

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 890**

51 Int. Cl.:

C07C 51/36 (2006.01) **C07C 57/13** (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01) **C07C 69/593** (2006.01)

C07C 69/50 (2006.01)

C07C 69/34 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

C07C 55/20 (2006.01)

C07C 55/12 (2006.01)

C07C 51/353 (2006.01)

C07C 67/46 (2006.01)

C07C 67/47 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2008 E 08805973 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2158179**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis de diácidos o diésteres a partir de ácidos y/o de ésteres grasos naturales**

30 Prioridad:

13.06.2007 FR 0755733

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

02.06.2016

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:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 572 890 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).

DESCRIPCION

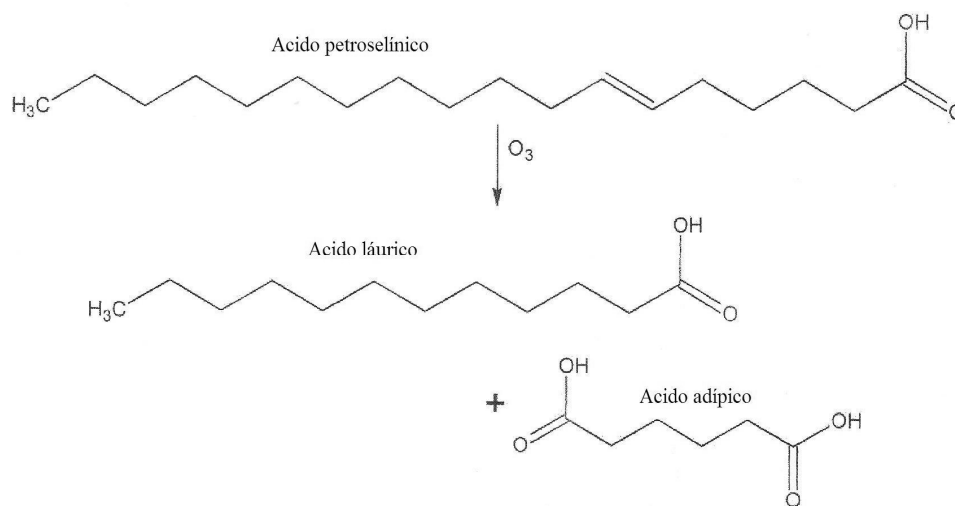
Procedimiento para la síntesis de diácidos o diésteres a partir de ácidos y/o de ésteres grasos naturales

5 Descripción

La invención se refiere a un procedimiento de síntesis por metátesis de diácidos o de diésteres de cadenas largas saturadas, a partir de un ácido graso o de un éster graso mono-insaturado, bien sea natural, bien sea resultante de la transformación directa de un aceite natural.

10 Los diácidos se obtienen industrialmente mediante diferentes métodos, aunque todos presentan ciertos inconvenientes. En la enciclopedia Kirk-Othmer vol. A8 páginas 523 - 539 se encuentran desarrollados un gran número de estos métodos.

15 Pueden distinguirse los métodos por degradación, como por ejemplo la ozonólisis, o la oxidación de ácidos grasos vegetales.

