

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 600**

51 Int. Cl.:
C07C 227/08 (2006.01)
C07C 229/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09784500 .2**
96 Fecha de presentación: **09.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2307353**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **Procedimiento de síntesis del ácido amino-9-nonanoico o de sus ésteres a partir de ácidos grasos naturales insaturados**

30 Prioridad:
10.07.2008 FR 0854708

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2012

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:
DUBOIS, JEAN-LUC

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 393 600 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 síntesis del ácido amino-9-nonanoico o de sus ésteres a partir de ácidos grasos naturales insaturados.

5 La invención se refiere a un procedimiento de síntesis del ácido amino-9-nonanoico o de sus ésteres a partir de ácidos grasos naturales insaturados que comprende al menos una etapa de metátesis del ácido graso natural y una etapa de oxidación por escisión oxidativa.

10 La industria de las poliamidas utiliza toda una gama de monómeros formados por unos ω -amino-ácidos de cadena larga, habitualmente llamados Nailon, que se caracterizan por la longitud de cadena metileno $(-\text{CH}_2)_n$ que separa dos funciones amida $-\text{CO}-\text{NH}-$. Es así como se conocen los Nailon-6, Nailon 6-6, Nailon 6-10, Nailon 7, Nailon 8, Nailon 9, Nailon 11, Nailon 13, etc.

Esos monómeros se fabrican, por ejemplo, mediante síntesis química utilizando en particular como materia prima unas olefinas en C2 a C4, unos cicloalcanos o benceno, pero también aceite de ricino (Nailon 11), aceite erúxico o lesquerólico (Nailon 13) ...

15 La evolución actual en materia de medioambiente conduce en los sectores de la energía y de la química a dar preferencia al uso de las materias primas naturales que proceden de una fuente renovable. Esa es la razón por la cual se han retomado algunas investigaciones para elaborar en el plano industrial unos procedimientos que utilicen ácidos/ésteres grasos como materia prima de fabricación de esos monómeros.

20 Este tipo de enfoque apenas tiene ejemplos industriales. Uno de los escasos ejemplos de procedimiento industrial que utiliza un ácido graso como materia prima es el de la fabricación a partir del ácido ricinoleico extraído del aceite de ricino, del ácido amino-11-undecanoico, que está en la base de la síntesis del Rilsan 11 ®. Este procedimiento se describe en la obra « Les procédés de Petrochimie » de A. Chauvel y otros, publicada por Editions TECHNIP (1986). El ácido amino-11-undecanoico se obtiene en varias etapas. La primera consiste en una metanólisis del aceite de ricino en un medio básico que produce el ricinoleato de metilo que se somete a continuación a una pirólisis para obtener, por una parte, heptanaldehído y, por otra parte, el undecilenato de metilo. Este último se pasa a forma de ácido mediante hidrólisis. A continuación, el ácido formado se somete a una hidrobromación para dar el ácido ω -bromado desde donde se pasa mediante aminación al ácido amino-11-undecanoico.

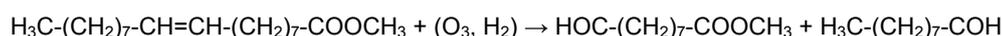
25 El procedimiento de la invención busca la síntesis del ácido 9-amino-nonanoico o 9-aminoacelaico que corresponde al Nailon 9. En lo que se refiere a este monómero particular se pueden citar *la obra* « n-Nylons, Their Synthesis, Structure and Properties », 1997, Ed. J. Wiley e hijos cuyo capítulo 2.9 (páginas 381 a 389) está dedicada al Nailon 9. Este artículo es la síntesis de las realizaciones y de las investigaciones que se han hecho sobre el tema. Se menciona, en la página 381, el procedimiento desarrollado por la ex Unión Soviética que condujo a la comercialización del Pelargon ®. También se menciona, en la página 384, un procedimiento desarrollado en Japón que utiliza el ácido oleico procedente del aceite de soja como materia prima. La descripción correspondiente hace referencia a la obra de A. Ravve « Organic Chemistry of Macromolecules » (1967), Marcel Dekker, Inc., cuya parte 30 35 15 está dedicada a las poliamidas y que menciona en la página 279 la existencia de dicho procedimiento.

40 Para que el estado de la técnica en este campo esté completo, hay que citar los numerosos artículos publicados por E. H. Pryde y otros entre 1962 y 1975 en el Journal of the American Oil Chemists' Society, « Aldehydic Materials by the Ozonization of Vegetable Oils », vol. 39, páginas 496-500; « Pilot Run, Plant Design and Cost Analysis for Reductive Ozonolysis of Methyl Soyate », vol. 49, páginas 643-648, y R. B. Perkins y otros « Nylon-9 from Unsaturated Fatty Derivatives: Preparation and Characterization », JAOCS, vol. 52, páginas 473-477. Hay que señalar que el primero de estos artículos también hace referencia en la página 498 a unas investigaciones anteriores realizadas por los japoneses H. Otsuki y H. Funahashi.

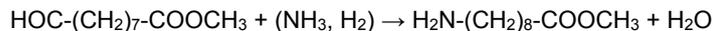
45 También se pueden citar el artículo de W. R. Miller y otros: « Nylon-9 via 9-aminononanoic acid from soybean oil », IND. ENG. CHEM. RES., WEB, vol. 10, nº. 4, 1 de enero de 1971, páginas 442-447, y el artículo de W. L. Kohlhase y otros: "9-aminononanamide and Nylon-9 from azelaaldehydic derivatives of soybean oil", Journal of the American oil chemists society, Springer, Berlín, DE, vol. 47, 1 de enero de 1970, páginas 183-188.

Para resumir este estado de la técnica para la síntesis del « Nailon 9 » a partir de aceites vegetales, se puede describir el siguiente mecanismo reactivo simplificado aplicado al éster oleico, extraído de los aceites mediante metanólisis:

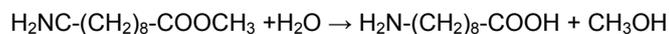
50 Ozonólisis reductora



Aminación reductora



Hidrólisis



5 Esta opción, muy interesante en el plano reactivo, presenta sin embargo un inconveniente económico importante debido a la producción en la primera etapa de un aldehído de cadena larga (9 átomos de carbono en total) en la práctica no aprovechable en particular en la industria de los polímeros de tipo poliamida.

