

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 040**

51 Int. Cl.:

C07C 67/333 (2006.01)

C07C 67/313 (2006.01)

C07C 69/48 (2006.01)

C07C 69/716 (2006.01)

C07C 51/285 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

C07C 51/373 (2006.01)

C07C 51/34 (2006.01)

C07C 59/147 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2012 E 12159467 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2502899**

54 Título: **Síntesis de ácidos alfa,omega-dicarboxílicos y sus ésteres a partir de derivados de ácidos grasos insaturados**

30 Prioridad:

25.03.2011 DE 102011015150

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

25.11.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HANNEN, PETER;
HÄGER, HARALD y
ROOS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 552 040 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

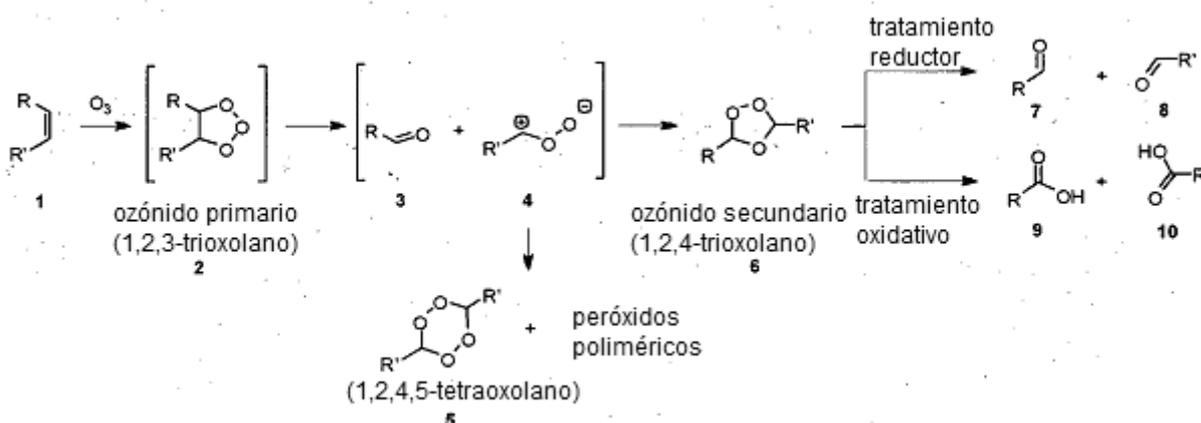
Síntesis de ácidos alfa,omega-dicarboxílicos y sus ésteres a partir de derivados de ácidos grasos insaturados

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos alfa,omega- dicarboxílicos o sus ésteres mediante ozonolisis y subsiguiente oxidación.

- 5 Por ozonolisis, en el sentido de la invención, se entiende la disociación de un doble enlace carbono-carbono mediante la acción de ozono. En función del modo de tratamiento, se obtienen compuestos de carbonilo, alcoholes o ácidos carboxílicos.

Por ácidos alfa,omega-dicarboxílicos se entienden ácidos carboxílicos con dos grupos carboxilo, estando sustituida la cadena de carbonos en la posición 1 y en la posición terminal con un grupo carboxilo.

- 10 La ozonolisis de olefinas representa un método importante para la preparación de ácidos carboxílicos, aldehídos y alcoholes (Baily, P.S., Ozonation in Organic Chemistry, Academic; Nueva York, NY, 1978, Vol. 1). El núcleo de este tipo de reacción es la cicloadición 1,3-dipolar de ozono a un doble enlace C,C de una olefina (1) bajo formación del ozónido primario (1,2,3-trioxolano, 2). En el caso de esta especie se trata de un compuesto intermedio inestable que se descompone inmediatamente en el fragmento de aldehído (3) y en un óxido de carbonilo (4) (Esquema 1).



15

Esquema 1: Mecanismo de la ozonolisis con subsiguiente tratamiento.

