

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 244**

21 Número de solicitud: 201231794

51 Int. Cl.:

C07C 55/02 (2006.01)

C07C 55/20 (2006.01)

C07C 51/245 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.11.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.01.2013

71 Solicitantes:

AXEB BIOTECH S.L. (50.0%)
Parc de Gardeny PCi TAL Edifici H3 Planta 2-B
25003 Lleida ES y
UNIVERSITAT DE LLEIDA (50.0%)

72 Inventor/es:

HIJÓS BITRIÁN, Javier;
TORREGROSA GARCÍA, Rubén;
LÓPEZ CHINARRO, Silvia;
BALCELLS FLUVIÀ, Mercé;
ERAS JOLI, Jordi;
VILLORBINA NOGUERA, Gemma y
CANELA GARAYOA, Ramón

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados.

La presente invención se refiere a la preparación de ácidos dicarboxílicos a partir de un ácido graso hidroxilado o su correspondiente éster empleando un catalizador de rutenio en el primer paso y una disolución acuosa básica en el segundo paso. De los subproductos del proceso es posible recuperar el oxoácido de cadena saturada. En el transcurso del proceso se pueden emplear microrreactores en continuo y calentar con un sistema de microondas. El proceso de obtención presenta las siguientes ventajas: la posibilidad de emplear una materia prima renovable y disolventes respetuosos con el medio ambiente, una menor carga residual y un bajo consumo de energía.

ES 2 394 244 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados.

5 OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al campo de la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados y oxoácidos alifáticos saturados como producto secundario, a partir de ácidos grasos o ésteres insaturados hidroxilados.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los ácidos dicarboxílicos han demostrado ser un tipo de compuesto muy útil como monómeros o precursores de monómeros en la industria de los polímeros. Principalmente el ácido sebácico.

15 Actualmente, en el caso del ácido sebácico, existen dos rutas industriales para su preparación, una que parte de ácido ricinoléico y otra de ácido adípico.

La primera emplea un procedimiento que se desarrolla a temperaturas superiores a 200 grados centígrados y genera una alta carga de residuos contaminantes. La segunda, emplea un ácido derivado de materiales fósiles, el ácido adípico, que es transformado mediante un proceso electrolítico en el correspondiente ácido sebácico, como se describe en la solicitud de patente estadounidense US4237317.

20 Así, en la solicitud de patente US2696500 se describe un proceso de obtención de ácido sebácico empleando óxido de cadmio como catalizador y NaOH como base, aparte de estos dos reactivos se emplean sales alcalinas de ácidos grasos para facilitar el proceso, lo que provoca la recuperación de un efluente acuoso difícilmente purificable.

En la solicitud de patente US2318762 se describe la reacción entre el aceite de ricino con NaOH como base, empleando como disolventes aceites de hidrocarburos inertes. La solicitud de patente US5952517 describe un proceso de obtención de ácido sebácico a partir de NaNO_3 como catalizador y NaOH como base. No obstante, ninguna de ellas supera todos los inconvenientes indicados anteriormente.

30 La solicitud internacional con número de publicación WO2008/155506 describe un método de obtención de diácidos a partir de ácidos grasos naturales, en concreto a partir de ácidos grasos monoinsaturados. Se realiza una primera etapa de pirólisis, seguida de una etapa de homometátesis o metátesis cruzada. En el caso de la etapa de pirólisis las temperaturas a las que se realiza son muy elevadas.

35 La solicitud US7534917 describe un método, para producir ácidos dicarboxílicos mediante la reacción de un compuesto que tienen un ácido carboxílico terminal en presencia de un catalizador de rutenio, en ausencia de disolvente y en atmósfera inerte. El producto final que se obtienen es un diácido insaturado.

40 Por último en el artículo publicado en *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2, 1425-1428 de Shahane et al., titulado "Accepterless ruthenium catalyzed dehydrogenation of alcohols to ketones and esters" se describe la oxidación del hidroxilo de la cadena lateral del ácido ricinoleico empleando un fosfato básico y un catalizador de rutenio. Sin embargo, el procedimiento descrito provoca también la hidrogenación del doble enlace presente en la cadena alifática del ácido ricinoleico. El producto obtenido en este caso, el ácido 12-oxosteárico, difícilmente puede ser transformado en el correspondiente diácido.