10 La presente invención pretende resolver este inconveniente principal proponiendo un procedimiento, basado en un proceso reactivo similar, pero que permite la síntesis de una gama de compuestos que se pueden aprovechar con facilidad.

La cuestión es, por lo tanto, encontrar un procedimiento de síntesis de un ω -aminoácido de fórmula $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ (y de su polímero) a partir de materias primas renovables muy accesibles, y por lo tanto poco costosas, sencillo de aplicar y evitando al mismo tiempo, por un parte, las limitaciones medioambientales mencionadas con anterioridad y, por otra parte, las desventajas económicas causadas por los subproductos de las reacciones.

15 La solución propuesta consiste en trabajar a partir de materias primas formadas por ácidos grasos insaturados naturales de cadena larga. Se entiende por ácido graso natural un ácido procedente de los medios vegetal o animal, incluidas las algas, de manera más general del reino vegetal, y por lo tanto renovable. Este ácido comprenderá al menos una insaturación olefínica localizada en la posición 9 con respecto al grupo ácido (delta 9) y que comprende al menos 10 y, de preferencia, al menos 14 átomos de carbono por molécula.

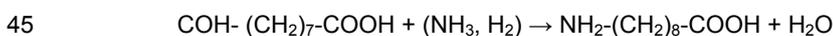
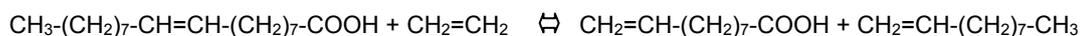
20 Se pueden citar a título de ejemplo de este tipo de ácidos, el ácido caproleico (9-decenoico), el ácido miristoleico (cis-9-tetradecenoico), el ácido palmitoleico (cis-9-hexadecenoico), los ácidos en C18, oleico (cis-9-octadecenoico), elaidico (trans-9-octadecenoico), linoleicos (cis,cis-9,12-octadecadienoico y cis,trans-9,11-octadecadienoico), α -linolénico (cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoico), α -eleosteárico (cis,trans,trans-9,11,13-octadecatrienoico), el ácido gras hidroxilado ricinoleico (12-hidroxi--cis-9-octadecenoico), y el ácido gadoleico (cis-9-eicosenoico).

25 Estos diferentes ácidos proceden de los aceites vegetales extraídos de diferentes plantas como el girasol, la colza, el ricino, el olivo, la soja, la palma, el aguacate, el espino amarillo.

También proceden del mundo animal terrestre o marino, y en ese último caso, tanto en forma de peces o de mamíferos como de algas. Se trata, por lo tanto, en general de grasas que proceden de rumiantes, de peces como el bacalao, o de mamíferos marinos como las ballenas o los delfines.

30 La invención tiene por objeto un procedimiento de síntesis de aminoácidos o de aminoésteres de fórmula general $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{COOR}$, R siendo o bien H, o bien un radical alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, a partir de ácidos o de ésteres grasos naturales insaturados de cadena larga que responden a la fórmula $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOR}$ en la cual R_1 representa o bien H, o bien un radical hidrocarbonado que comprende entre 1 y 11 átomos de carbono, que comprende de 0 a 2 insaturaciones olefínicas y, llegado el caso, una función hidroxilo, que
 35 consiste, en una primera etapa en someter a dicho ácido o éster graso insaturado a una reacción de metátesis catalítica cruzada con el etileno para formar unos ácidos o ésteres ω -insaturados de los cuales al menos un 50 % en moles responden a la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOR}$, y a continuación en una segunda etapa en someter al ácido o éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOR}$ a una reacción de escisión oxidativa para formar un aldehído-ácido/éster de fórmula $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOR}$, y por último en transformar el producto resultante mediante una aminación reductora en
 40 ω -amino-ácido/éster (a menos que se haya dicho en el texto que ácido se debe entender como ácido o éster) de fórmula $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{COOR}$.

El proceso reactivo se puede resumir de la siguiente manera, aplicado al ácido oleico:



H_2^* simboliza en la reacción 2, el acoplamiento de una oxidación seguida de una reducción.

Los únicos « sub-productos » que se forman son una α -olefina de cadena larga y formaldehído.

La reacción de metátesis cruzada con el etileno (etenólisis) se realiza en unas condiciones totalmente conocidas. La temperatura de reacción está comprendida entre 20 y 100 °C a presión atmosférica en presencia de un catalizador a base de rutenio.

- 5 Los catalizadores de rutenio se seleccionan, de preferencia, entre los catalizadores cargados o no-cargados de fórmula general:

(X1)_a(X2)_bRu(carbeno C) (L1)_c(L2)_d
en la cual:

- 10
- a, b, c, d son unos números enteros con a y b iguales a 0, 1 o 2; c y d iguales a 0, 1, 2, 3 o 4;
 - X1 y X2, idénticos o diferentes, representan cada uno un ligando mono- o multi-quelatante, cargado o no; a título de ejemplos, se podrán citar los halogenuros, el sulfato, el carbonato, los carboxilatos, los alcoholatos, los fenatos, los amiduros, el tosilato, el hexafluorofosfato, el tetrafluoroborato, el bis-trifilamiduro, el tetrafenilborato y derivados. X1 o X2 pueden estar enlazados a Y1 o Y2 o al (carbeno C) de tal modo que formen un ligando bidentado (o quelato) en el rutenio; y
- 15
- L1 y L2, idénticos o diferentes, son unos ligandos donantes de electrones como la 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.;

20 L1 y L2 pueden estar enlazados al "carbeno C" de tal modo que formen un ligando bidentado o quelato; El "carbeno C" se podrá representar mediante la fórmula general: C_(R1)_(R2) en la cual R1 y R2 son idénticos o diferentes, como el hidrógeno o cualquier otro grupo hidrocarbonilo saturado o insaturado, cíclico, ramificado o lineal, o aromático. A título de ejemplos, se podrán citar los complejos del rutenio alquilidenos, o cumulenos, como los vinidilenos Ru=C=CHR o alenilidenos Ru=C=C=CR1 R2 o indinilidenos.

