



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 287**

51 Int. Cl.:

C07C 67/475 (2006.01)

C07C 69/593 (2006.01)

C07C 51/347 (2006.01)

C07C 57/13 (2006.01)

C07C 6/04 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07290062 .4**

96 Fecha de presentación : **15.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1810961**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.07.2007**

54

Título: **Procedimiento de co-producción de olefinas y de diésteres o de diácidos mediante homometátesis de cuerpos grasos insaturados en líquidos iónicos no acuosos.**

30

Prioridad: **24.01.2006 FR 06 00645**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

73

Titular/es: **INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
1 & 4 avenue de Bois-Preau
92852 Rueil Malmaison Cédex, FR**

72

Inventor/es: **Olivier-Bourbigou, Hélène;
Hillion, Gérard y
Vallee, Christophe**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 358 287 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 de co-producción de olefinas y de diésteres o de diácidos mediante homometátesis de cuerpos grasos insaturados en líquidos iónicos no acuosos

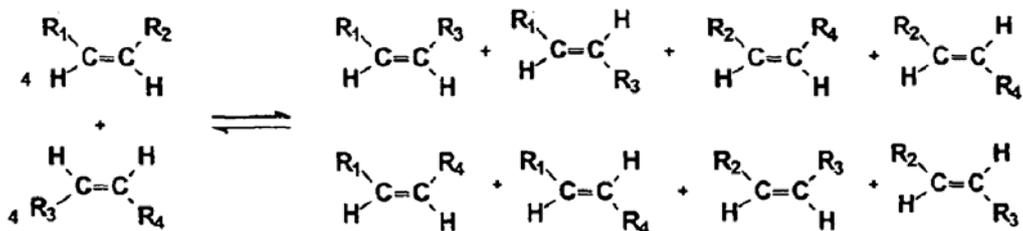
Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a la coproducción de olefinas y de diésteres o de diácidos mediante homometátesis de cuerpos grasos insaturados, en presencia de un catalizador y de al menos un líquido iónico no acuoso.

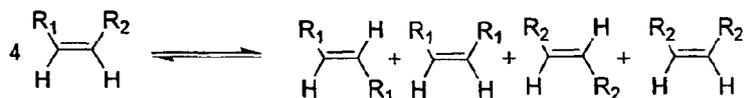
Antecedentes tecnológicos

- 10 La reacción de metátesis de las olefinas es una reacción bien conocida en química orgánica. Esta reacción, que se realiza en presencia de un sistema catalítico apropiado, consiste en el intercambio de grupos alquideno entre dos olefinas de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

1. Primer caso, llamado de "metátesis cruzada" o "*cross-metathesis*" (es decir de metátesis entre dos olefinas diferentes):



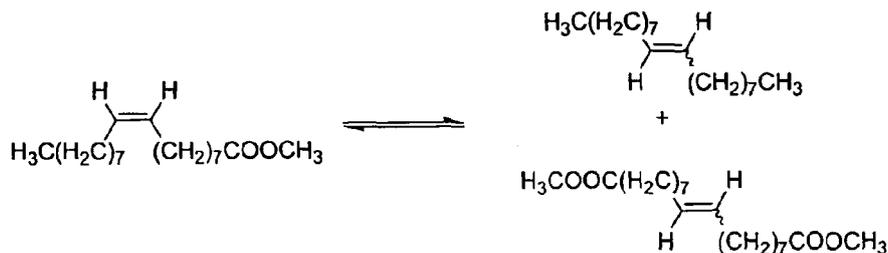
- 15 2. Segundo caso, llamado de "*self metathesis*" u "homometátesis" (es decir de metátesis de una molécula de olefina sobre una molécula de la misma olefina):



- 20 La reacción de metátesis de las olefinas es una reacción equilibrada. Esta reacción puede producirse en presencia de gran variedad de catalizadores, generalmente a base de metales de transición de los grupos IVA a VIII, entre los cuales tungsteno, molibdeno, renio y rutenio, en fase homogénea, o en fase heterogénea. Muchas revistas y obras científicas tratan de este aspecto. Se mencionarán por ejemplo:

- K. J. Ivin y J. C. Mol en "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", San Diego, Academic Press (1997);
- 25 • "Handbook of Metathesis" R.H. Grubbs (Ed) Wiley-VCH, Weinheim (2003);
- J.C. Mol "Industrial Applications of Olefin Metathesis" J. Mol. Catal. 213, 39 (2004);
- D. Séménil y P.H. Dixneuf, en "Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications" Y. Imamoglu y L. Bencze (Eds) Kluwer Academic Publishers, Países Bajos (2003) 1-21.

- 30 Si la olefina es un éster de ácido graso insaturado, representado por ejemplo por oleato de metilo, la reacción conduce a la obtención de una olefina y de un diéster insaturado. La reacción puede escribirse:



Esta reacción es potencialmente de gran interés, ya que permite prever la fabricación a partir de una materia prima esencialmente de origen vegetal o animal, por lo tanto renovable, de productos tales como un diéster insaturado u como una olefina de cadena larga. En el caso particular previsto, el diéster insaturado es el diéster metílico del ácido octadec-9-en-1,18-dioico, que posee potencialidades para la fabricación de ciertos polímeros (poliésteres, poliamidas), y la olefina de cadena larga es el octadec-9-eno, que puede dimerizarse e hidrogenarse para conducir a 10,11-dioctileicosano que posee propiedades interesantes como lubricante.

Esta reacción de homometátesis aplicada a ésteres de ácidos grasos ha sido descrita en numerosas publicaciones o revistas científicas. Como ejemplos, pueden mencionarse, entre las referencias más recientes:

- "Application of Olefin Metathesis in Oleochemistry: an Example of Green Chemistry" por J. C. Mol, *Green Chemistry*, 4, 5-13 (2002);
- "The Metathesis of Polyunsaturated Fatty Esters Using the Homogeneous W(O-2,6-C6H3X2)2Cl4/Me4Sn Catalytic Systems" por B.B. Marvey y col. *J. Mol. Catal.* 213, 151-157 (2004);
- "Technological and Economical Aspects of the Metathesis of Unsaturated Esters" por M. Sibeijn y col. *JAACS*, 71, 6 (1994);
- "Polymer and Surfactants on the Basis of Renewable Resources" por S. Warwel y col. *Chemosphere* 43, 39-48 (2001);
- "Catalysis Metathesis of Unsaturated Fatty Acid Esters and Oils" por J.C. Mol, *Topics in Catalysis*, 27, 1, (2004).

Se han descrito diferentes tipos de catalizadores para realizar dicha transformación. Los primeros sistemas son homogéneos, a base de tungsteno y de tetraalquilestaños, por ejemplo WCl₆/SnMe₄. Además los sistemas son heterogéneos a base de renio activado por tetraalquilestaños. Sin embargo, estos sistemas tienen el inconveniente de emplear co-catalizadores, en general a base de estaño que pueden contaminar los productos de la reacción. Más recientemente, se han descrito los sistemas homogéneos "bien definidos", que no utilizan co-catalizador, y a base de metal-carbenos (M=C), siendo el metal tungsteno o molibdeno. Sin embargo, la principal dificultad encontrada con el conjunto de estos sistemas sigue siendo su escasa compatibilidad con los grupos funcionales tales como los ácidos o los ésteres tales como los presentes en los aceites vegetales. Esto conlleva en general una reducida actividad y una rápida desactivación de estos sistemas catalíticos.