- El óxido de carbonilo se puede, por una parte, polimerizar o bien dimerizar para formar un 1,2,4,5-tetraoxolano (5), o se puede recombinar en una cicloadición adicional para formar un ozónido secundario (1,2,4-trioxolano, 6). Partiendo del compuesto 6 se pueden preparar aldehídos (7, 8) a través de un tratamiento reductor o bien ácidos carboxílicos (9, 10) a través de un tratamiento oxidativo (Kropf, H., Houben-Weyl Methoden Der Organischen Chemie; Kropf H. Comp.; Georg Thieme Stuttgart, 1988; Vol. E13/2, pág. 1111.; Smith, M.B. March, J. March's Advanced Organic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc; 2001, 5ª Ed., pág. 1522). Los aldehídos de nuevo pueden continuar reduciéndose para formar el alcohol.
- 20

- Un inconveniente esencial de esta secuencia de reacción es la formación de los ozónidos secundarios, la mayoría de las veces explosivos, peróxidos poliméricos o bien 1,2,4,5-tetraoxolanos que, en parte, representan compuestos estables y que, por lo tanto, pueden acumularse en posteriores etapas de reacción y de tratamiento y pueden representar un riesgo considerable (Kula, J. Chem. Health Saf. 1999, 6, 21; Gordon, P.M. Chem. Eng. News 1990, 68, 2). Además de ello, en el caso de un tratamiento oxidativo o bien reductor de ozónidos secundarios debe emplearse un equivalente de oxidación o bien reducción (oxígeno, peróxido de hidrógeno o bien sulfuro de dimetilo, trifenilfosfina, etc.).
- 25
- 30

Otro problema se manifiesta en el caso de la reacción de oxidación. Si la oxidación se lleva a cabo a bajas temperaturas, discurre muy lentamente, pero un aumento de la temperatura conduce a una formación potenciada de

productos secundarios que deben ser separados de forma compleja en etapas de procedimiento adicionales. A ellas pertenece, p. ej., la degradación de la cadena mediante descarboxilación.

5 A partir del documento GB 841653 A es conocido que ácidos grasos insaturados pueden hacerse reaccionar mediante ozonolisis y subsiguiente oxidación para formar ácidos monobásicos y dibásicos. Como agente oxidante se emplea oxígeno.

El documento DE 3715464 A1 describe la obtención de ácido diperazelaico a partir de una mezcla de ácidos grasos insaturados mediante disociación de grasas, destilación, ozonolisis oxidativa de la mezcla de ácidos grasos así obtenida y reacción del ácido azelaico así obtenido con peróxido de hidrógeno para dar ácido diperazelaico.

10 La misión técnica de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de ácidos alfa,omega-dicarboxílicos o sus ésteres que evite la formación de ozónidos y que posibilite una reacción directa del producto de reacción de la ozonolisis para la oxidación.

Otro problema técnico es modificar el procedimiento de modo que se acelere la oxidación de las mezclas de reacción obtenidas a partir de la ozonolisis.

15 Estos problemas técnicos se resuelven mediante un procedimiento para la preparación de ácidos alfa,omega-dicarboxílicos o sus ésteres, caracterizado por las siguientes etapas
a. ozonolisis de ácidos grasos o derivados de ácidos grasos insaturados,
b. oxidación de la mezcla de reacción obtenida a partir de la ozonolisis en ácidos alfa,omega-dicarboxílicos o sus ésteres, en donde, en la etapa b) como catalizador se añade un ácido con un valor pKs menor que o igual a cero, medido a 25°C, y
20 en donde el procedimiento se lleva a cabo utilizando un disolvente.

Sorprendentemente, se ha encontrado que ácidos alfa,omega-dicarboxílicos o bien sus ésteres pueden formarse fácilmente en una etapa a través de una ozonolisis y subsiguiente oxidación. En este caso, es esencial que la formación de los ácidos dicarboxílicos tenga lugar a través de aldehídos formados de modo intermedio y no a través de la oxidación de ozónidos secundarios.

25 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa de ozonolisis no resultan ozónidos poliméricos ni oligoméricos. Un aspecto esencial de la invención descrita es la clara aceleración de la oxidación mediante la adición de cantidades catalíticas de un ácido fuerte.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se ha de considerar una combinación a base de ozonolisis y oxidación. En este caso, la mezcla de reacción de la ozonolisis se somete, sin tratamiento, a las condiciones de una oxidación adicional en el derivado de ácido dicarboxílico.