25 Un grupo funcional que permite mejorar la retención del complejo de rutenio en el líquido iónico se puede injertar en al menos uno de los ligandos X1, X2, L1, L2, o en el carbeno C. Ese grupo funcional puede estar cargado o no cargado como, de preferencia, 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.

30 La reacción de escisión oxidativa del doble enlace, que conduce a la formación de funciones aldehído en los dos carbonos del doble enlace, también es conocida en sí misma.

35 Esta se puede realizar por medio de un oxidante fuerte como KMnO₄ en forma concentrada y con calor tal y como se describe en « Organic Chemistry » de L. G. Wade Jr., 5ª edición, capítulo 8, Reactions of Alkenes. La escisión oxidativa se puede realizar con agua oxigenada tal y como se describe en la patente GB 743491. El artículo de F. Drawert y otros, en Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 1, págs. 158-159 (1972), describe una vía alternativa mediante la radiación del aceite de girasol. Por otra parte, el artículo de G. S. Zhang y otros en Chinese Chemical Letters, vol. 5, nº. 2, págs. 105-108, de 1994, indica que se puede realizar la escisión oxidativa a partir del diol que corresponde al ácido oleico (véase la entrada 29 de la tabla). Esta escisión oxidativa se realiza utilizando el Clorocromato de amonio como oxidante. El diol, por su parte, se obtiene mediante la epoxidación del ácido oleico seguida de una hidrólisis del puente epoxi. Esta se puede realizar mediante otros oxidantes como el agua oxigenada y, de manera más particular, el ozono.

40

45 Sin embargo, hay que evitar que la reacción de oxidación sea completa. En efecto, la oxidación de un ácido insaturado es una vía de síntesis muy conocida para la fabricación de los diácidos. Por lo tanto, es necesario prever unas condiciones operativas de tal modo que se detenga en la función aldehído. Es la razón por la cual en las investigaciones descritas en el estado de la técnica se interesan por la hidrogenación y/o la reducción de los productos de la oxidación (ozónido), de manera más general por la ozonólisis reductora. Las condiciones de oxidación, por lo tanto, se pueden realizar en unas condiciones más suaves, y de este modo controlar mejor el proceso trabajando en presencia de hidrógeno y/o de un agente reductor suave. Esta reacción es a la que se denomina ozonólisis reductora.

50 La reacción de ozonólisis ha sido objeto de investigaciones importantes que han proporcionado un mecanismo reactivo llamado de « Criegee » (cf. artículo « Aldehydic Materials by the Ozonization of Vegetable Oils », vol. 39, págs. 496-500, citado con anterioridad) marcado por la formación de un ozónido.

La primera fase de la ozonólisis reductora se puede realizar en diferentes medios disolventes. Si esta se realiza en fase acuosa, el ácido graso insaturado está presente en la forma de una emulsión de agua en aceite. Esta se puede realizar en un disolvente de tipo alcohol, metanol, etanol, propanol, butanol, metoxietanol, ciclohexanol, alcohol

5 bencílico; en el caso en el que la ozonólisis se realiza en el éster graso, será ventajoso utilizar el alcohol R-OH que corresponden al éster graso. También se ha propuesto por Chris Schwartz, Joseph Raible, Kyle Mott y Patrick H. Dussault, Tetrahedron 62 (2006), págs. 10.747-10.752, utilizar el DMSO como medio disolvente. Empleando alcohol como medio disolvente, a menudo se puede asociar un ácido orgánico, en general, el ácido acético que estará presente por lo general en forma de una mezcla equimolecular del alcohol.

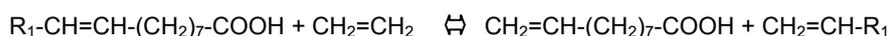
La segunda fase de la ozonólisis reductora va a consistir en una reducción del ozónido que se puede realizar con zinc en el ácido acético, una hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación (Pd por ejemplo) o por medio de un agente reductor como, por ejemplo, el dimetilsulfuro (DMS).

10 La variante preferente de realización de esta etapa es la ozonólisis reductora que se podrá realizar en presencia de zinc metálico, en forma de polvo, o también, de preferencia, en presencia de dimetilsulfuro (DMS: CH₃-S-CH₃); en efecto ese DMS se transformará en la ozonólisis reductora en DMSO, disolvente ampliamente utilizado por la industria.

15 Por último, la aminación reductora de la función aldehído en amina primaria la conoce bien el experto en la materia. La aminación reductora del ácido 9-oxononanoico que se obtiene para formar el ácido amino-9-nonanoico se puede realizar de acuerdo con numerosos métodos, catalíticos o enzimáticos, y, por ejemplo, de acuerdo con el método que se describe en la solicitud de patente US 5 973 208.

En una variante de realización del procedimiento de la invención se podrá añadir una etapa intermedia en el procedimiento de la invención. El procedimiento se presentaría entonces de la siguiente forma (a partir del ácido o del éster):

20 1ª etapa: etenólisis del ácido graso.



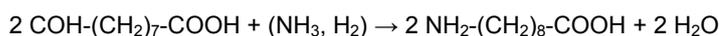
2ª etapa: tras la separación de la olefina, por ejemplo mediante *stripping*, homometátesis del ácido 9-decenoico.



3ª etapa: escisión oxidativa (ozonólisis reductora).

25 $COOH-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ (Oxidante, H₂^{*}) → 2 COH-(CH₂)₇-COOH + H₂O

4ª etapa: aminación reductora.



H₂^{*} simboliza en la reacción 3, el acoplamiento de una oxidación seguida de una reducción.