Los complejos a base de rutenio se muestran rápidamente muy interesantes debido a su tolerancia frente a una amplia gama de grupos funcionales. Esta propiedad, acoplada a una actividad a menudo elevada, explica su desarrollo importante en el campo de la síntesis de los polímeros y para la síntesis orgánica.

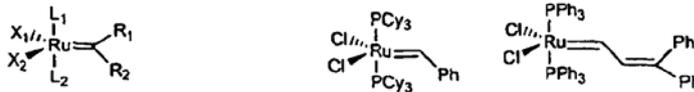
Su utilización para catalizar la metátesis de los aceites vegetales ha sido mucho menos estudiada. Sin embargo, pueden encontrarse las siguientes referencias:

- La solicitud internacional WO-A-96/04289 (R. Grubbs et al.), que describe la homometátesis del oleato de metilo y del ácido oleico con complejos de tipo 1 (figura 1 a continuación). La reacción conduce a una mezcla en equilibrio que comprende una olefina y un diéster o un diácido insaturados.
- La solicitud internacional WO-A-99/51344 (W. Herrmann et al.), la patente US 6 635 768 (Herrmann et al.) y la solicitud de patente US 2004/0095792A1 (Herrmann et al.), que describen la utilización de complejos análogos de tipo 2 (figura 1 a continuación) para catalizar la homometátesis de oleato de metilo y la metátesis de oleato de metilo con octeno-1. Estos últimos complejos pueden ser más activos pero también muestran una actividad isomerizante del doble enlace.

- La solicitud internacional WO-A-02/076920 (Newman et al.), que describe el empleo de complejos de rutenio de tipo 3 (figura 1 a continuación) en medio homogéneo o soportado sobre polímeros, por ejemplo de tipo poliestireno. La particularidad de estos complejos con respecto a los anteriores es que portan un ligando quelado. Parece claramente que la inmovilización del complejo sobre un soporte sólido reduce considerablemente la actividad del sistema.

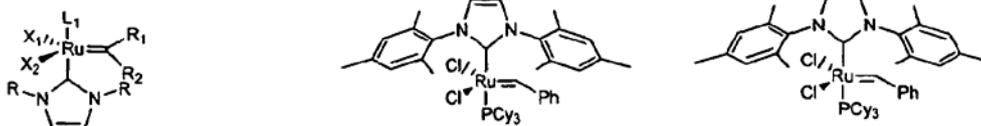
5

Complejos de tipo 1: L1 y L2 son fosfinas



ejemplos de complejos de tipo 2

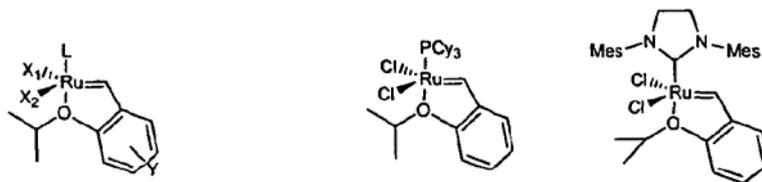
Complejos de tipo 2: L1 o L2 es un carbeno heterocíclico



10

ejemplos de complejos de tipo 2

Complejos de tipo 3



ejemplos de complejos de tipo 3

15

Figura 1

De este modo, una de las principales dificultades de estos sistemas a base de rutenio es su muy reducido periodo de vida. Su empleo en fase homogénea da los complejos más activos, pero plantea el problema de la separación de los productos de la reacción y de su reciclaje.

20

Un enfoque interesante consiste en inmovilizar el catalizador en una fase líquida (disolvente), de la cual pueden separarse fácilmente los productos, mediante destilación o mediante decantación si los productos son poco miscibles con el disolvente.

25

Los líquidos iónicos no acuosos de fórmula general Q^+A^- han demostrado ser disolventes particularmente interesantes para esta aplicación. Presentan una tensión de vapor muy reducida (no destilan) y propiedades físico-químicas modulables en función del anión y del catión que los componen (véase por ejemplo H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, J. Mol. Catal. A, Chem. 2002, vol. 182, p. 419).

30

La inmovilización de los catalizadores a base de rutenio en los líquidos iónicos se ha descrito, pero existe poca bibliografía en este campo. Puede mencionarse por ejemplo la patente EP-B-1 035 093. Sin embargo, las aplicaciones descritas solamente se refieren a casos de metátesis mediante cierre o apertura de anillo (RCM o ROMP).

35

Por otro lado, uno de los principales problemas de esta reacción de homometátesis se basa en los rendimientos de conversión. Siendo esta reacción una reacción equilibrada, el rendimiento máximo en productos obtenidos es del 50%. Por lo tanto, se busca particularmente una solución que permitiera aumentar la conversión desplazando el equilibrio.

La homometátesis de los cuerpos grasos insaturados no se ha descrito en los líquidos iónicos. Como las variaciones de entalpía asociadas a este tipo de reacción son muy reducidas, el resultado en el equilibrio termodinámico está próximo a una distribución estadística de los grupos alquílenos. De este modo, para la homometátesis de oleato de metilo, la composición de la mezcla en equilibrio está próxima al 50% de productos de partida, al 25% de la olefina de cadena larga de C18 y al 25% de diéster. Con

vistas a una aplicación industrial, es necesario, por lo tanto, reciclar el reactivo no convertido después de la separación de los productos de la reacción.

El desarrollo de un procedimiento de homometátesis de los cuerpos grasos insaturados económicamente viable implica, por lo tanto:

- 5
- desarrollar un catalizador estable y poco isomerizante del doble enlace;
 - un procedimiento en el que la olefina de cadena larga co-producida durante la reacción se extraiga selectivamente del medio de reacción, esto para permitir el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la formación de la olefina de cadena larga y del diéster o del diácido;
 - un procedimiento en el que el catalizador es reciclable y reutilizable.

10 Objeto de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento que implica la homometátesis de cuerpos grasos insaturados, en presencia de un catalizador que comprende, por ejemplo, al menos un compuesto de rutenio y en presencia de al menos un líquido iónico no acuoso.

- 15
- La invención tiene, más particularmente, por objeto un procedimiento de homometátesis de cuerpos grasos seleccionados entre ésteres de monoalcoholes, aceites de girasol oleicos y aceites de colza oleicos y mezclas de ácidos correspondientes.

En este nuevo procedimiento, el catalizador (por ejemplo a base de complejo de rutenio) se inmoviliza y se estabiliza en el líquido iónico no acuoso, en el que las olefinas producidas son muy poco miscibles. Éstas se extraen, por lo tanto, durante la reacción y en cuanto se forman, en una segunda fase.