En una forma de realización preferida, como catalizador se emplea un ácido elegido del grupo consistente en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico o mezclas de los mismos. El empleo de ácido sulfúrico concentrado o ácido perclórico es particularmente preferido.

35 En la reacción pueden utilizarse básicamente diferentes disolventes. Así, es conocido que mediante el uso de una disolución de 5 a 10% en peso de agua en acetona, a través de una ozonolisis, se puede preparar selectivamente, a partir de éster metílico del ácido oleico, nonanal y éster metílico del ácido 9-oxononanoico (Dussault, P. H., Journal of Chemistry 2008, 73, 4688-4690).

40 En el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, junto a acetona pueden emplearse también, con resultados equiparablemente buenos, otros disolventes tales como, por ejemplo, metiletilcetona, alcoholes (tales como isopropanol, terc.-butanol, etc.) o ácidos carboxílicos.

En una forma de realización preferida, como disolvente se emplea un ácido carboxílico alifático en mezcla con al menos 0,5% en peso de agua, referido a la cantidad total de disolvente.

En una forma de realización particularmente preferida, el disolvente contiene 1 a 20% en peso de agua, de manera muy particularmente preferida 2 a 15% en peso de agua, referido a la cantidad total de disolvente.

En una forma de realización particularmente preferida, la proporción de agua en la mezcla de reacción está presente al menos en cantidad estequiométrica con respecto al número de los dobles enlaces que han reaccionado del ácido graso o del derivado de ácido graso.

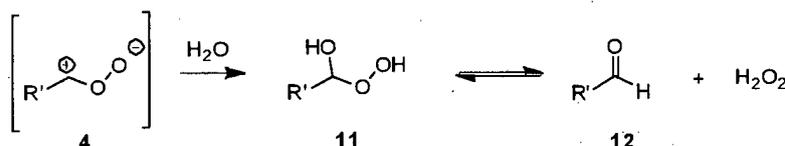
5 De manera preferida, como disolvente se emplea un ácido carboxílico alifático C₁-C₁₅, de manera particularmente preferida C₃-C₁₀. Son muy particularmente preferidos ácido propiónico y/o ácido acético.

Como ácidos grasos o sus ésteres con al menos un doble enlace se prefieren ácidos grasos o derivados de ácidos grasos insaturados, elegidos del grupo ácido oleico, éster alquílico del ácido oleico, ácido undecilénico, éster alquílico del ácido undecilénico, ácido erúcico, éster alquílico del ácido erúcico o mezclas de los mismos.

10 En una forma de realización preferida, la etapa de oxidación b. se lleva a cabo a una temperatura menor que o igual a 110°C, de manera particularmente preferida menor que o igual a 100°C. El procedimiento puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua.

15 Como agente oxidante se emplea en la reacción preferiblemente peróxido de hidrógeno y/o un ácido peroxocarboxílico. Un equivalente de peróxido de hidrógeno por doble enlace disociado se forma durante la ozonolisis mediante reacción del agua con el ozónido primario y luego puede emplearse de manera particularmente preferida en la etapa de oxidación. Ácidos peroxocarboxílicos son asimismo preferidos, ya que éstos se pueden formar a partir del peróxido de hidrógeno junto con los ácidos carboxílicos presentes como disolvente.

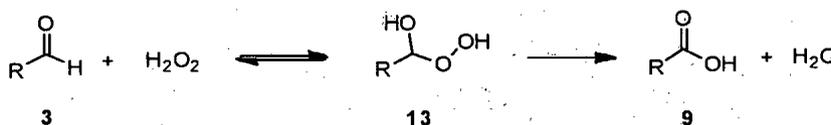
20 El procedimiento se distingue por su realización segura en comparación con procedimientos conocidos. Ozónidos o bien el óxido de carbonilo que se forma de modo intermedio son captados directamente por el agua. El aducto designado como hidroperóxido 11 a base de ozónido y agua se presenta en equilibrio con el aldehído 12 y peróxido de hidrógeno (Esquema 2).