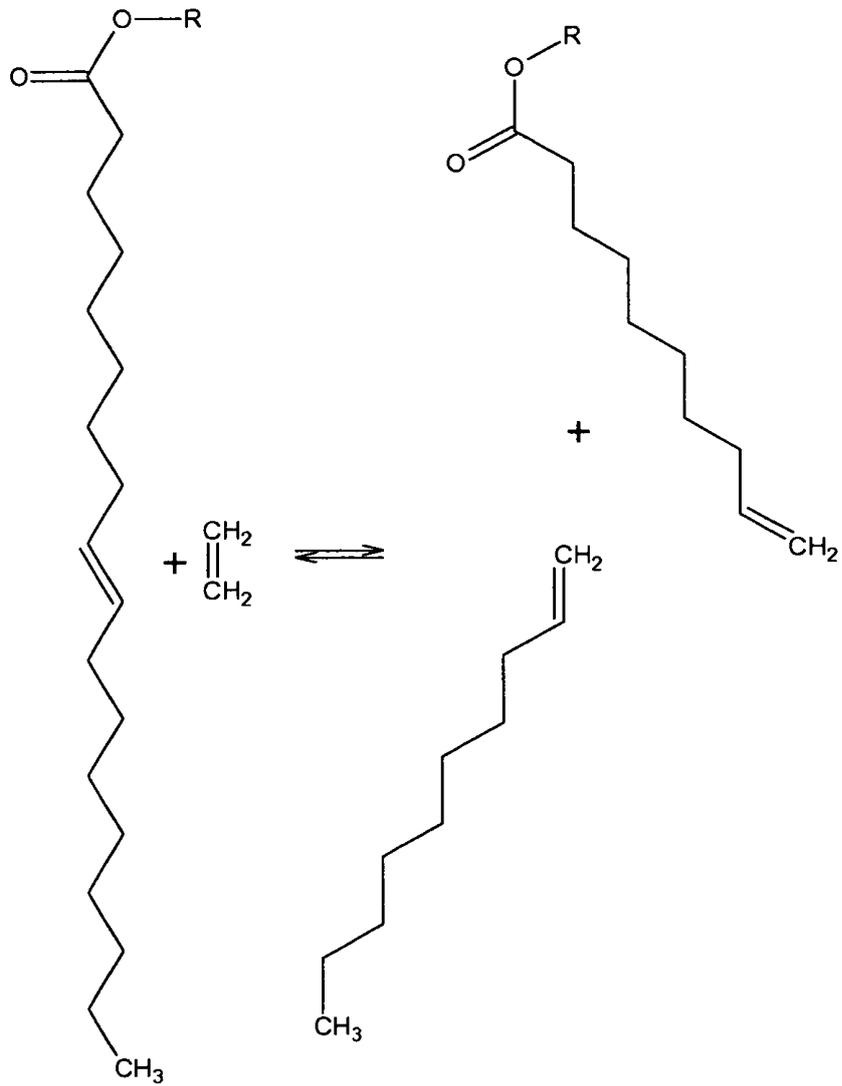
30 En el procedimiento de la invención, se puede tratar el ácido graso o bien en su forma ácida o bien en su forma éster. El paso de una forma a otra, mediante metanólisis, esterificación o hidrólisis, muy trivial no constituye una transformación química en el sentido del procedimiento.

35 De este modo, en un modo de realización de la invención, al finalizar la primera etapa, se separa la α-olefina del medio para someter en una segunda etapa al ácido/éster insaturado de fórmula CH₂=CH-(CH₂)₇-COOR a una homometátesis para formar el diácido(diéster) de fórmula ROOC-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOR, y a continuación, en una tercera etapa se somete al diácido(diéster) COOR-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOR a una reacción de escisión oxidativa para formar un aldehído-ácido/éster de fórmula CHO-(CH₂)₇-COOR, y por último, en una cuarta etapa en transformar el producto resultante mediante una aminación reductora en ω-amino-ácido/éster de fórmula NH₂-(CH₂)₈-COOR.

40 Todos los mecanismos que se detallan a continuación ilustran, para facilitar la descripción, la síntesis de los ácidos. Sin embargo, la metátesis también es eficaz con un éster e incluso más eficaz, el medio siendo por lo general más anhidro. De la misma manera, los esquemas ilustran unas reacciones con el isómero cis de los ácidos (o ésteres); los mecanismos también se pueden aplicar a los isómeros trans.

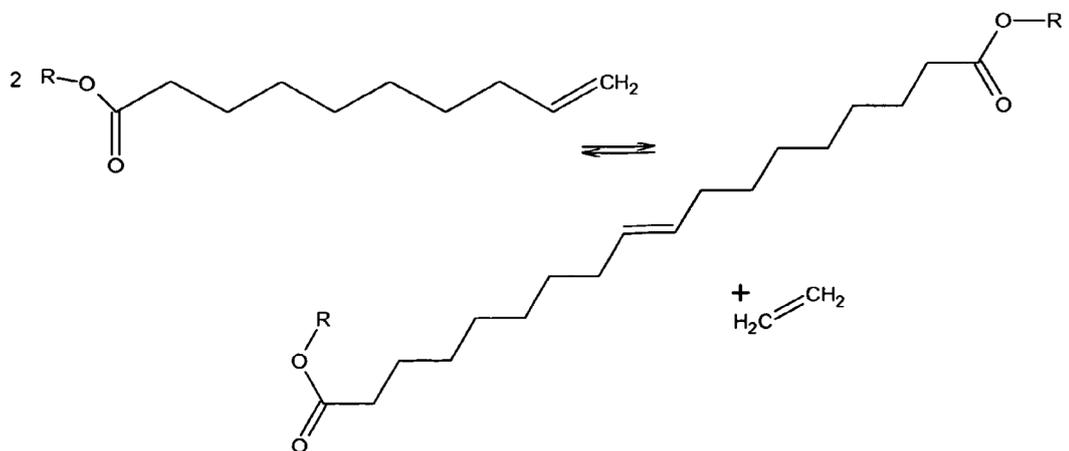
El mecanismo reactivo de esta reacción se ilustra en el siguiente esquema 1.

Esquema 1



La homometátesis del ácido omega olefinico se ilustra en el esquema 2.