45 Como se ha visto son varias las publicaciones y los documentos patentes sobre la preparación de ácido sebácico a partir de ácido ricinoléico o alguno de sus ésteres.

50 Ningún documento desarrolla el procedimiento descrito en la presente invención, y se pone de manifiesto el gran interés de desarrollar un procedimiento de obtención de ácidos dicarboxílicos saturados sin que sean necesarias altas temperaturas y en el que no se genere una alta carga de residuos contaminantes.

55 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los inventores han desarrollado un procedimiento aplicable a la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados, partiendo de ácidos grasos hidroxilados insaturados o sus correspondientes ésteres.

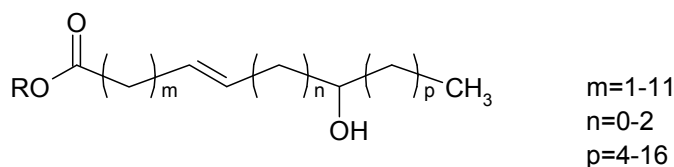
60 El procedimiento de la presente invención necesita un aporte de energía moderado mucho menor respecto a aquellos métodos actuales, que parten del ácido ricinoléico o derivados, obteniéndose un producto oxidado de alto rendimiento. Los disolventes que se utilizan son respetuosos con el medio ambiente, y la disolución acuosa final tiene una carga de productos orgánicos mucho menor que la de los procesos tradicionales que parten del ácido

ricinoléico, además de partir de una fuente renovable. Todo ello además redunda en una prolongación notable de la vida media de los reactores empleados. Los productos obtenidos con el procedimiento de la invención pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones industriales, tales como la obtención de distintos tipos de polímeros y la preparación de otros monómeros empleados en la industria de los polímeros.

Mediante un proceso en dos pasos, empleando en el primer paso un catalizador de rutenio y en el segundo un medio básico, se consigue obtener una disolución acuosa, a partir de la cual se puede recuperar el correspondiente ácido dicarboxílico con buenos rendimientos. Durante el transcurso de todo el proceso es posible recuperar como subproducto del mismo un oxoácido saturado o su éster. Dichos compuestos, poseen un alto valor comercial y, su recuperación, puede implicar una ventaja económica sobre los otros procesos hasta ahora descritos. El procedimiento de la invención oxida los hidroxilos presentes en las cadenas laterales de los ácidos grasos y los transforma en diácidos y oxoácidos.

Por todo ello un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados que comprende las etapas de:

a) oxidar un ácido graso o éster hidroxilado insaturado, que se define por la fórmula (I),



Fórmula (I)

donde R representa: un H, un radical alquilo C₁-C₆ polihidroxilado o no, preferentemente un radical alquilo C₁-C₃, un resto de diacilglicérido o monoglicérido, o un radical arilo preferentemente fenilo, fenilo hidroxilado o metoxilado; en presencia de un catalizador de rutenio, y en presencia de un disolvente seleccionado entre: un disolvente halogenado, un disolvente aromático y/o un disolvente con un grupo carbonilo o mezcla de ellos;

b) filtrar el producto obtenido en la etapa a)

c) calentar el producto obtenido en la etapa b) en presencia de una disolución acuosa básica,

d) acidificar para precipitar el ácido dicarboxílico saturado obtenido en la etapa c),

e) recuperar el producto de la etapa d).

El proceso se puede llevar a cabo empleando microrreactores o reactores convencionales, puede ser llevado a cabo empleado un sistema en continuo, en semi-continuo o en discontinuo, y la energía aportada puede ser proporcionada mediante sistemas convencionales o empleando microondas. En el caso que se empleen microrreactores, se evita el tener que disponer de reactores de elevado volumen para el escalado de la reacción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

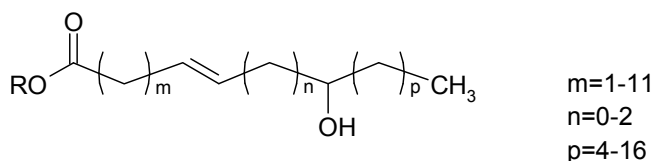
La Figura 1 representa el ¹H-RMN de un ácido dicarboxílico, en este caso el ácido sebácico, obtenido a través del procedimiento de la invención en el ejemplo 1.

La Figura 2 representa un espectro de ¹H-RMN correspondiente al 12-oxo-10-octadecenoato de metilo recuperado de un intermedio de reacción aislado del ejemplo 2.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION.