Esquema 2: Captación del óxido de carbonilo 4 con agua y subsiguiente eliminación reversible de peróxido de hidrógeno.

25 La formación de peróxido de hidrógeno durante la ozonolisis puede entonces aprovecharse de manera particularmente ventajosa en un tratamiento oxidativo. Junto a la prevención ya mencionada de la formación de ozónidos peligrosos, durante la reacción se forma directamente un equivalente de oxidación.

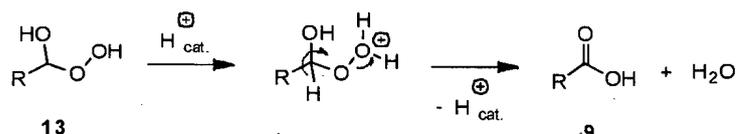
30 El equilibrio mostrado en el Esquema 2 puede aprovecharse bajo el ajuste de condiciones de reacción adecuadas con el fin de oxidar un grupo carbonilo en un grupo carboxilo. Tal como se muestra en el Esquema 3, peróxido de hidrógeno se añade primeramente de forma reversible al aldehído 3 bajo la formación de hidroperóxido 13. Bajo la disociación de un ion hidrogenio se forma, a partir del aducto 13, de manera irreversible el compuesto de carboxilo 9. Esta reacción discurre preferiblemente a temperaturas elevadas de 100 a 200°C, preferiblemente de 150°C.



Esquema 3: Adición de peróxido de hidrógeno con subsiguiente descomposición del hidroperóxido en ácido carboxílico.

La oxidación a temperaturas bajas por debajo de 100°C discurre sin catalizadores de manera relativamente lenta y, en virtud de la formación reforzada de productos secundarios, no entra en consideración un aumento de la temperatura.

- 5 Se ha encontrado que la adición de cantidades catalíticas de un ácido acelera intensamente la descomposición del hidroperóxido y, con ello, la oxidación en conjunto. Por una parte, con ello se puede reducir fuertemente la duración de la reacción, por otra parte y acompañado de ello, sólo es posible una reacción en el caso de temperaturas claramente más bajas. Con ello, se puede evitar la formación de productos secundarios indeseados mediante un tiempo de reacción largo a temperatura elevada. Se supone que mediante la protonización del grupo hidroperóxido se favorece la descomposición (Esquema 4).



10

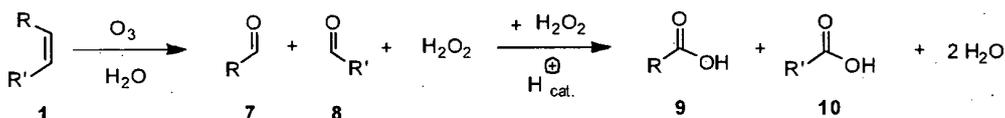
Esquema 4: Descomposición acelerada del hidroperóxido en ácido carboxílico mediante catálisis con ácido

Un claro efecto catalítico lo muestran durante la reacción descrita no obstante sólo ácidos con un valor pK_s suficientemente pequeño, menor que o igual a 0, medido a 25°C.

- 15 Así, la reacción se acelera intensamente, por ejemplo, mediante cantidades catalíticas de ácido sulfúrico concentrado o ácido perclórico. Particularmente preferido es, no obstante, el empleo de ácido sulfúrico como catalizador.

- 20 Junto a la reacción directa mostrada en el Esquema 4 del grupo carbonilo con peróxido de hidrógeno para dar el grupo carboxílico es imaginable, bajo las condiciones de reacción, también una oxidación por parte de un ácido peroxocarboxílico. El ácido peroxocarboxílico se forma bajo catálisis con ácido a partir del ácido carboxílico empleado como disolvente y peróxido de hidrógeno. El ácido peroxocarboxílico se añade al grupo carbonilo y se descompone de nuevo bajo formación de dos grupos carboxilo.