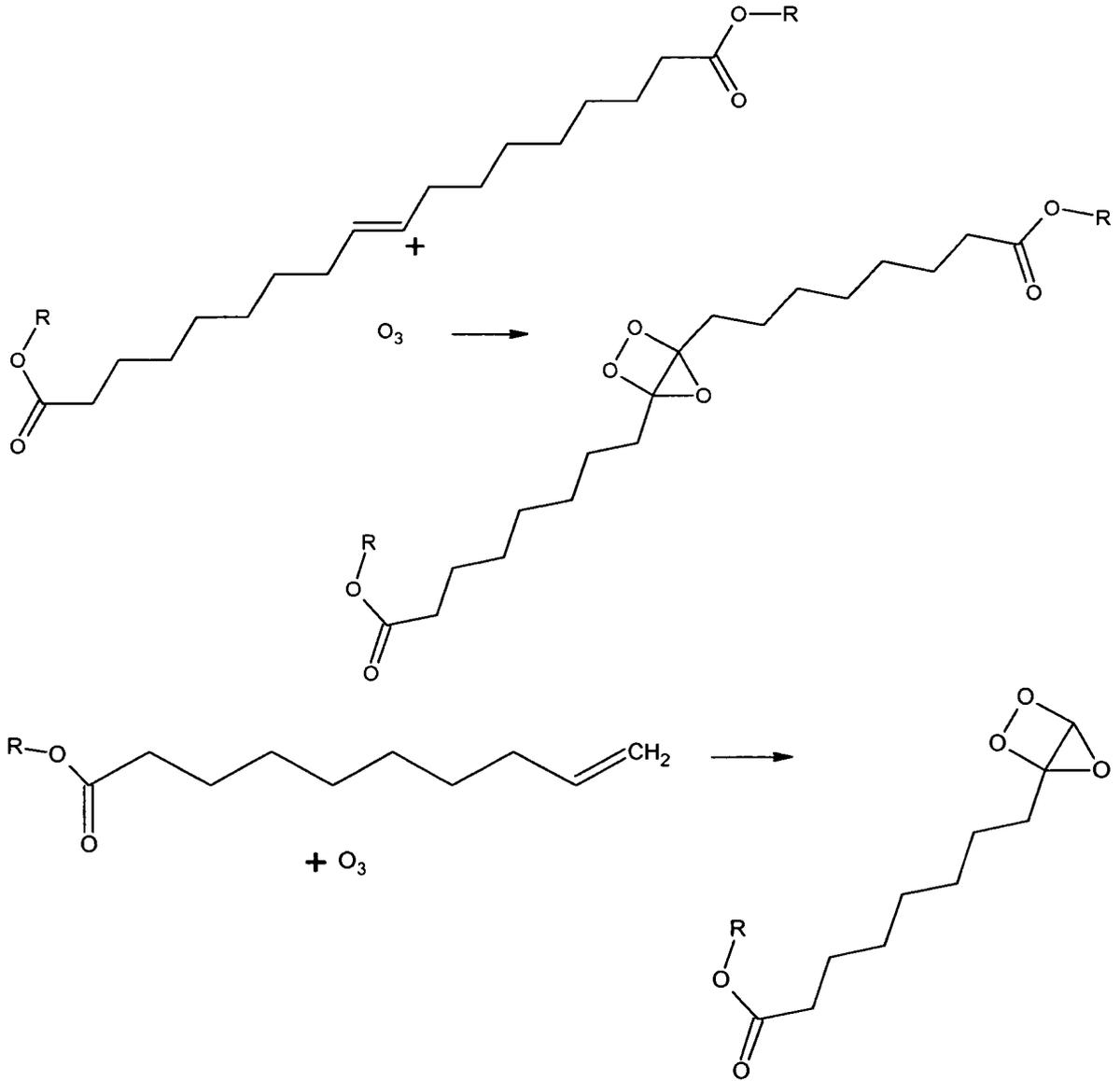
Esquema 2

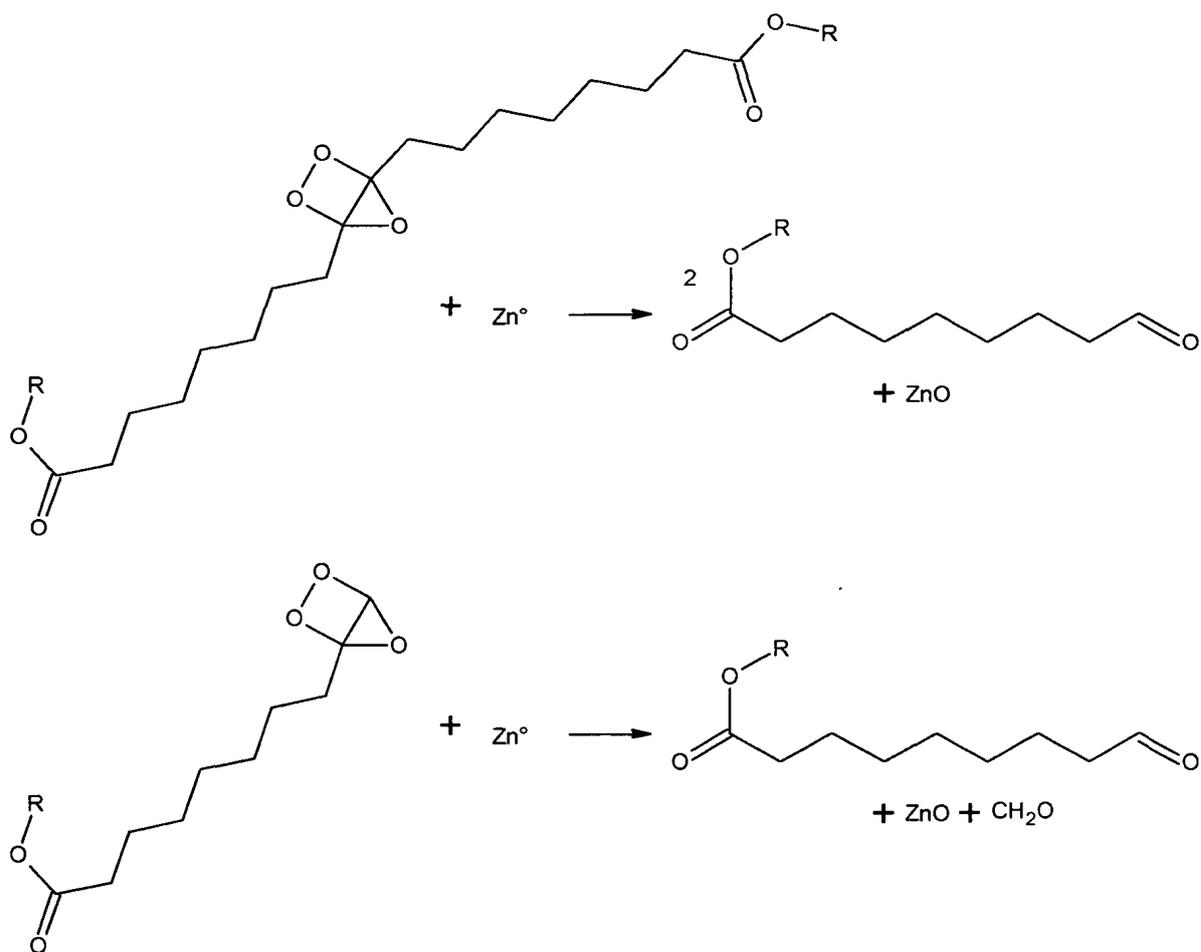


5

La ozonólisis reductora del diácido o del ácido ω-nonenico se ilustra en el esquema 3.