- 20
- En este nuevo procedimiento, los productos de la reacción pueden separarse fácilmente del líquido iónico que contiene el catalizador mediante destilación debido a la no volatilidad del líquido iónico, o mediante decantación debido a la reducida solubilidad de las olefinas formadas en el líquido iónico. El catalizador permanece inmovilizado y estabilizado en el líquido iónico. Este último, que contiene el catalizador, puede ser reciclado y reutilizado.

- 25
- Este procedimiento se utiliza para obtener composiciones particulares de productos, que se separarán en varias fracciones distintas que tienen cada una un uso diferente.

Descripción detallada de la invención

Carga

- 30
- El procedimiento de metátesis de la invención se dirige a cualquier cuerpo graso que comprende al menos un monoácido carboxílico o un monoéster que posee de 12 a 22 átomos de carbono y que comprende al menos una insaturación etilénica.

La obtención de ácidos grasos, que es bien conocida por el especialista en la técnica, se realiza generalmente mediante hidrólisis en medio ácido en aceites o grasas.

- 35
- Los ésteres de ácidos grasos pueden obtenerse mediante esterificación de los ácidos grasos o mediante transesterificación directa de los aceites (o triglicéridos) con un compuesto alifático saturado monohidroxilado, como por ejemplo metanol, etanol, propanol o más generalmente cualquier monoalcohol que contenga de 1 a 8 átomos de carbono.

- 40
- Los ácidos grasos son los componentes mayoritarios de los aceites de orígenes vegetal o animal. Estos se obtienen raramente puros en estado natural y siempre están constituidos por mezclas de varios ácidos grasos.

Los principales ácidos grasos monoinsaturados que se encuentran de forma natural en los aceites son a menudo portadores de la insaturación en forma cis y en posición $\Delta 9$ [posición de la insaturación contada a partir del grupo carboxílico].

- 45
- En esta familia, se encuentran por ejemplo: ácido lauroleico (ácido dodecen-9c oico), ácido miristoleico (ácido tetradecen-9c oico), ácido palmitoleico (ácido hexadecen-9c oico), ácido oleico (ácido octadecen-9c oico), ácido gadoleico (ácido eicosen-9c oico), ácido cetoleico (ácido docosen-9c oico).

- 50
- También encontramos, en estado natural, isómeros de posición de la insaturación del ácido oleico como el ácido cis-vaccénico (ácido octadecen-11c oico) así como el ácido petroselinico (ácido octadecen 6c oico), otros ácidos grasos en los que la insaturación esté en (n-9), [posición de la insaturación contada a partir del grupo metilo terminal de la cadena grasa], como por ejemplo, el ácido hipogeico (ácido hexadecen-7c oico), ácido gondoico (ácido eicosen-11c oico), ácido erúxico (ácido

docosen-13c oico), ácido nervónico (ácido tetracosen-15c oico).

La mayor parte de estos ácidos son compuestos secundarios de algunos aceites o están presentes en contenidos más elevados en las semillas de plantas cuyo cultivo sigue siendo confidencial o muy limitado.

5 También encontramos en estado natural isómeros trans de ácidos grasos monoinsaturados. Puede mencionarse el ácido vaccénico (ácido octadecen-11t oico).

10 La hidrogenación parcial de cuerpos grasos poliinsaturados está acompañada siempre por isomerizaciones cis-trans. Estas isomerizaciones pueden afectar también a todas las monoolefinas presentes. Pueden mencionarse en particular el ácido elaídico (9t) y brasídico (13t) que son respectivamente los isómeros trans del ácido oleico y del ácido erúcido.

15 No existe en estado natural ningún ácido monoinsaturado con doble enlace terminal. Sin embargo, el ácido undecilénico (ácido undecen-10 oico), que resulta del craqueo del ácido ricinoleico, que es un producto industrial que entra en la síntesis de nylon-11 (Rilsan®) puede ser un intermedio interesante en homometátesis, ya que es de gran pureza, y susceptible de dar en su mayoría, en la forma de éster metílico, un diéster monoinsaturado de C20 y etileno.

También pueden mencionarse los ácidos grasos con funciones secundarias oxigenadas, con principalmente funciones alcohol, de las cuales la principal es el ácido ricinoleico (ácido hidroxil-12L octadecen-9c oico), constituyente principal del aceite de ricino.

20 Después de la homometátesis, en este caso, ya no hay más monoolefinas fabricadas sino un diol olefínico de C18 con el diéster monoinsaturado de C20.

Como no existen en la naturaleza cuerpos grasos de origen vegetal o animal cuyas cadenas grasas estarían constituidas exclusivamente por cadenas oleicas, la obtención de un éster del ácido oleico puro necesita, por lo tanto, recurrir a una operación de separación y de purificación que se sirva generalmente de la destilación o de la cristalización en condiciones difíciles y, por lo tanto, costosas.

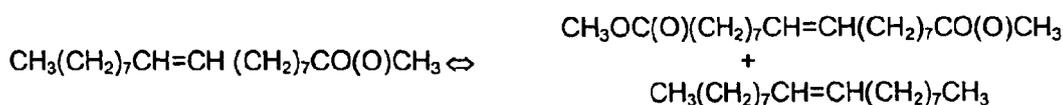
25 Existen hoy en día aceites llamados "oleicos" obtenidos de variedades de girasol y de colza. Los contenidos de ácido oleico superan a menudo el 80%. Por el contrario, el contenido de ácido linoleico (ácido octadecadien-9c,12c oico) puede alcanzar del 10 al 12% y afectar negativamente a la calidad de los productos que resultan de la reacción de homometátesis fabricando un número importante de isómeros de diácidos y de compuestos mono- y poliolefínicos.

30 Otra variante que permite obtener materias primas enriquecidas en ácidos grasos monoinsaturados de tipo oleico es la hidrogenación selectiva de mezclas de ácidos grasos que contienen ácidos poliinsaturados de C18. En este caso, el producto obtenido está compuesto por isómeros trans y por isómeros de posición del doble enlace. Para una cadena grasa dienica, caso del ácido linoleico (ácido octadecadien-9c,12c oico), se obtiene, después de una etapa de hidrogenación controlada, una mezcla de isómeros cis y trans y de isómeros de posiciones (Δ9, 10, 11 y 12).

35 La hidrogenación selectiva de algunos cuerpos grasos podría permitir, por lo tanto, enriquecer el contenido de cadenas grasas oleicas de algunas mezclas de ácidos grasos y ampliar de este modo la gama de las materias primas susceptibles de ser utilizadas en homometátesis.