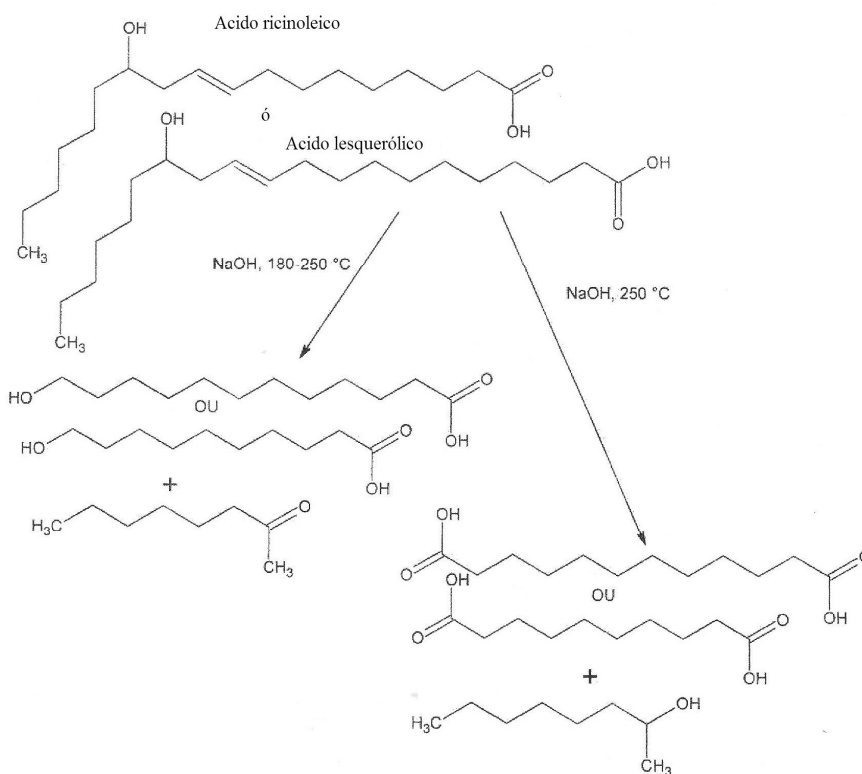


20 La ozonólisis del ácido oleico, del ácido petroselínico y del ácido erúxico, permite producir respectivamente los diácidos de 9, 6 y 13 átomos de carbono según el proceso de reacción anterior, para el ácido petroselínico.

Otro ejemplo es el fraccionamiento del ácido ricinoleico por acción de la sosa cáustica a una temperatura superior a 180 °C. Este método utilizado industrialmente permite obtener el diácido con 10 átomos de carbono.

25 El mismo método, como está ilustrado en el esquema que sigue, puede ser aplicado al ácido lesquerólico y conduce a la formación de un diácido de 12 átomos de carbono. Este método presenta la ventaja de utilizar primeras materias renovables pero está limitado esencialmente al diácido de 10 átomos de carbono estando el ácido lesquerólico poco difundido, por lo cual este método se utiliza relativamente poco.

30



Se puede citar también la degradación oxidante de los ácidos monocarboxílicos por acción del N_2O_4 . La oxidación del ácido esteárico permite obtener una mezcla de ácido sebáico y ácido caprílico; a partir del ácido palmítico se puede obtener el ácido subérico.

Es igualmente posible obtener los diácidos a partir de moléculas de tamaño más pequeño utilizando técnicas derivadas de la carbonilación.

También es conocido el documento "Un procédé d'hydrogenation du diacide insaturé (l'acide octénedioïque) en diacide saturé (l'ácide octanedioïque)" ("Un procedimiento de hidrogenación del diácido insaturado (el ácido octenodioico) en diácido saturado (el ácido octanodioico)", que se encuentra en el Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1994, 2141-2144, y del documento "L'hydrogenation du diester insaturé de formule $CH_3OOC-(CH_2)_8-CH=CH-OOCCH_3$ en diester saturé" ("La hidrogenación del diéster insaturado de fórmula $CH_3OOC-(CH_2)_8-CH=CH-COOCH_3$ en diéster saturado") que se encuentra en Indian Journal of Chemistry, sección B, 1979, 17, 375-376.

Estos dos documentos no describen la fabricación del diácido ni la del diéster insaturado.

Finalmente, se puede citar la fermentación bacteriana de las parafinas, un método ya bien conocido y que permite obtener numerosos diácidos de longitud de cadena variable. Sin embargo, este método no permite obtener diácidos de longitud superior a 16 átomos de carbono puesto que las parafinas tienen entonces un punto de fusión mucho más elevado para poder ser transformadas. Otro inconveniente importante es que las bacterias consumen una parte de las parafinas para asegurar su crecimiento, lo cual conduce a rendimientos débiles y a la necesidad de purificar los productos.

En la industria de los polímeros, principalmente para la producción de poliamidas del tipo diácidos-díaminas o de polímeros técnicos, es necesario disponer de toda una gama de diácidos como primeras materias, diácidos que además podrán ser convertidos en díaminas de la misma longitud de cadena por una simple reacción química.

Es pues necesario encontrar un tipo de procedimiento que permita obtener una gama casi completa de diácidos y que, además, utilice materias renovables de origen natural.

El objetivo de la invención es un procedimiento de producción de toda una gama de diácidos o diésteres saturados de forma general: $ROOC-(CH_2)_x-COOR$ a partir de ácidos grasos de origen natural.

La solución propuesta consiste en trabajar a partir de los ácidos grasos naturales con una gran cadena mono-insaturada. Se entiende por ácido graso natural de cadena larga, un ácido procedente del medio vegetal o animal,

comprendidas las algas, más generalmente del reino vegetal, y por lo tanto renovable, que contienen por lo menos 10 y de preferencia por lo menos 14 átomos de carbono por molécula.