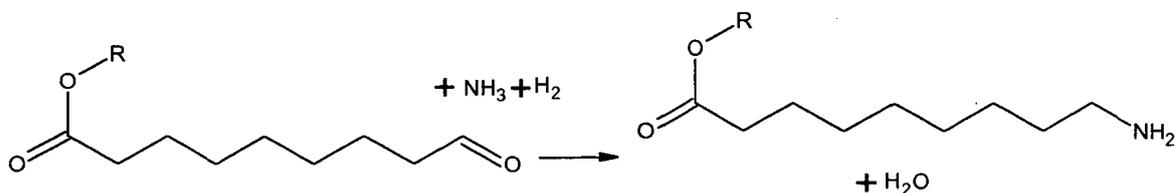
Esquema 3





La aminación reductora se ilustra en el esquema 4.

Esquema 4



- 5 Las reacciones de metátesis se conocen desde hace tiempo aunque sus aplicaciones industriales son relativamente limitadas. Se puede hacer referencia a propósito de su uso en la transformación de los ácidos (ésteres) grasos, en el artículo de J. C. Mol « Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oil », publicado en Topics in Catalysis, vol. 27, números 1-4, febrero de 2004 (Plenum Publishing Corporation).

- 10 La catálisis de la reacción de metátesis ha sido objeto de muy numerosas investigaciones y del desarrollo de sistemas catalíticos sofisticados. Se pueden citar, por ejemplo, los complejos de tungsteno desarrollados por Schrock y otros (J. Am. Chem. Soc., 108 (1986), pág. 2.771, o Basset y otros, Angew. Chem., Ed. Engl., 31 (1992), pág. 628. Más recientemente han aparecido los catalizadores llamados de Grubbs y otros, Angew. Chem., Ed. Engl., 34 (1995), pág. 2.039, y Organic Lett., 1 (1999), pág. 953) que son unos complejos de rutenio-bencilideno. Se trata de catálisis homogénea. También se han desarrollado unos catalizadores heterogéneos a base de metales como Renio, Molibdeno y Tungsteno depositados sobre alúmina o sílice. Por último, se han realizado unas
- 15 investigaciones para la realización de catalizadores inmovilizados, es decir de catalizadores cuyo principio activo es

- 5 el del catalizador homogéneo, en particular los complejos de rutenio-carbeno, pero que se inmoviliza sobre un soporte inactivo. El objetivo de esas investigaciones es aumentar la selectividad de la reacción de metátesis cruzada con respecto a las reacciones parásitas como las « homo-metátesis » entre los reactivos que están presentes. Estas tratan no solo sobre la estructura de los catalizadores, sino también sobre la incidencia del medio reactivo y de los aditivos que se pueden introducir.
- En el procedimiento de la invención, se podrá utilizar cualquier catalizador de metátesis activo y selectivo. No obstante se utilizarán, de preferencia, los catalizadores a base de rutenio.
- 10 La reacción de metátesis cruzada de la primera etapa se realiza a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C a una presión de entre 1 y 30 bares en presencia de un catalizador de metátesis clásico, por ejemplo de tipo Rutenio. El tiempo de reacción se selecciona en función de los reactivos que se emplean y para llegar lo más cerca posible del equilibrio de la reacción. La reacción se realiza bajo una presión de etileno.
- La reacción de homometátesis de la segunda etapa se realiza a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C a una presión inferior a 5 bares que permite extraer el etileno de forma continua y esto con un catalizador de Rutenio del tipo de los que se han descrito con anterioridad.
- 15 La invención se refiere, por otra parte, al aminoácido o aminoéster de origen renovable de fórmula general $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_8\text{-COOR}$, R siendo o bien H, o bien un radical alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono.
- Por aminoácidos o aminoésteres de origen renovable se entiende los aminoácidos o aminoésteres que contienen carbono de origen renovable.
- 20 En efecto, a diferencia de los materiales procedentes de materias fósiles, los materiales compuestos en parte de materias primas renovables contienen ^{14}C . Todas las muestras de carbono extraídas de organismo vivos (animales o vegetales) son de hecho una mezcla de 3 isótopos: ^{12}C (que representa ~ 98,892 %), ^{13}C (~ 1,108 %) y ^{14}C /trazas; $1,2 \cdot 10^{-10}$ %). La relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de los tejidos vivos es idéntica a la de la atmósfera. En el medio ambiente, el ^{14}C existe en dos formas predominantes: en forma mineral, es decir de gas carbónico (CO_2) y en forma orgánica, es decir de carbono integrado en moléculas orgánicas.
- 25 En un organismo vivo, la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se mantiene constante por el metabolismo ya que el carbono se intercambia de forma continua con el medio ambiente. La proporción de ^{14}C siendo constante en la atmósfera, lo mismo sucede en el organismo, mientras está vivo, puesto que absorbe ese ^{14}C a medida que absorbe el ^{12}C . La relación media de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ es igual a $1,2 \times 10^{-12}$.
- 30 El ^{12}C es estable, es decir que el número de átomos de ^{12}C en una muestra dada es constante a lo largo del tiempo. El ^{14}C , por su parte, es radiactivo y cada gramo de carbono de ser vivo contiene la cantidad suficiente de isótopo ^{14}C como para dar 13,6 desintegraciones por minuto.
- La media-vida (o periodo $T_{1/2}$) es el tiempo al cabo del cual un número cualquiera de núcleos radiactivos o de partículas inestables de una especie dada, se reduce a la mitad por desintegración. La media-vida del ^{14}C es de 5.730 años.
- 35 Teniendo en cuenta esa media-vida ($T_{1/2}$) del ^{14}C , se considera que la cantidad de ^{14}C es constante desde la extracción de las materias primas vegetales hasta la fabricación del aminoácido o aminoéster, e incluso hasta el final de su uso.
- 40 Un aminoácido o aminoéster procede en parte de materias primas renovables si contiene al menos un 20 % en masa de C de origen renovable, de preferencia al menos un 50 % en masa de C de origen renovable. El solicitante considera que un aminoácido o aminoéster procede de materias primas renovables y, por lo tanto, « bio » si este contiene entre un $0,6 \cdot 10^{-10}$ % y $1,2 \cdot 10^{-10}$ % en masa de ^{14}C .
- En la actualidad, existen al menos dos técnicas diferentes para medir la cantidad de ^{14}C de una muestra:
- mediante espectrometría de centelleo líquido;
 - mediante espectrometría de masa: la muestra se reduce a grafito o a CO_2 gaseoso y se analiza en un
- 45 espectrómetro de masa. Esta técnica utiliza un acelerador y un espectrómetro de masa para separar los iones ^{14}C de los ^{12}C y, por lo tanto, determinar la relación de los dos isótopos.
- Todos estos métodos de medición del contenido de ^{14}C de los materiales se describen con precisión en las normas ASTM D 6866 (en particular D 6866-06) y en las normas ASTM D 7026 (en particular 7026-04).