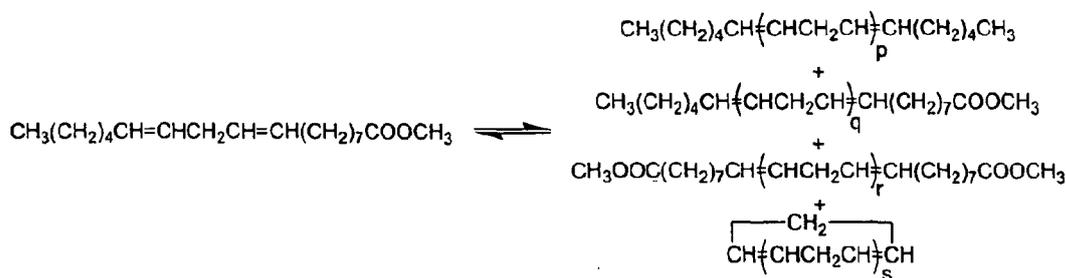
40 Por ejemplo, la hidrogenación selectiva de aceites de girasol oleico o de colza no oleico, cuya distribución en ácidos grasos es la siguiente: ácido palmítico (5%), esteárico (2%), oleico (59%), linoleico (21%), linolénico (9%) y ácidos grasos superiores de C20 y C22 (3%), permitiría alcanzar una composición de cadenas grasas monoinsaturadas próxima al 90%, siendo el resto principalmente cadenas saturadas. En este caso, a partir de esta materia prima modificada químicamente, la reacción de homometátesis conduciría principalmente a la formación de dos productos, octadec-9-eno y diéster (éster metílico del ácido octadec-9-en-1,18 dioico).

45 La materia prima más adaptada al procedimiento de la invención deberá ser, por lo tanto, particularmente rica en ácido oleico o en sus isómeros, cadenas grasas portadoras de una sola insaturación, para obtener mayoritariamente una mezcla rica en diéster del ácido octadec-9-en-1,18 dioico y en octadec-9-eno.



50

Si la olefina es un éster de ácido graso di-insaturado, tal como un éster metílico del ácido linoleico, la reacción de metátesis conduciría a mono- o poli-olefinas, mono-ésteres mono- o poli-insaturados y diésteres mono- o poli-insaturados. La reacción puede escribirse:



5 Podrían aplicarse las mismas reacciones a todas las cadenas insaturadas de ácidos grasos conocidas, por ejemplo las cadenas de ácido tri-insaturadas de tipo linolénico. El número de productos potencialmente posibles será tanto mayor cuanto más elevado sea el número de insaturaciones portadas por la cadena.

10 Si se aplica esta reacción de metátesis, ya no a una única cadena de ácido graso, por ejemplo oleico o linoleico como anteriormente, sino a una mezcla de estas cadenas de ácidos grasos, como es el caso en la realidad cuando se trata con productos de origen vegetal o animal, se obtendrá una mezcla de los productos obtenidos de la homometátesis de cada una de las cadenas grasas y de la metátesis cruzada de las cadenas grasas entre sí.

15 En todos los casos, los ésteres o ácidos grasos saturados presentes en las mezclas de cadenas grasas obtenidas de aceites de girasol oleico y de colza oleico no son reactivos en la reacción de metátesis y se encuentran al final de la operación.

La naturaleza de los productos obtenidos, así como su cantidad dependerán, por lo tanto, de la composición de ácidos grasos (naturaleza y abundancia) de la materia prima grasa utilizada.

20 Ejemplos de productos fabricados en homometátesis sobre la base de ésteres metílicos de aceite de girasol oleico.

La composición del éster metílico del aceite de girasol oleico es la siguiente:

- palmitato de metilo: C16:0 = 3% en masa
- estearato de metilo: C18:0 = 4% en masa
- oleato de metilo: C18:1 = 83% en masa
- linoleato de metilo: C18:2 = 10% en masa

Los productos formados en la 1ª reacción pueden clasificarse en cuatro familias distintas:

- monoolefinas,
- poliolefinas,
- monoésteres y diésteres insaturados y
- ésteres saturados.

35 El octadec-9-eno, dodec-6-eno, pentadec-6-9-dieno, octadec-6,9-dieno y octadec-6,9,12-trieno son las primeras moléculas de olefinas formadas. Éstas pueden reaccionar a su vez sobre sí mismas y sobre el éster metílico mono- y di-insaturado que no haya reaccionado para dar otras moléculas olefínicas como por ejemplo tetracos-6,9,12,15,18-pentaeno, uneicos-6,9,12,15-tetraeno, uneicos-9,12,15 trieno, etc.

40 El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede comprender una etapa de separación de las olefinas mediante evaporación. En efecto, pueden separarse fácilmente mediante destilación las monoolefinas y las poliolefinas, como por ejemplo dodec-6-eno, octadec-9-eno, pentadec-6,9-dieno, octadec-6,9-dieno y octadec-6,9,12,trienu, del medio de reacción. Siendo la temperatura de ebullición de las olefinas de C18 inferior a 34°C con respecto a la de los ésteres metílicos del ácido oleico que no hayan reaccionado o a la de los diésteres de C18 fabricados.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, puede someterse a continuación a la mezcla de olefinas aislada anteriormente a una destilación selectiva que permite separar dodec-6-eno, octadec-9-eno, pentadec-6,9-dieno, octadec-6,9-dieno y octadec-6,9,12-trieno.

5 Las olefinas que poseen más de 18 átomos de carbono no podrán separarse mediante esta técnica, dado su punto de ebullición demasiado próximo al de los ésteres oleicos, de los ácidos grasos saturados y de los diésteres fabricados.

10 Después de la evaporación de la fracción olefínica (mono- y diolefinas), el resto del medio de reacción puede hacerse reaccionar de nuevo para convertir a los ésteres oleicos o linoleicos susceptibles de reaccionar en homometátesis. Recordemos que las estructuras saturadas de ésteres de ácido graso no resultan afectadas por la reacción de metátesis.

Líquido iónico

15 El disolvente iónico no acuoso se selecciona entre el grupo formado por las sales líquidas que tienen por fórmula general Q^+A^- en la que Q^+ representa un amonio cuaternario, un fosfonio cuaternario, un guanidinio cuaternario y/o un sulfonio cuaternario y A^- representa cualquier anión susceptible de formar una sal líquida a baja temperatura, es decir por debajo de 90°C y ventajosamente de, cómo máximo, 85°C, y preferiblemente por debajo de 50°C.

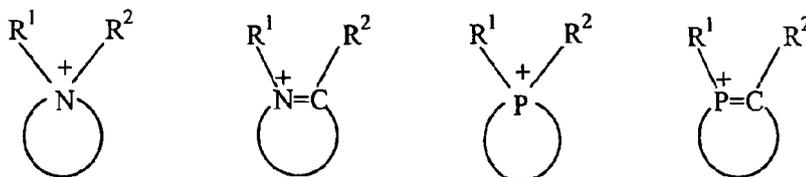
20 Los aniones A^- se seleccionan preferiblemente entre aniones halogenuros, nitrato, sulfato, alquilsulfatos, fosfato, alquilfosfatos, acetato, halogenoacetatos, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, trifluoro-tris-(pentafluoroetil)fosfato, hexafluoroantimonato, fluorosulfonato, alquilsulfonatos (por ejemplo metilsulfonato), perfluoroalquilsulfonatos (por ejemplo trifluorometilsulfonato), bis(perfluoroalquilsulfonil)amiduros (por ejemplo amiduro de bis trifluorometilsulfonilo de fórmula $N(CF_3SO_2)_2^-$), metiluro de tris-trifluorometilsulfonilo de fórmula $C(CF_3SO_2)_3^-$, metiluro de bis-trifluorometilsulfonilo de fórmula $HC(CF_3SO_2)_3^-$, arenosulfonatos, eventualmente sustituidos por grupos halógenos o halogenoalquilos, el anión tetrafenilborato y aniones tetrafenilboratos cuyos núcleos aromáticos están sustituidos, tetra-(trifluoroacetoxi)-borato, bis-(oxalato)-borato, dicianamida, triclanometiluro, así como el anión tetracloroaluminato, o los aniones clorozincatos.