Como se ha dicho la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados que comprende las etapas de:

a) oxidar un ácido graso o éster hidroxilado insaturado, que se define por la fórmula (I),



Fórmula (I)

ES 2 394 244 A1

- donde R representa: un H, un radical alquilo C₁-C₆, polihidroxiado o no, preferentemente un radical alquilo C₁-C₃, un resto de diacilglicérido o monoglicérido o un radical arilo preferentemente fenilo, fenilo hidroxilado o metoxilado;
- 5 b) filtrar el producto obtenido en la etapa a)
c) calentar el producto obtenido en la etapa b) en presencia de una disolución acuosa básica,
d) acidificar para precipitar el ácido dicarboxílico saturado obtenido en la etapa c),
e) recuperar el producto de la etapa d).
- 10 Por catalizador de rutenio se entiende un catalizador que comprenda rutenio. Preferentemente se seleccionan entre: rutenio, catalizador de Shvo, catalizador de Bäckvall, RuCl₂(PPh₃)₂, (η⁵-Ph₄C₄COH)(CO)₂RuCl, libres o sobre soportes como sílice, carbono o alúmina.
- 15 Por "base" se entiende cualquier compuesto inorgánico, orgánico o mezcla de los mismos, que permitan mantener el pH de las disoluciones indicadas entre 8,5 y 14. Entre dichos compuestos se incluye el hidróxido sódico y el hidróxido potásico.
- 20 Tras la etapa a) de oxidación se obtiene un oxoácido insaturado con una estructura como la de la citada en la Figura (I) donde el grupo OH se oxida a un grupo carbonilo, manteniéndose el doble enlace.
- Tras la etapa c) se obtiene el ácido dicarboxílico o éster saturado y como producto secundario el correspondiente oxoácido saturado, con una estructura del tipo indicado en la Figura (I), donde el grupo OH ha sido sustituido por un grupo carbonilo y se ha reducido el doble enlace.
- 25 En una realización preferente la etapa a) se realiza a una temperatura comprendida entre 60°C y 110°C, y la etapa b) a una temperatura comprendida entre 130°C y 160°C.
- En una materialización preferente la etapa a) se realiza en una atmósfera conveniente, se entiende por atmósfera conveniente cualquier sistema que permita disponer de una atmósfera de reacción que no descomponga el catalizador de rutenio empleado.
- 30 En una realización preferente la etapa b) se realiza sobre un lecho de celita o de tierras diatomeas.
- En una realización preferente entre la etapa b) y la etapa c) se elimina el disolvente utilizado en la etapa a).
- 35 En una realización preferente la etapa e) de recuperación se realiza mediante filtración o centrifugación.
- En una realización preferente el procedimiento comprende una etapa f) de secado del sólido obtenido.
- 40 En una materialización preferente el disolvente presente en la etapa a) se selecciona entre: cloroformo, tolueno, 2 butanona, acetona o mezcla de ellos.
- En una materialización preferente la etapa a) se realiza en presencia del compuesto de fórmula R₁COR₂, CO₂ o mezclas de ellos, donde:
- 45 R₁ se selecciona independientemente del grupo formado por H, alquilo C₁₋₁₉, alquenilo C₁₋₁₉, alquinilo C₁₋₁₉, cicloalquilo C₃₋₆ o arilo, el arilo puede estar sustituido preferentemente al menos con un grupo nitro y
- 50 R₂ se selecciona independientemente del grupo formado por H, alquilo C₁₋₆, polihidroxiado o no, alquenilo C₁₋₆, alquinilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, un resto de diacilglicérido o monoglicérido o arilo; el arilo puede estar sustituido preferentemente por un grupo nitro, una cetona C₁₋₆ lineal, ramificada o cíclica o un grupo alcoxi OC_{1-C₂₀} saturado o insaturado;
- 55 o R₁ y R₂ pueden estar unidos para formar un anillo de 3 a 12 miembros, anillo puede ser saturado o insaturado.
- Particularmente el compuesto de fórmula general R₁COR₂ es: acetona, 2-butanona, 3-buten-2-ona, 5-metil-1,3-ciclohexadiona, 2,4-pentadiona, para-benzoquinona, benzaldehído, 3-nitrobenzaldehído, acroleína, benzofenona, acetofenona, 3,5-dinitroacetofenona, furfural o 5-nitrofurfural, laurato de alilo, carbonato de alilo, acrilato de alilo, linoleato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, mezclas de acilglicéridos insaturados.
- 60 En una materialización particular el producto obtenido es ácido sebácico. Más particularmente se obtiene junto al ácido sebácico, ácido 12-oxooctadecanoico, como producto secundario.