- 25 Con el fin de oxidar los dos fragmentos de la ozonólisis (Esquema 1, Compuestos 3 y 4) en el ácido carboxílico correspondiente, se requiere entonces otro equivalente de oxidación. En el procedimiento de acuerdo con la invención, esto se consigue de manera particularmente sencilla mediante la adición de otro equivalente de peróxido de hidrógeno, con lo cual tiene lugar una oxidación completa en los ácidos carboxílicos (Esquema 5).



Esquema 5: Ozonólisis con subsiguiente oxidación mediante adiciones de peróxido de hidrógeno.

- 30 El empleo de peróxido de hidrógeno como agente oxidante tiene, además, la ventaja de que se puede dosificar bien y que, después de la reacción, sólo resulta agua como producto de descomposición. Estas son ventajas esenciales para un procedimiento técnico con respecto, p. ej., al uso de oxígeno del aire como agente oxidante, dado que el sistema de reacción se presenta monofásico, no se forman mezclas gaseosas explosivas y no tiene que tener lugar separación compleja alguna de mezcla de reacción arrastrada en la corriente del gas de escape. La oxidación puede llevarse a cabo en tandas o de forma continua. En el caso de una oxidación continua se utiliza preferiblemente un reactor capilar en el que se produce un buen intercambio de calor.

- 35 Otra ventaja de la oxidación catalizada por ácidos se encuentra en la disociación simultánea del grupo éster en el caso del empleo de ésteres de ácido graso correspondiente. Con ello, uno de los productos no se presenta como monoéster del ácido dicarboxílico, sino como ácido dicarboxílico, lo cual simplifica claramente el tratamiento de la mezcla de reacción.

Como ácidos grasos o derivados de ácidos grasos se emplean aquellos con al menos un doble enlace. En este caso, como ácidos grasos o derivados de ácidos grasos se prefieren en particular compuestos elegidos del grupo ácido oleico, éster alquílico del ácido oleico, ácido undecilénico, éster alquílico del ácido undecilénico, ácido erúxico, éster alquílico del ácido erúxico, o mezclas de los mismos.

- 5 Como productos de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse, sin embargo, también otros ácidos grasos o derivados de ácidos grasos insaturados. A ellos pertenecen, por ejemplo, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido petroselinico, ácido elaidico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido icosénico, ácido cetoleico y ácido nervónico y sus ésteres. En este caso, se trata de ácidos grasos monoinsaturados. Además, también pueden emplearse ácidos grasos poli-insaturados tales como, por ejemplo, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido de la caléndula, ácido punícico, ácido elaeostearico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, o sus ésteres.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo como sigue. La ozonolisis se lleva a cabo primeramente en un disolvente que es preferiblemente un ácido carboxílico. Particularmente adecuados son, por ejemplo, ácido propiónico, ácido acético o ácido pelargónico. El éster de ácido graso insaturado se presenta en una concentración de 0,1 a 1 mol/L. En el caso de las concentraciones mayores de ésteres de ácido graso debe tenerse en cuenta que la cantidad de agua añadida tiene que presentarse siempre al menos de forma estequiométrica con respecto al número de los dobles enlaces que han reaccionado. La mezcla de reacción se presenta preferiblemente de forma monofásica. En principio, la reacción puede tener lugar, sin embargo, también con una mezcla de reacción polifásica. La ozonolisis se lleva a cabo preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 0 a 50°C, particularmente preferida es una temperatura de reacción de 20 a 30°C.

20 Por ozonolisis en el sentido de la invención se entiende la reacción de un ácido graso o de un derivado de ácido graso con ozono.

25 Habitualmente, para la creación de ozono se utiliza un generador de ozono. Este generador de ozono utiliza como gas de alimentación aire técnico o una mezcla a base de dióxido de carbono y oxígeno. En el generador de ozono, el ozono se prepara mediante descarga eléctrica silenciosa. En este caso, se forman radicales oxígeno que se hacen reaccionar con moléculas de oxígeno para formar ozono.