30 En las fórmulas a continuación, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan hidrógeno (a excepción del catión NH_4^+ para $NR^1R^2R^3R^{4+}$), preferiblemente un único sustituyente que representa hidrógeno, o radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo grupos alquilo, saturados o insaturados, cicloalquilos o aromáticos, arilos o aralquilos, eventualmente sustituidos, que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono.

35 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 también pueden representar radicales hidrocarbilo que portan una o más funciones seleccionadas entre las funciones $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R''$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ en las que R , R' y R'' , iguales o diferentes, representan cada uno hidrógeno o radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono.

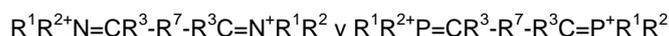
40 Los cationes Q^+ amonio y/o fosfonio cuaternarios responden preferentemente a una de las fórmulas generales $NR^1R^2R^3R^{4+}$ y $PR^1R^2R^3R^{4+}$, o a una de las fórmulas generales $R^1R^2N=CR^3R^{4+}$ y $R^1R^2P=CR^3R^{4+}$ en las que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , iguales o diferentes, se definen como anteriormente.

Los cationes amonio y/o fosfonio cuaternarios también pueden ser derivados de heterociclos nitrogenados y/o fosforados que comprenden 1, 2 ó 3 átomos de nitrógeno y/o de fósforo, de fórmulas generales:



45 en las que los ciclos están constituidos por de 4 a 10 átomos, preferiblemente de 5 a 6 átomos, y R^1 y R^2 , iguales o diferentes, se definen como anteriormente.

El catión amonio o fosfonio cuaternario puede responder además a una de las fórmulas generales:



en las que R^1 , R^2 y R^3 , iguales o diferentes, se definen como anteriormente, y R^7 representa un radical alquileo o fenileno.

5 Entre los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , se mencionarán los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo primario, butilo secundario, butilo terciario, amilo, fenilo o bencilo; R^7 podrá ser un grupo metileno, etileno, propileno o fenileno.

10 Preferiblemente, el catión amonio y/o fosfonio cuaternario Q^+ se selecciona entre el grupo formado por N-butilpiridinio, N-etilpiridinio, piridinio, etil-3-metil-1-imidazolio, butil-3-metil-1-imidazolio, hexil-3-metil-1-imidazolio, butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, el catión (hidroxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, el catión (carboxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, dietilpirazolio, N-butil-N-metilpirrolidinio, N-butil-N-metilmorfolinio, trimetilfenilamonio, tetrabutilfosfonio y tributil-tetradecilfosfonio.

Los cationes sulfonio cuaternario y guanidinio cuaternario responden preferentemente a una de las fórmulas generales:



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , iguales o diferentes, se definen como anteriormente.

15 Como ejemplos de sales utilizables de acuerdo con la invención, pueden mencionarse bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de butil-3-metil-1-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)-amiduro de N-butil-N-metilpirrolidinio, tetrafluoroborato de butil-3-metil-1-imidazolio, tetrafluoroborato de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, tetrafluoroborato de etil-3-metil-1-imidazolio, hexafluoroantimonato de butil-3-metil-1-imidazolio, trifluoroacetato de butil-3-metil-1-imidazolio, triflato de etil-3-metil-1-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de (hidroxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de (carboxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio y bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-butil-N-metilmorfolinio. Estas sales pueden utilizarse en solitario o en mezcla.

Catalizadores

25 Los catalizadores utilizados en el procedimiento de la invención para realizar la reacción de metátesis de los cuerpos grasos insaturados con etileno en exceso pueden consistir en cualquier catalizador conocido de metátesis y en particular catalizadores que comprenden al menos un compuesto de rutenio.

30 Los catalizadores de rutenio se seleccionan preferiblemente entre los catalizadores cargados o no cargados de fórmula general:



en la que:

- a, b, c, d son números enteros con a y b iguales a 0, 1 ó 2; c y d iguales a 0, 1, 2, 3 ó 4;
- 35 • X_1 y X_2 , iguales o diferentes, representan cada uno un ligando mono- o multi-quelante, cargado o sin cargar; como ejemplos, podrán mencionarse halogenuros, sulfato, carbonato, carboxilatos, alcoholatos, fenatos, amiduros, tosillato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis-triflilamiduro, tetrafenilborato y sus derivados. X_1 o X_2 pueden unirse a L_1 o L_2 o al "carbeno C" para formar un ligando bidentado (o quelado) sobre el rutenio; y
- 40 • L_1 y L_2 , iguales o diferentes, son ligandos donadores de electrones tales como: fosfina, fosfita, fosfonita, fosfinita, arsina, estilbina, una olefina o un aromático, un compuesto carbonilado, un éter, un alcohol, una amina, una piridina o derivado, una imina, un tioéter, o un carbeno heterocíclico que responde, por ejemplo, a una de las fórmulas generales de la figura 2, en las que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , iguales o diferentes, representan cada uno hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, alifático, saturado o insaturado, o aromático, que comprende de 1 a 12 átomos
- 45 de carbono.

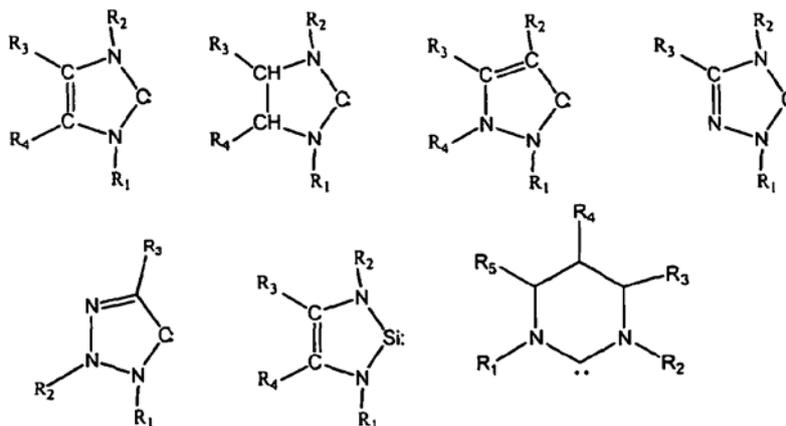


Figura 2

- 5 L₁ o L₂ pueden unirse al "carbeno C" para formar un ligando bidentado o quelado, como se indica en la fórmula (figura 3) en la que Z representa un bi-radical hidrocarbonado, alifático, cíclico o no, saturado o insaturado, o aromático, que comprende de 1 a 12 átomos de carbono; Y es un heteroelemento tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