Para la obtención de ácido sebácico, preferentemente se parte de ácido ricinoleico, ricinoleato de metilo o ricinoleato de etilo o mezcla de ellos. El producto de partida puede ser también aceite de ricino.

5 Cuando el producto de partida es ricinoleato de metilo o ricinoleato de etilo o mezcla de ellos, en la etapa a) se obtiene una mezcla en cualquier proporción de 12-oxo-10-(*E*)-octadecenoato de metilo o etilo, 12-oxo-10-(*Z*)-octadecenoato de metilo o etilo, 12-oxo-9-(*E*)-octadecenoato de metilo o etilo, 12-oxo-9-(*Z*)-octadecenoato de metilo o etilo.

10 Cuando el producto de partida es ácido ricinoleico en la etapa a) se obtiene una mezcla en cualquier proporción de ácidos 12-oxo-10-(*E*)-octadecenoico, 12-oxo-10-(*Z*)-octadecenoico, 12-oxo-9-(*E*)-octadecenoico y 12-oxo-9-(*Z*)-octadecenoico, o mezclas de los mismos.

15 Las conversiones y los rendimientos varían en función de la temperatura empleada, del tipo de disolvente empleado en la etapa inicial, y el tipo de base y pH de la disolución acuosa empleada en el segundo paso.

En una realización particular los reactivos se encuentran en una proporción molar de 1/0,005 (ácido graso hidroxilado o éster/catalizador de Shvo) en la etapa a) y de 1/9,4 (oxoácido/base) en la etapa c).

20 EJEMPLOS

Ejemplo 1.

25 El primer paso se realizó con calefacción convencional. Se añadió el éster metílico del ácido graso proveniente del aceite de ricino, el catalizador de Shvo, tolueno y 3-nitrobenzaldehído bajo atmósfera inerte y se calentó a reflujo durante 6 h. A continuación, el crudo de reacción se filtró a través de celita y posteriormente se eliminó el disolvente a vacío. El rendimiento de la reacción oscila entre un 60% y un 90%.

30 El segundo paso se lleva a cabo en microondas. Se añadió el éster del oxoácido correspondiente y NaOH 50% p/v. Se calentó a 150°C durante 30 min. Por último, se recuperó el ácido sebácico mediante precipitación y filtración. El rendimiento de la reacción es de un 85%.

Ejemplo 2.

35 El primer paso se realizó con calefacción convencional. Se añadió el éster metílico del ácido graso proveniente del aceite de ricino, el catalizador de Shvo, tolueno y acroleína bajo atmósfera inerte y se calentó a reflujo durante 6 h. A continuación, el crudo de reacción se filtró a través de celita y posteriormente se eliminó el disolvente al vacío. El rendimiento de la reacción oscila entre un 60% y un 90%.

40 El segundo paso se lleva a cabo en microondas. Se añadió el éster del oxoácido correspondiente y NaOH 30% p/v. Se calentó a 150°C durante 30 min. Por último, se recuperó el ácido sebácico mediante precipitación y filtración. El rendimiento de la reacción es de un 83%.

Ejemplo 3.

45 El primer paso se realizó con calefacción convencional. Se añadió triglicérido proveniente del aceite de ricino, el catalizador de Shvo, y 2-butanona atmósfera inerte y se calentó a reflujo durante 6 h. A continuación, el crudo de reacción se filtró a través de celita y posteriormente se eliminó el disolvente a vacío. El rendimiento de la reacción oscila entre un 60% y un 90%.

50 El segundo paso se lleva a cabo en microondas. Se añadió el oxoácido proveniente del correspondiente éster y NaOH 10% p/v. Se calentó a 150°C durante 30 min. Por último, se recuperó el ácido sebácico mediante precipitación y filtración. El rendimiento de la reacción es de un 61%.

Ejemplo 4.

55 El primer paso se realizó con calefacción convencional. Se añadió el ácido graso hidroxilado proveniente del aceite de ricino, el catalizador de Shvo y acetona bajo atmósfera inerte y se calentó a reflujo durante 6 h. A continuación, el crudo de reacción se filtró a través de celita y posteriormente se eliminó el disolvente a vacío. El rendimiento de la reacción oscila entre un 60% y un 90%.