El método de medición que se utiliza de manera preferente en el caso de los aminoácidos o aminoésteres de la invención es el centelleo (*Liquid Scintillation Counting* LSC) que se describe en la norma ASTM D 6866-06.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

5 Este ejemplo ilustra la primera etapa de etenólisis del ácido palmitoleico. Esta reacción se realiza a 30 °C a presión atmosférica en presencia de un catalizador a base de Rutenio [RuCl₂(=CHPh)(IMesH₂)(PCy₃)] utilizando un exceso de etileno para obtener el ácido 9-decenoico CH₂=CH-(CH₂)₇-COOH. Los rendimientos se determinan mediante análisis cromatográfico. Al finalizar la reacción, al cabo de 6 horas, se separa la α-olefina en C8 mediante destilación al vacío.

10 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la segunda etapa (facultativa) de homometátesis del ácido 9-decenoico resultante de la primera etapa en diácido de fórmula COOH-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH.

15 Para esta segunda etapa, se utiliza el catalizador complejo de bispiridina y rutenio (8) que se describe en la publicación de Chen-Xi Bai y otros, *Tetrahedron Letters*, 46 (2005), págs. 7.225-7.228. La reacción se realiza en el tolueno, a una temperatura de 50 °C y durante 12 horas a una presión de 50 kPa extrayendo durante la reacción el etileno que se forma. El rendimiento es de un 90 % en moles.

Ejemplo 3

20 Este ejemplo ilustra la escisión oxidativa del ácido 9-decenoico resultante del ejemplo 1 mediante ozonólisis reductora. El ozono que se obtiene mediante un generador de ozono Welsbach T-408 se lleva a ebullición en 25 ml de pentano hasta que se observa un color azul. La solución de pentano se mantiene a -70 °C con un baño de acetona-ácido carbónico seco. Se añaden a la solución de ozono 20 mg de éster metílico, disuelto en 5 ml de pentano enfriados a 0 °C. El exceso de ozono se elimina a continuación y el color azul desaparece. Tras 5 minutos, el pentano se evapora mediante un flujo de nitrógeno seco. Durante esta etapa la temperatura de la solución se mantiene inferior a 0 °C. Tras la evaporación del pentano, se añaden en el reactor 3 ml de metanol enfriado a -70 °C, calentándolo al mismo tiempo para permitir la disolución del ozónido. La solución clara se enfría a -70 °C y a continuación se añaden 2 ml de DMS. El reactor se calienta cada cierto tiempo para permitir una disolución correcta de los precipitados que eventualmente se forman. La solución se mantiene a -70 °C durante 20 minutos y a continuación se calienta lentamente. Se la mantiene 15 minutos a 0 °C antes de ponerla a temperatura ambiente. El exceso de DMS se evapora bajo un flujo de nitrógeno seco y el metanol se evapora a continuación al vacío y se obtiene el ácido 9-oxononanoico con un rendimiento del 50 % en moles con respecto al teórico.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la escisión oxidativa del diácido C18 resultante del ejemplo 2 mediante ozonólisis reductora.

35 Se disuelve 1 mg del diéster del ácido oleico : dimetil-1,18 octadec-9-enoato en 2 ml de pentano saturado de ozono y enfriados previamente a -70 °C. El pentano se evapora bajo un flujo de nitrógeno y se añade 1 ml de DMS al ozónido que se obtiene. Tras 30 minutos, el exceso de DMS se evapora bajo un flujo de nitrógeno. Se disuelve el producto en una pequeña cantidad de éter y se analiza.

El rendimiento en éster-9-oxononanoato de metilo es de un 82 % en moles.

Ejemplo 5

40 Este ejemplo ilustra las etapas 2 y 3 del procedimiento (sin homometátesis) y en particular la amino-reducción de la función aldehído del ácido ω-oxononanoico.

45 En un matraz de 2 litros equipado con un refrigerador, se calientan a reflujo durante 6 horas 530 g de ácido 9-decenoico, 1.600 ml de metanol y 35 ml de ácido sulfúrico concentrado. Al enfriarla, la mezcla se separa en dos partes: el decenoato de metilo y el metanol en exceso. La mayor parte del alcohol se elimina en la bomba de agua, a continuación se decanta al decenoato que sobrenada del alcohol restante. Se añade agua a este alcohol y se extrae con éter. Las soluciones eteradas y el decenoato de metilo se mezclan, se lavan con agua y luego con una solución de bicarbonato de Na y, por último, con agua. Se seca en sulfato de sodio, se evapora el éter, se saca el alcohol restante en la bomba de agua y se destila en la bomba de paletas. Se recogen 526 g de decenoato muy ligeramente amarillo.