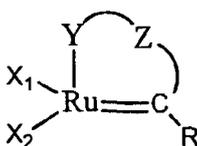
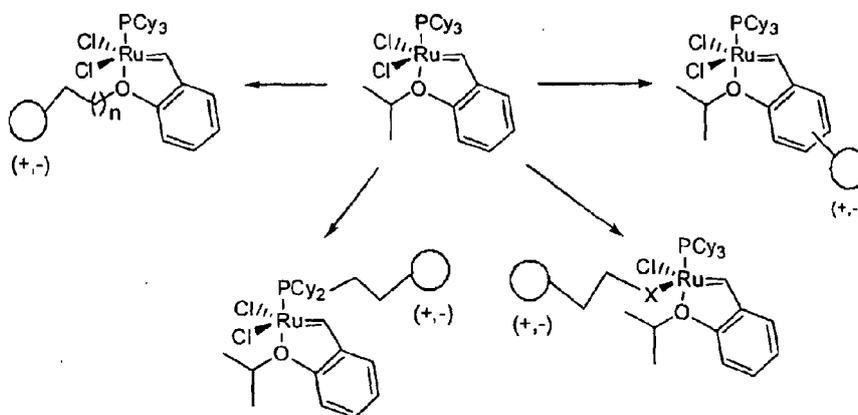


Figura 3

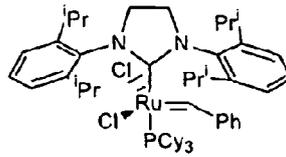
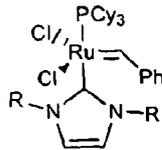
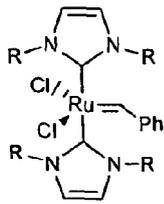
- 10 El "carbeno C" podrá representarse mediante la fórmula general: C(R₁)(R₂) para la cual R₁ y R₂ son iguales o diferentes tales como hidrógeno o cualquier grupo hidrocarbonilo, saturado o insaturado, cíclico, ramificado o lineal, o aromático. Como ejemplos, podrán mencionarse los complejos de rutenio alquilidenos, o cumulenos, tales como vinilidenos Ru=C=CHR o alenilidenos Ru=C=C=CR₁R₂ o indenilidenos.

- 15 Un grupo funcional que permite mejorar la retención del complejo de rutenio en el líquido iónico puede injertarse en al menos uno de los ligandos X₁, X₂, L₁, L₂, o en el carbeno C. Este grupo funcional puede estar cargado o no cargado, tal como preferiblemente un éster, un éter, un tiol, un ácido, un alcohol, una amina, un heterociclo nitrogenado, un sulfonato, un carboxilato, un amonio cuaternario, un guanidinio, un fosfonio cuaternario, un piridinio, un imidazolio, un morfolinio o un sulfonio.

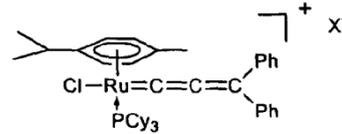
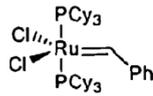
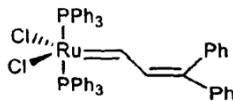
Ejemplos de complejos funcionalizados: posibles posiciones de la función



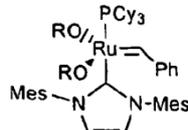
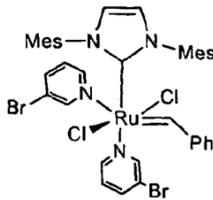
Entre estos derivados de rutenio, podrán mencionarse los siguientes ejemplos:



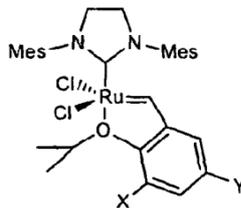
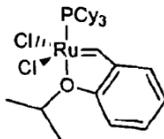
R = alquilo o arilo



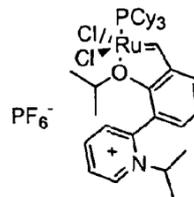
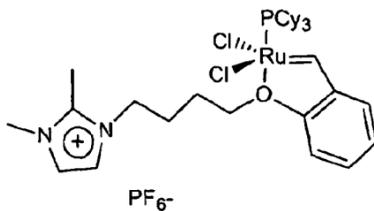
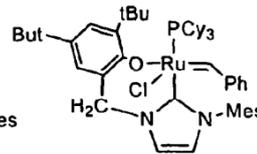
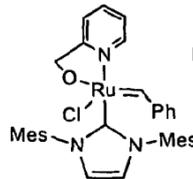
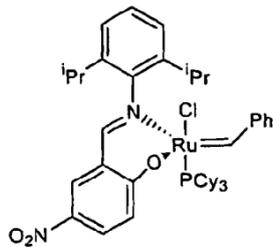
X = OTf, NTf₂, BF₄, PF₆, BPh₄
con Tf = CF₃SO₂

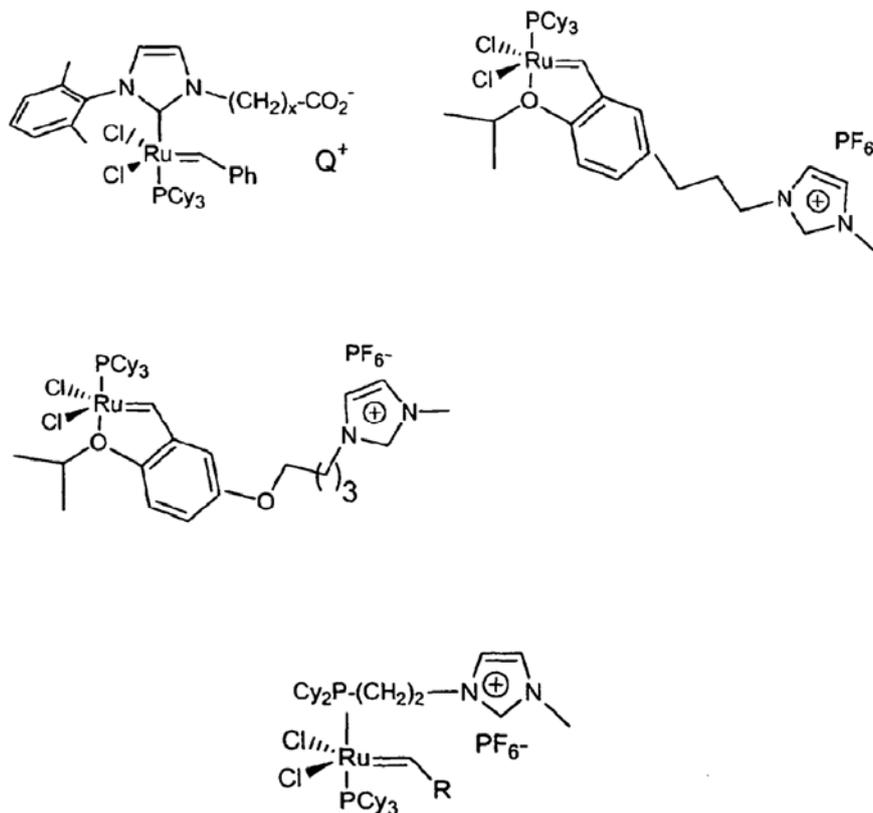


Mes: mesitilo ; R = C(CF₃)₃, C(CF₃)₂CH₃



Y = H et X = Ph, OMe, maftilo
X = H et Y = NO₂, H





En estas fórmulas Cy representa el radical ciclohexilo e iPr el radical isopropilo, Q^+ representa un catión orgánico (por ejemplo amonio, piridinio, imidazolio o fosfonio) o inorgánico (por ejemplo Na^+ , Li^+ o K^+).