60 El segundo paso se lleva a cabo en calefacción convencional. Se añadió el oxoácido correspondiente y NaOH 6% p/v. Se calentó a 150°C durante 1 h. Por último, se acidificó el medio hasta pH 6 y se recuperó el correspondiente

oxoácido saturado.

Posteriormente se acidificó a pH 2 y se recuperó el ácido sebácico mediante filtración. El rendimiento global de la reacción es de un 48%.

5

Ejemplo 5.

El primer paso se realizó con calefacción convencional. Se añadió el éster metílico del ácido graso proveniente del aceite de ricino, el catalizador (η^5 -Ph₄C₄COH)(CO)₂RuCl, cloroformo y 3-buten-2-ona bajo atmósfera inerte y se calentó a reflujo durante 9 h.

10

A continuación, el crudo de reacción se filtró a través de celita y posteriormente se eliminó el disolvente a vacío. El rendimiento de la reacción oscila entre un 60% y un 90%.

15

El segundo paso se lleva a cabo en microondas. Se añadió el éster del correspondiente oxoácido y NaOH 10% p/v. Se calentó a 150°C durante 30 min. Por último, se recuperó el ácido sebácico mediante precipitación y filtración. El rendimiento de la reacción es de un 65%.

20

Ejemplo 6.

El primer paso se realizó con calefacción convencional. Se añadió el éster metílico del ácido graso proveniente del aceite de ricino, el catalizador de Shvo, soportado sobre sílice, y tolueno y acetofenona bajo atmósfera inerte y se calentó a reflujo durante 9 h.

25

A continuación, el crudo de reacción se filtró a través de celita y posteriormente se eliminó el disolvente a vacío. El rendimiento de la reacción oscila entre un 60% y un 90%.

30

El segundo paso se llevó a cabo en calefacción convencional. Se añadió el éster metílico del oxoácido o correspondiente y NaOH 6% p/v. Se calentó a 150°C durante 1 h. Por último, se acidifica el medio hasta pH 6 y se recuperó el correspondiente oxoácido saturado.

35

Ejemplo 7. Valoración del rendimiento de la etapa c) del procedimiento

Para el caso de emplear el 12-oxo-10-octadecenoato de metilo y NaOH en la etapa c) del procedimiento se llevó a cabo un estudio complementario sobre la influencia de la concentración de la base en el rendimiento final. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

40

Tabla 1. Rendimientos obtenidos para el ácido sebácico preparado a partir del 12-oxooctadecenoato de metilo.

<i>Relaciones molares</i>		<i>Rendimiento (%)</i>
<i>Éster</i>	<i>NaOH</i>	
1	39	85
1	31	70
1	23	83
1	15,5	79
1	9,3	74
1	7,8	61

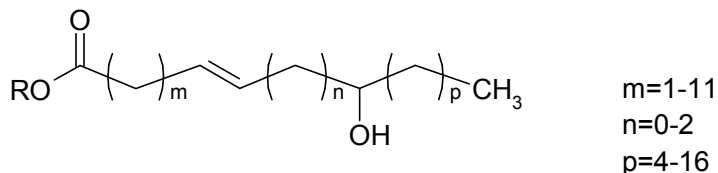
ES 2 394 244 A1

1	4,6	66
1	2,3	86

- 5 Con dicha tabla se demuestra que el segundo paso del proceso, llevado a cabo sobre el producto ya oxidado, se puede realizar empleando un medio básico con una concentración de base mucho menor que la empleada en los procedimientos hasta ahora descritos, donde siempre se emplea una alta concentración de base, lo que incide en: a) una mayor producción de sales residuales, después de la correspondiente neutralización, b) una mayor velocidad de deterioro de los reactores y c) un mayor problema con la formación de jabones.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados que comprende las etapas de:
a) oxidar un ácido graso o éster hidroxilado insaturado, que se define por la fórmula (I),