30 La mezcla de reacción obtenida a partir de la ozonolisis puede someterse, sin tratamiento ulterior y separación, a la etapa de oxidación. Para ello, se utiliza un agente oxidante que es preferiblemente peróxido de hidrógeno o un ácido peroxycarboxílico. Referido al número de los dobles enlaces en el sustrato (ácido graso o derivado de ácido graso) se añade otro equivalente de agente oxidante, y la mezcla se calienta hasta temperaturas en el intervalo menor que o igual a 110°C, preferiblemente menor que o igual a 100°C. De manera muy particularmente preferida, la reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 90 a 110°C. La oxidación puede llevarse a cabo también a temperaturas más bajas, discurriendo la reacción en este caso, sin embargo, de forma más lenta. A temperaturas por encima de 110°C se acelera ciertamente la formación de los productos de reacción, pero se forma una concentración mayor de productos secundarios.

35 La secuencia de reacción ozonolisis y oxidación se puede llevar a cabo de forma continua, teniendo lugar la ozonolisis preferiblemente en un reactor de lecho fluido en el que los reaccionantes son conducidos en contracorriente por encima de un apilamiento de cuerpos de relleno. Directamente unido a la parte de ozonolisis se encuentra un reactor capilar en el que tiene lugar la oxidación. Entre la parte de la ozonolisis y de oxidación del sistema de aparatos se aporta dosificadamente a la mezcla de reacción de forma continua el agente oxidante, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

El procedimiento de acuerdo con la invención presenta las siguientes ventajas:

Mediante la adición de agua se evitan ozónidos secundarios y oligoméricos. Con ello, el procedimiento de acuerdo con la invención se configura de manera más segura, dado que estas sustancias son explosivas.

- 45 Otra ventaja consiste en que en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar directamente la formación de en cada caso un equivalente de los dos posibles productos intermedios de aldehído y un equivalente de peróxido de hidrógeno que puede emplearse durante la reacción ulterior para la oxidación.

Otra ventaja es que la oxidación tiene lugar de forma completa, reaccionando los aldehídos que se forman como producto intermedio mediante la adición de sólo un equivalente adicional de peróxido de hidrógeno para dar los

ácidos carboxílicos correspondientes, mientras que el otro equivalente se forma mediante la reacción durante la ozonolisis.

Además, la reacción se acelera mediante la adición catalítica de un ácido fuerte y, por lo tanto, puede llevarse a cabo de forma más rentable.

5 Los siguientes ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 – Ejemplo comparativo

Ozonolisis y oxidación sin adición de ácido

10 20 g de una disolución 0,182 molal de éster metílico del ácido oleico (95% puro) en una mezcla de disolventes a base de ácido propiónico y agua (15 equivalentes referida a moles de doble enlace) se disponen en un matraz de dos bocas con tubo de introducción de gas y refrigerador de reflujo. El gas de alimentación, consistente en 5% en vol. de oxígeno en dióxido de carbono se conduce un caudal de 40 mL/min a través de un generador de ozono. En este caso, el generador de ozono está ajustado a la potencia máxima. La mezcla gaseosa con contenido en ozono se conduce bajo agitación en la mezcla de reacción. La corriente de gas de escape es conducida a través de frascos lavadores de gas en una disolución acuosa de yoduro de potasio al 5%. Al cabo de 60 minutos, el sustrato ha reaccionado, tras lo cual se interrumpe la introducción de gas. La mezcla de reacción tiene, de acuerdo con el análisis por GC, un contenido de 39,5% en peso de 9-nonanal y 38,2% en peso de éster metílico del ácido 9-oxononanoico.

15 La mezcla de reacción se calienta luego, mediante la adición de peróxido de hidrógeno (0,454 g de una disolución acuosa al 30%) en un baño de aceite, hasta 100°C. Al cabo de 120 minutos, el nonanal o bien éster metílico del ácido 9-oxononanoico han reaccionado por completo para dar los respectivos compuestos de carboxilo. Análisis por CG: 41,05% de ácido pelargónico, 39,65% de éster monometílico del ácido azelaico (señal FID, datos en porcentaje de superficie no corregido).