5 Oxígeno ozonado (ozonizador T23 de Trailigaz-Welsbach) pasa con un caudal de 100 l/h a través de una solución de 100 g de deconato en 100 cc de ácido acético glacial. La ozonización dura 7 horas y le sigue la coloración de una solución de yoduro de potasio al 2 %. La corriente de ozono se detiene cuando el yodo precipita y una solución de yoduro de potasio puesta en derivación en el circuito de salida de los gases amarillea de forma instantánea. Si se detiene el ozono en el momento en que aparece un color rojo en la primera solución, la ozonización está incompleta, tal y como lo prueba la decoloración de una solución de bromo en el ácido acético glacial con una gota de la solución que hay que ozonizar.

10 La ozonización es exotérmica y la solución que hay que ozonizar se debe enfriar con agua. Cuando la reacción ha terminado, una corriente de oxígeno barre durante una media hora todo el equipo y expulsa, entre otros, el ozono disuelto en la solución acética. Esta solución se diluye con 400 ml de éter y se vierte en un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de un agitador y de un refrigerador. Se agita y se echan de una sola vez 10 g de zinc en polvo con 0,5 ml de agua, a continuación 90 g de zinc en pequeñas porciones y, por último, 10 ml de agua gota a gota.

15 La velocidad a la cual se debe añadir el polvo de zinc y el agua depende de la fuerza de la descomposición y a veces puede ser necesario un enfriamiento. Tras la adición del zinc y del agua, la mezcla se mantiene a reflujo hasta que ya no presente una coloración azul cuando se agita una gota con una solución de yoduro de potasio y de tiodeno.

20 El acetato de zinc se filtra entonces en un Büchner y se lava a fondo con éter. El filtrado y las soluciones de lavado se agitan dos veces con 500 ml de agua, una vez con 200 ml de una solución de carbonato de sodio al 10 % y, por último, con agua. Se seca sobre sulfato de sodio, se saca el éter, se destila en la bomba de agua y, a continuación, en la bomba de paletas.

De este modo, se recogen 4 fracciones: una fracción de cabeza que contiene los aldehídos ligeros, una fracción intermedia, una fracción rica en aldehído-éster y una fracción de cola.

El rendimiento en aldehído éster es de un 75 % en moles.

25 En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, se vierten 50 g de aldehído éster, 50 ml de amoníaco líquido, 125 ml de alcohol y 6 g de Níquel de Raney.

30 Se introduce el hidrógeno a una presión de entre 100 y 150 atmósferas y se calienta el autoclave a 100-110 °C durante 4 horas. Con el enfriamiento, el hidrógeno y el amoníaco se expulsan, el contenido se desvía y el autoclave se lava con alcohol. El contenido del autoclave y el alcohol de lavado se juntan, se secan en un Büchner y se colocan en un aparato de destilación al vacío en presencia de nitrógeno. El alcohol y el amoníaco se expulsan en la bomba de agua y a continuación en la bomba de paletas. El aminoéster en bruto, coloreado, se coloca en un embudo de adición para su destilación en el aparato descrito. El aminoéster destilado (38 g) tiene una coloración ligera. El rendimiento es de un 76 % en moles.

El aminoéster eventualmente se puede polimerizar directamente en poliamida-9 mediante su calentamiento al vacío para recuperar el metanol producido.

35 También se puede polimerizar el aminoácido. Para ello se procede a un hidrólisis del amino éster. El amino-9-nonanoato de metilo que se obtiene a partir de 28 g de aldehído éster se coloca en un embudo de adición para que caiga gota a gota en un matraz de tres bocas de 2 litros equipado con una larga columna de destilación y que contiene un litro de agua en ebullición. El reflujo se ajusta de tal modo que se destile el metanol que se forma, lo que permite continuar con la reacción, la hidrólisis dura entre 4 y 5 horas en el caso del éster metílico. Cuando la
40 reacción ha terminado, se filtra en caliente y se evapora el agua. Se obtiene un producto difícil de secar en el desecador, mientras que si se lava el producto húmedo con acetona y se seca en el desecador, se recogen 20 g de ácido aminado incoloro en bruto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de aminoácidos o de aminoésteres de fórmula general $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOR}$, R siendo o bien H, o bien un radical alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, a partir de ácidos o de ésteres grasos naturales insaturados de cadena larga que responden a la fórmula $\text{R}_1\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$ en la cual R_1 representa o bien H, o bien un radical hidrocarbonado que comprende entre 1 y 11 átomos de carbono, que comprende de 0 a 2 insaturaciones olefinicas y, llegado el caso, una función hidroxilo, que consiste, en una primera etapa en someter a dicho ácido o éster graso insaturado a una reacción de metátesis catalítica cruzada con el etileno para formar unos ácidos o ésteres ω -insaturados de los cuales al menos un 50 % en moles responden a la fórmula $\text{CH}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$, y a continuación en una segunda etapa en someter al ácido o éster de fórmula $\text{CH}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$ a una reacción de escisión oxidativa para formar un aldehído-ácido/éster de fórmula $\text{CHO-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$, y por último en transformar el producto resultante mediante una aminación reductora en ω -amino-ácido/éster de fórmula $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOR}$.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 **que se caracteriza por que** la escisión oxidativa se realiza mediante ozonólisis reductora.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 **que se caracteriza por que** la función de reducción de la ozonólisis reductora se lleva a cabo por medio de zinc metálico.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 **que se caracteriza por que** la función de reducción de la ozonólisis reductora se realiza por medio de dimetilsulfuro.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 **que se caracteriza por que** al finalizar la primera etapa, se separa la α -olefina del medio para someter en una segunda etapa al ácido/éster insaturado de fórmula $\text{CH}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$ a una homometátesis para formar el diácido(diéster) de fórmula $\text{ROOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$, y a continuación, en una tercera etapa, se somete al diácido(diéster) $\text{COOR-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$ a una reacción de escisión oxidativa para formar un aldehído-ácido/éster de fórmula $\text{CHO-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOR}$, y por último, en una cuarta etapa en transformar el producto resultante mediante una aminación reductora en ω -amino-ácido/éster de fórmula $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOR}$.