Fórmula (I)

donde R representa: un H, un radical alquilo C₁-C₆ polihidroxilado o no, preferentemente un radical alquilo C₁-C₃, un resto de diacilglicérido o monoglicérido o un radical arilo preferentemente fenilo hidroxilado o metoxilado; en presencia de un catalizador de rutenio, y en presencia de un disolvente seleccionado entre: un disolvente halogenado, un disolvente aromático y/o un disolvente con un grupo carbonilo o mezcla de ellos;

b) filtrar el producto obtenido en la etapa a)

c) calentar el producto obtenido en la etapa b) en presencia de una disolución acuosa básica,

d) acidificar para precipitar el ácido dicarboxílico saturado obtenido en la etapa c),

e) recuperar el producto de la etapa d).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el disolvente se selecciona entre: cloroformo, tolueno, 2-butanona, acetona o mezcla de ellos.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, la etapa a) se realiza en presencia del compuesto de fórmula R₁COR₂, CO₂ o mezclas de ellos, donde:

R₁ se selecciona independientemente del grupo formado por H, alquilo C₁-19, alqueno C₁-19, alquino C₁-19, cicloalquilo C₃-6 o arilo, el arilo puede estar sustituido preferentemente al menos con un grupo nitro y

R₂ se selecciona independientemente del grupo formado por H, alquilo C₁-6, polihidroxilado o no, alqueno C₁-6, alquino C₁-6, cicloalquilo C₃-6, un resto de diacilglicérido o monoglicérido o arilo; el arilo puede estar sustituido preferentemente por un grupo nitro, una cetona C₁-6 lineal, ramificada o cíclica o un grupo alcoxi OC₁-C₂₀ saturado o insaturado;

o R₁ y R₂ pueden estar unidos para formar un anillo de 3 a 12 miembros, anillo puede ser saturado o insaturado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de fórmula general R₁COR₂ se selecciona entre: acetona, 2-butanona, 3-buten-2-ona, 5-metil-1,3-ciclohexadiona, 2,4-pentadiona, para-benzoquinona, benzaldehído, 3-nitrobenzaldehído, acroleína, benzofenona, acetofenona, 3,5-dinitroacetofenona, furfural o 5-nitrofurfural, laurato de alilo, carbonato de alilo, acrilato de alilo, linoleato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, mezclas de acilglicéridos insaturados.

5.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el catalizador se selecciona entre: rutenio, catalizador de Shvo, catalizador de Bäckvall, RuCl₂(PPh₃)₂ o (η⁵-Ph₄C₄COH)(CO)₂RuCl.

6.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-5 caracterizado porque el catalizador se encuentra libre o sobre un soporte de sílice, carbono o alúmina.

7.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-6 caracterizado porque la etapa b) se realiza sobre un lecho de celita o de tierras diatomeas.

8.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-7 caracterizado porque la etapa e) de recuperación se realiza mediante filtración o centrifugación.

9.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-8 caracterizado porque entre la etapa b) y la etapa c) se elimina el disolvente utilizado en la etapa a).

10.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-9 caracterizado porque el procedimiento además comprende una etapa f) de secado del sólido obtenido.

11.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-10 caracterizado porque el producto de partida es ácido ricinoleico, ricinoleato de metilo, ricinoleato de etilo o aceite de ricino.

12.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque la etapa a) se realiza a una temperatura comprendida entre 60°C y 110°C, y la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 130°C y 160°C.