Ejemplo 2

25 Ozonolisis y oxidación con adición de ácidos

30 20 g de una disolución 0,182 molal de éster metílico del ácido oleico (95% puro) en una mezcla de disolventes a base de ácido propiónico y agua (15 equivalentes referida a moles de doble enlace) se disponen en un matraz de dos bocas con tubo de introducción de gas y refrigerador de reflujo. El gas de alimentación, consistente en 5% en vol. de oxígeno en dióxido de carbono se conduce un caudal de 40 mL/min a través de un generador de ozono. En este caso, el generador de ozono está ajustado a la potencia máxima. La mezcla gaseosa con contenido en ozono se conduce bajo agitación en la mezcla de reacción. La corriente de gas de escape es conducida a través de frascos lavadores de gas en una disolución acuosa de yoduro de potasio aprox. al 5%. Al cabo de 60 minutos, el sustrato ha reaccionado, tras lo cual se interrumpe la introducción de gas. La mezcla de reacción tiene, de acuerdo con el análisis por GC, un contenido de 39,5% en peso de 9-nonanal y 38,2% en peso de éster metílico del ácido 9-oxononanoico.

35 La mezcla de reacción se calienta luego, mediante la adición de peróxido de hidrógeno (0,454 g de una disolución acuosa al 30%) y ácido sulfúrico (0,019 g, al 95%) en un baño de aceite, hasta 100°C. Al cabo de 75 minutos, el nonanal o bien éster metílico del ácido 9-oxononanoico han reaccionado por completo para dar los respectivos compuestos de carboxilo. Análisis por CG: 40,22% de ácido pelargónico, 38,50% de derivado del ácido azelaico (21,90% de éster mono-metílico del ácido azelaico + 16,6% de ácido azelaico) (señal FID, datos en porcentaje de superficie no corregido).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácidos alfa,omega-dicarboxílicos o sus ésteres, caracterizado por las siguientes etapas:
- a. ozonolisis de ácidos grasos o derivados de ácidos grasos insaturados,
- 5 b. oxidación de la mezcla de reacción obtenida a partir de la ozonolisis en ácidos alfa,omega-dicarboxílicos o sus ésteres, en donde, en la etapa b) como catalizador se añade un ácido con un valor pKs menor que o igual a cero, medido a 25°C, y
- en donde el procedimiento se lleva a cabo utilizando un disolvente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador se elige del grupo consistente en
10 ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico o mezclas de los mismos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo con un ácido carboxílico alifático en mezcla con al menos 0,5% en peso de agua como disolvente, referido a la cantidad total de disolvente.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el disolvente contiene 1 a 20% en peso de
15 agua, referido a la cantidad total de disolvente.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el disolvente contiene 2 a 15% en peso de agua, referido a la cantidad total de disolvente.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que el disolvente contiene 5 a 10% en peso de
20 agua, referido a la cantidad total de disolvente, pero se presenta al menos en cantidad estequiométrica con respecto al número de dobles enlaces que han reaccionado del ácido graso o del derivado de ácido graso.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se emplean ácidos grasos o derivados de ácidos grasos con al menos un doble enlace.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la ozonolisis (etapa a)) y la oxidación
25 (etapa b)) se llevan a cabo directamente una tras otra sin aislamiento ni tratamiento de la mezcla de reacción de la ozonolisis.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que como ácidos grasos o derivados de ácidos grasos insaturados se emplean compuestos elegidos del grupo ácido oleico, éster alquílico del ácido oleico, ácido undecilénico, éster alquílico del ácido undecilénico, ácido erúcido, éster alquílico del ácido erúcido.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que como disolvente se utiliza un ácido
30 carboxílico C₁ a C₁₅ alifático, preferiblemente un ácido carboxílico C₃ a C₁₀ alifático.
11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que como disolvente se utiliza ácido propiónico y/o ácido acético.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la oxidación (etapa b)) se lleva a cabo a una temperatura menor que o igual a 110°C, preferiblemente menor que o igual a 100°C.
- 35 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo de forma continua o en tandas.
14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que en la etapa de oxidación b) se emplea peróxido de hidrógeno y/o un ácido peroxocarboxílico como agente oxidante.