5 Implementación

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la reacción de homometátesis de los cuerpos grasos de partida (por ejemplo un éster de monoalcohol del aceite de girasol oleico o del aceite de colza oleico) puede realizarse en ausencia o en presencia de un co-disolvente orgánico. En el caso en el que se utiliza un disolvente o una mezcla de disolventes, su papel puede ser mejorar la solubilización de los reactivos y del catalizador en el líquido iónico. También puede servir para optimizar la extracción de los productos en una segunda fase.

Entre los disolventes previsibles para la invención, pueden mencionarse, por ejemplo, cloroalcanos, tales como diclorometano, cloroformo o dicloro- o tricloroetano, disolventes aromáticos tales como tolueno, xilenos, o clorobenceno, o alifáticos tales como heptano o ciclohexano.

Las reacciones de homometátesis de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden realizarse en sistema cerrado (*batch*), en sistema semi-abierto o de forma continua con una o más fases de reacción. También puede preverse realizar la reacción utilizando una destilación reactiva.

Una vigorosa agitación debe asegurar un buen contacto entre los reactivos y la mezcla catalítica. La temperatura de reacción puede ser de $0^{\circ}C$ a $+150^{\circ}C$, preferiblemente de $20^{\circ}C$ a $120^{\circ}C$.

Se puede operar por encima o por debajo de la temperatura de fusión del medio, no siendo el estado sólido dispersado una limitación para el correcto desarrollo de la reacción.

La presión puede variar, por ejemplo, entre la presión atmosférica y 50 MPa.

Los productos de la reacción pueden separarse mediante decantación.

También es posible separar los productos mediante destilación, teniendo en cuenta la no volatilidad del líquido iónico y su buena estabilidad térmica.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1: Homometátesis bifásica de oleato de metilo en un líquido iónico.

5 En un recipiente de vidrio, se introducen 30 mg (0,036 mmoles o 0,004 eq.) de un complejo de rutenio benciliden bis (triciclohexilfosfina) diclororrutenio, 3 ml (8,84 mmoles o 1 eq.) de oleato de metilo, 1 ml de líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)-amiduro de 1-butil-1-metilpirrolidinio de fórmula [BMPyrr][NTf₂] así como 2 ml de heptano y 0,1 ml de dodecano (patrón interno para la cromatografía). La mezcla es bifásica.

10 El medio se agita y se calienta a 55°C. Al cabo de un tiempo de reacción de 2 horas y decantación de la mezcla, se extrae una alícuota de la fase líquida superior para analizarla. Los análisis de cromatografía en fase gaseosa indican que la reacción de metátesis se ha desarrollado de forma satisfactoria, siendo los productos de la reacción 9-octadeceno y dimetiloctadecen-1,18-dioato.

La conversión del oleato de metilo es del 46% en peso.

Ejemplo 2: Ensayos de reciclaje

15 En un recipiente de vidrio, se introducen 50 mg (0,059 mmoles, o 0,01 eq.) de un complejo de rutenio 1,3-Bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden dicloro(benciliden)(triciclohexilfosfina) rutenio, 1,5 ml de oleato de metilo (4,42 mmoles o 1 eq.), 1 ml de líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)-amiduro de 1-butil-1-metilpirrolidinio de fórmula [BMPyrr][NTf₂] así como 2 ml de heptano y 0,1 ml de dodecano (patrón interno para la cromatografía). La mezcla es bifásica.

20 El medio se agita a temperatura ambiente. Al cabo de un tiempo de reacción de 2 horas, se deja decantar a la mezcla. La fase superior se extrae y la solución de líquido iónico restante se lava con 2 ml de heptano. Una alícuota del líquido orgánico se analiza mediante cromatografía en fase gaseosa (entrada 1).

25 A la fase de líquido iónico, se le añaden 1,5 ml de oleato de metilo (4,42 mmoles o 1 eq.), 2 ml de heptano y 0,1 ml de dodecano después de cada reciclaje, lo que permite que la reacción se inicie de nuevo a temperatura ambiente. Los análisis de cromatografía en fase gaseosa indican que la reacción de metátesis se ha desarrollado de forma satisfactoria, siendo los productos de la reacción principalmente 9-octadeceno y dimetiloctadecen-1,18-dioato.

El reciclaje de la fase iónica se realizó 3 veces sucesivamente sin adición intermedia de catalizador de rutenio, ni de líquido iónico.

La conversión del oleato de metilo en 9-octadeceno y en dimetiloctadecen-1,18-dioato se da en la tabla 1.

Entrada	Reciclaje	Conversión (% en peso)
1		55
2	1º	54
3*	2º	50
4*	3º	50
*periodo de reacción de 15 horas.		

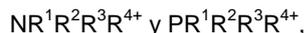
30

REIVINDICACIONES

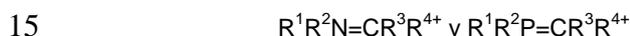
1. Procedimiento para producir a la vez una fracción olefínica y una composición de diésteres o de diácidos, caracterizado por que se somete a una reacción de homometátesis a al menos un cuerpo graso que comprende al menos un monoácido carboxílico que posee de 12 a 22 átomos de carbono y que
5 comprende al menos una insaturación etilénica o un monoéster de dicho monoácido, en presencia de un catalizador y en presencia de al menos un líquido iónico no acuoso.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el líquido iónico no acuoso se selecciona entre el grupo formado por las sales líquidas de fórmula general Q^+A^- en la que Q^+
10 representa un fosfonio cuaternario, un amonio cuaternario, un guanidinio cuaternario o un sulfonio cuaternario y A^- representa cualquier anión susceptible de formar una sal líquida por debajo de 90°C.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que los cationes Q^+ amonio o fosfonio cuaternarios, responden a una de las fórmulas generales:

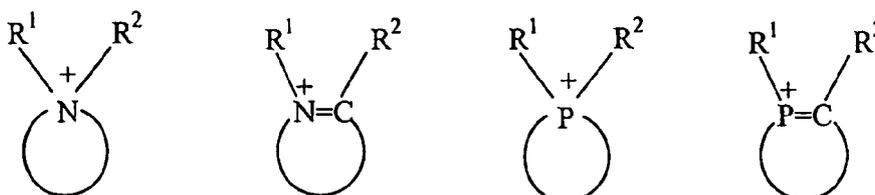


o a una de las fórmulas generales



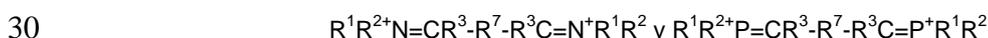
en las que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , iguales o diferentes, representan hidrógeno (a excepción del catión NH_4^+ para $NR^1R^2R^3R^{4+}$), radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono o radicales hidrocarbilo que
20 portan una o más funciones seleccionadas entre las funciones $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR'R''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R''$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ en las que R , R' y R'' , iguales o diferentes, representan cada uno hidrógeno o radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que los cationes amonio y/o fosfonio cuaternarios son derivados de heterociclos nitrogenados y/o fosforados que comprenden 1, 2 ó 3
átomos de nitrógeno y/o de fósforo, de fórmulas generales:



25 en las que los ciclos están constituidos por de 4 a 10 átomos, y R^1 y R^2 , iguales o diferentes, se definen como anteriormente.

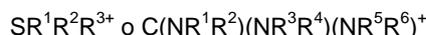
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el catión amonio o fosfonio cuaternario responde a una de las fórmulas generales:



en las que R^1 , R^2 y R^3 , iguales o diferentes, se definen como anteriormente, y R^7 representa un radical alquileo o fenileno.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el catión amonio y/o fosfonio cuaternario Q^+ se selecciona entre el grupo formado por N-butilpiridinio, N-etilpiridinio, piridinio, etil-3-metil-1-imidazolio, butil-3-metil-1-imidazolio, hexil-3-metil-1-imidazolio, butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, el catión (hidroxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, el catión (carboxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, dietilpirazololio, N-butil-N-metilpirrolidinio, N-butil-N-metilmorfolinio, trimetilfenilamonio, tetrabutilfosfonio y tributil-tetradecil-fosfonio.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que los cationes sulfonio cuaternario y guanidinio cuaternario responden a una de las fórmulas generales:



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , iguales o diferentes, se definen como R^1 , R^2 , R^3 y R^4 anteriormente.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que los aniones A^- se seleccionan entre los aniones halogenuros, nitrato, sulfato, alquilsulfatos, fosfato, alquilfosfatos, acetato, halógenoacetatos, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, trifluoro-

- 5 tris-(pentafluoroetil)fosfato, hexafluoroantimonato, fluorosulfonato, alquilsulfonatos, perfluoroalquilsulfonatos, bis(perfluoroalquilsulfonil)amiduros, metiluro de tris-trifluorometilsulfonilo de fórmula $C(CF_3SO_2)_3$, metiluro de bis-trifluorometilsulfonilo de fórmula $HC(CF_3SO_2)_3$, arenosulfonatos, arenosulfonatos sustituidos por grupos halógenos o halogenoalquilos, el anión tetrafenilborato y los aniones tetrafenilboratos cuyos núcleos aromáticos están sustituidos, tetra-(trifluoroacetoxi)-borato, bis-(oxalato)-borato, dicianamida, triclanometiluro, así como el anión tetracloroaluminato, o los aniones clorozincatos.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que el líquido iónico se selecciona entre bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de butil-3-metil-1-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-butyl-N-metilpirrolidinio, tetrafluoroborato de butil-3-metil-1-imidazolio, tetrafluoroborato de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, tetrafluoroborato de etil-3-metil-1-imidazolio, hexafluoroantimonato de butil-3-metil-1-imidazolio, trifluoroacetato de butil-3-metil-1-imidazolio, triflato de etil-3-metil-1-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de (hidroxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de (carboxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio y bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-butyl-N-metilmorfolinio.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicho cuerpo graso insaturado sometido a la reacción de homometátesis comprende al menos un éster formado entre un ácido monocarboxílico que posee de 12 a 22 átomos de carbono y que comprende al menos una insaturación etilénica y al menos un monoalcohol alifático que comprende de 1 a 8 átomos de carbono.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicho monoácido carboxílico se selecciona entre ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido cetoleico, ácido cis-vaccénico, ácido petroselinico, ácido hipogeico, ácido gondoico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido vaccénico, ácido elaídico, ácido brasídico, ácido undecilénico y ácido ricinoleico.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado por que se somete a la reacción de metátesis a un cuerpo graso insaturado seleccionado entre las mezclas de ésteres de monoalcohol de aceites de girasol oleicos y de aceites de colza oleicos, para producir a la vez una fracción olefínica y una composición de diésteres de monoalcohol de los que al menos una parte de las cadenas está constituida por cadenas insaturadas de C18.
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que el cuerpo graso insaturado está enriquecido en ácidos grasos monoinsaturados de tipo oleico mediante hidrogenación selectiva de ácidos grasos que contiene ácidos poliinsaturados de C18.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, caracterizado por que la composición en ácidos grasos del aceite de girasol oleico tiene la siguiente composición:
- oleato de metilo (C18:1): aproximadamente el 83 % en masa
 - linoleato de metilo (C18:2): aproximadamente el 10% en masa
 - palmitato de metilo (C16:0) aproximadamente el 3% en masa y
 - estearato de metilo (C18:0): aproximadamente el 4% en masa.
- 40 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que se utiliza como catalizador al menos un compuesto de rutenio.
- 45 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que el catalizador se selecciona entre los catalizadores cargados o no cargados de fórmula general:
- $$(X_1)_a(X_2)_bRu(\text{carbeno } C)(L_1)_c(L_2)_d$$
- en la que:
- a, b, c, d son números enteros con a y b iguales a 0, 1 ó 2; c y d iguales a 0, 1, 2, 3 ó 4;
 - X_1 y X_2 , iguales o diferentes, representan cada uno un ligando mono- o multi-quelante, cargado o no; pudiendo unirse X_1 o X_2 a L_1 o L_2 o al carbeno C para formar un ligando bidentado sobre el rutenio; y
 - L_1 y L_2 iguales o diferentes son ligandos donadores de electrones.
- 50 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que comprende además una etapa en la que se separa:

- una fracción olefínica;
- y una composición de diésteres de monoalcohol o de diácidos.

- 5 18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que en la fracción olefínica obtenida mediante separación, más de la mitad de las cadenas está constituida por cadenas insaturadas de C18.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18, caracterizado por que dicha fracción olefínica comprende al menos el 80% de octadec-9-eno.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que dicha fracción olefínica comprende además dodec-6-eno, pentadec-6,9-dieno, octadec-6,9-dieno y octadec-6,9,-12-trieno.
- 10 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que comprende además una etapa en la que las monoolefinas y las poliolefinas se separan de dicha fracción olefínica mediante destilación.
- 15 22. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que en la composición de diésteres de monoalcohol o de diácidos obtenida mediante separación, más de la mitad de las cadenas está constituida por cadenas insaturadas de C18.
23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado por que en dicha composición dicho monoalcohol comprende de 1 a 8 átomos de carbono.