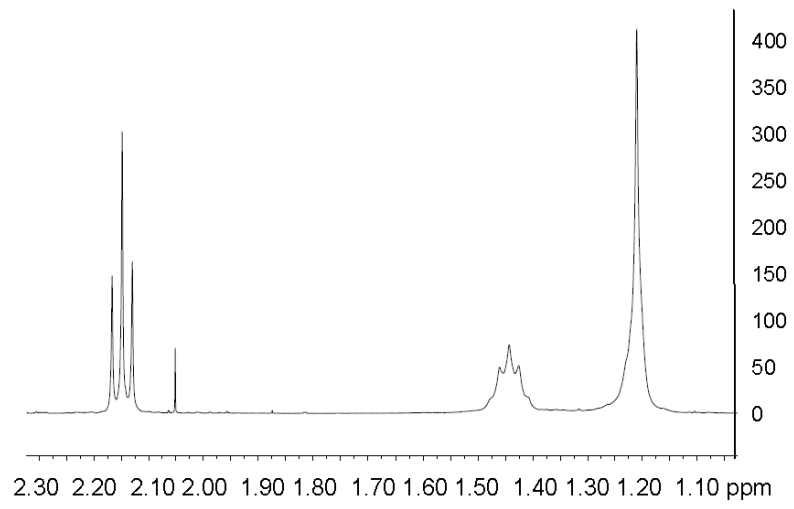


FIG. 1

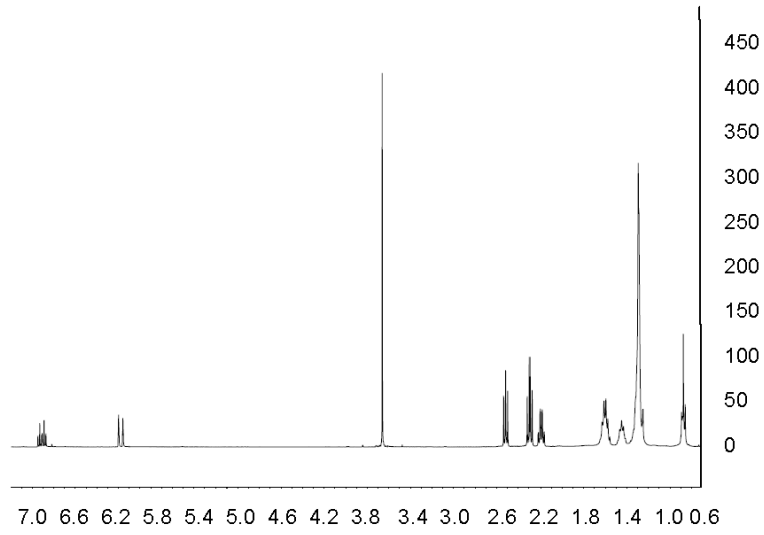


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201231794

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.11.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008155506 A1 (ARKEMA) 24.12.2008, resumen; reivindicaciones.	1-12
A	US 7634917 B1 (THE UNITED STATES OF AMERICA) 19.05.2009, resumen; reivindicaciones.	1-12
A	S SHAHANE et al., Catalysis Science & Technology 2012, vol 2, págs 1425-1428. "Acceptorless ruthenium catalyzed dehydrogenation of alcohols to ketones and esters", página 1427, esquema 2.	1-12
A	EP 701989 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE) 20.03.1996, resumen.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.12.2012

Examinador
M. P. Fernández Fernández

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C55/02 (2006.01)

C07C55/20 (2006.01)

C07C51/245 (2006.01)

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

C07C

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

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.12.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008155506 A1 (ARKEMA)	24.12.2008
D02	US 7634917 B1 (THE UNITED STATES OF AMERICA)	19.05.2009
D03	S SHAHANE et al., Catalysis Science & Technology 2012, vol 2, págs 1425-1428. "Acceptorless ruthenium catalyzed dehydrogenation of alcohols to ketones and esters", página 1427, esquema 2.	04.2012

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

La solicitud describe un procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados (reivindicaciones 1-12) caracterizado porque comprende las etapas:

- Oxidación de un hidroxí-ácido graso de fórmula (I) de la reivindicación 1 utilizando un catalizador de rutenio
- Filtrar el producto y suspender en una disolución acuosa básica
- Acidificar para obtener el ácido dicarboxílico saturado.

El procedimiento se utiliza especialmente partiendo de ácido ricinoleico para obtener ácido sebácico (reivindicación 11).

El documento D1 divulga un procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos saturados a partir de ácidos grasos monoinsaturados, comprende como primer paso una pirólisis, en segundo lugar una reacción de metátesis y finalmente hidrogenación del doble enlace para obtener el diácido saturado. El procedimiento divulgado en D1 es pues distinto del descrito en la solicitud y se considera inventivo puesto que es necesario probar distintas condiciones experimentales para optimizar la obtención de los compuestos deseados.

El documento D2 divulga un método para producir ácidos dicarboxílicos a partir de un ácido graso insaturado, tal como el ácido ricinoleico entre otros (reivindicación 13) utilizando un catalizador de Ru (catalizador de Grubbs), en este método el ácido dicarboxílico que se obtiene es un ácido dicarboxílico insaturado (reivindicación 16). En el documento D3 un proceso similar conduce al oxo-derivado por oxidación del doble enlace (ver página 1427 esquema 2). En D2 y D3 no se obtiene pues el ácido dicarboxílico saturado que se busca.

En conclusión se considera que el método de la solicitud es nuevo e inventivo y por tanto las reivindicaciones 1-12 cumplen los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.