Todas las características de la invención pueden ser esenciales para la invención, individualmente o en cualquier combinación arbitraria entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método para estabilizar 5-hidroximetilfurfural (HMF), que comprende la adición de al menos un radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido de fórmula general I



5

donde

R¹, R², R³, y R⁴ cada uno representa independientemente alquilo C₁-C₆, y

R⁵ y R⁶ representan cada uno independientemente H, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o amino, en una cantidad efectiva.

10

2. El método según la reivindicación 1, en el que el HMF a estabilizar comprende una solución de HMF.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el HMF a estabilizar está presente en la solución en una concentración de 40 a 70% en peso, preferiblemente en una concentración de 50 a 60% en peso, en base al peso total de la solución.

15

4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido es 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (TEMPO).

5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el radical piperidina-N-oxilo estéricamente impedido de fórmula general I está unido a una estructura polimérica a través de R⁵ y/o R⁶.

6. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el HMF a estabilizar se combina con al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente en una relación molar de 800:1 a 1:800.

20

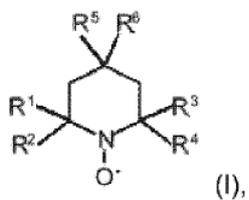
7. El método según la reivindicación 6, en el que se prefiere una relación molar de 500:1 a 100:1, y se prefiere particularmente una relación molar de 450:1 a 150:1.

8. El método según la reivindicación 6, en el que se prefiere una relación molar de 4:1 a 10:1, y se prefiere particularmente una relación molar de 4,5:1 a 6:1.

25

9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que además del al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente, se agrega al menos un compuesto estabilizador adicional al HMF para estabilizarlo.

10. Una mezcla preparada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene HMF, una cantidad efectiva de al menos un radical piperidina-N-oxilo impedido estéricamente de fórmula general I



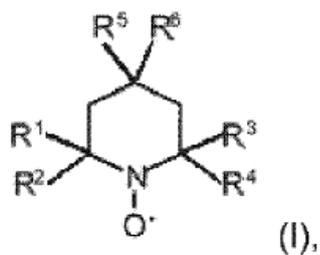
donde

R¹, R², R³, y R⁴ tienen los significados descritos más arriba, y

R⁵ y R⁶ representan cada uno independientemente H, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o amino.

5 y un disolvente aprótico, en el que el disolvente aprótico es diclorometano o triclorometano.

11. Uso de radicales piperidina-N-oxilo estéricamente impedidos de fórmula general I

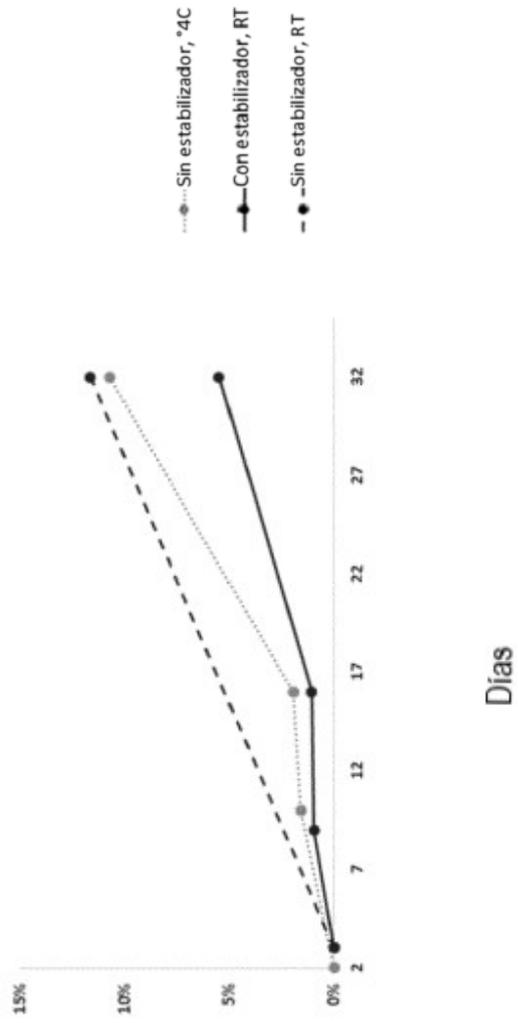


dónde

R¹, R², R³, y R⁴ cada uno representa independientemente alquilo C₁-C₆, y

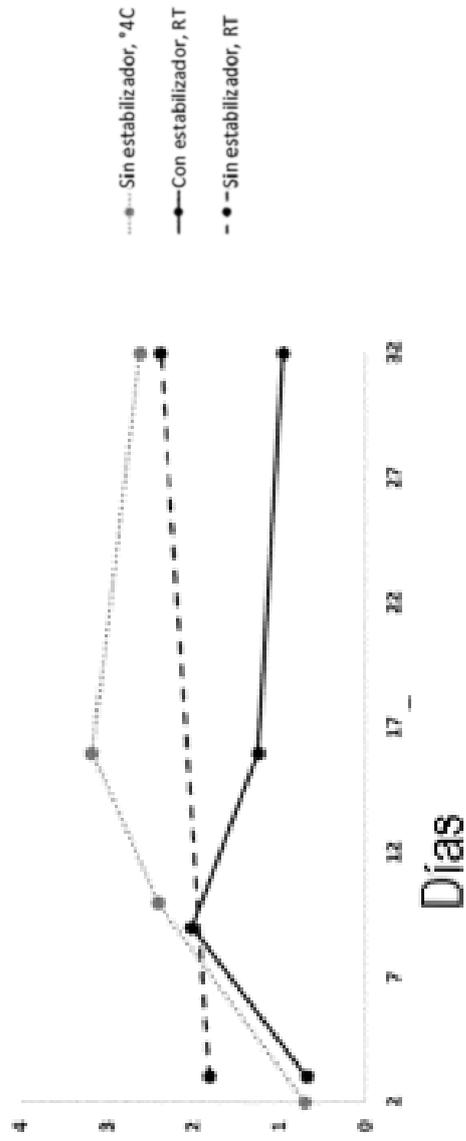
10 R⁵ y R⁶ representan cada uno independientemente H, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o amino,

como estabilizadores para HMF.



Disminución en HMF

Fig.1



Área de picos de olómeros (%) / área de pico de HMF (%)

Fig.2