Se puede citar a título de ejemplo de dichos ácidos, los ácidos de 10 átomos de carbono, los ácidos obtusílico (cis-4-decenoico) y caproleico (cis-9-decenoico), los ácidos de 12 átomos de carbono, los ácidos lauroleico (cis-5-dodecenoico) y lindérico (cis-4-dodecenoico), los ácidos de 14 átomos de carbono, los ácidos miristoleico (cis-9-tetradecenoico), fisetérico (cis-5-tetradecenoico) y tsuzuico (cis-4-tetradecenoico), el ácido de 16 átomos de carbono, el ácido palmitoleico (cis-9-hexadecenoico), los ácidos de 18 átomos de carbono, los ácidos oleico (cis-9-octadecenoico), elaídico (trans-9-octadecenoico), petroselínico (cis-6-octadecenoico), vaccénico (cis-11-octadecenoico) y ricinoleico (12-hidroxi-cis-9-octadecenoico), los ácidos de 20 átomos de carbono, los ácidos gadoleico (cis-9-eicosenoico), gondoico (cis-11-eicosenoico), el ácido cis-5-eicosenoico y el ácido lesquerólico (14-hidroxi-cis-11-eicosenoico), los ácidos de 22 átomos de carbono, los ácidos cetoleico (cis-11-docosenoico) y erúxico (cis-13-docosenoico).

Estos distintos ácidos se obtienen de los aceites vegetales extraídos de diversas plantas como por ejemplo, el girasol, la colza, el ricino, la lesquerella, el olivo, la soja, la palma, el coriandro, el apio, el eneldo, la zanahoria, el hinojo, la *Limnanthes Alba* (hierba de la pradera).

Estos ácidos se encuentran igualmente en el mundo animal, terrestre o marino, y en este último caso, tanto en forma de peces, de mamíferos como de algas. Se trata en general de grasas originarias de rumiantes, de peces como el bacalao, o de mamíferos marinos como las ballenas o los delfines.

La invención se refiere a un procedimiento de síntesis de diácidos o de diésteres de fórmula general $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_x\text{-COOR}$ en la cual x representa un número entero comprendido entre 5 y 24, y R es o bien H o bien un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, a partir de ácidos o ésteres grasos naturales de cadena larga mono-insaturados, que llevan por lo menos 10 átomos de carbono adyacentes por molécula, de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-CHR}_1\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}$, en la cual, R representa H ó un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_1 es o bien H o bien OH , y n y p , idénticos o diferentes, son índices comprendidos entre 2 y 11, de preferencia entre 3 y 11, el cual procedimiento consiste en transformar en una primera etapa, dicho ácido o éster graso natural, bien sea por pirólisis del ácido o éster graso mono-insaturado natural de fórmula general $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}$, bien sea por etenólisis (metátesis cruzada con el etileno), en un ácido o un éster graso ω -mono-insaturado de fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m\text{-COOR}$, en la cual m es igual a p ó $p+1$ según la naturaleza del ácido/éster graso tratado y la transformación utilizada, etenólisis o pirólisis, a continuación en una segunda etapa se somete el producto así obtenido a una reacción de metátesis cruzada con un compuesto de fórmula $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r\text{-CH}=\text{CH-R}_3$, en la cual R_2 es H ó bien un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, r es 0, ó bien 1, ó bien 2, y R_3 es H , CH_3 ó COOR_2 , formando en este último caso una molécula cíclica o no, para obtener un compuesto insaturado de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_m\text{-CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r\text{-COOR}_2$, y a continuación en una tercera etapa, el compuesto insaturado se transforma finalmente, por hidrogenación del doble enlace, en el compuesto saturado.

El ácido o el éster graso mono-insaturado natural de fórmula general $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}$ puede ser sometido a una reacción de pirólisis.

El ácido o el éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{p+1}\text{-COOR}$ obtenido en la primera etapa, puede someterse a una metátesis cruzada en la cual el producto obtenido está hidrogenado.

El ácido o el éster graso mono-insaturado natural de fórmula general $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}$ puede someterse a una reacción de etenólisis.

El ácido o el éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}$ obtenido en la primera etapa puede someterse a una metátesis cruzada en la cual el producto obtenido está hidrogenado.

La metátesis cruzada se efectúa con el ácido acrílico cuando $R_2 = \text{H}$, $x = 0$ y $R_3 = \text{H}$. En el caso en que $x = 1$, $R_2 = \text{H}$ y $R_3 = \text{CH}_3$ el compuesto es el $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$ y se obtiene por ejemplo, mediante hidroxycarbonilación del butadieno. En este caso, en el transcurso de la metátesis cruzada, se produce propileno, el cual se elimina del medio de reacción.

De preferencia, cuando R_3 es COOR_2 , $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r\text{-CH-CH-R}_3$ es una molécula simétrica con $r = 0$. Cuando R_3 es CH_3 , $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r\text{-CH}=\text{CH-R}_3$ reacciona con un ácido graso por metátesis cruzada, la reacción conduce a un diácido y un ácido graso más corto, pero también al propileno. El propileno se elimina del medio de reacción a medida que se produce, lo cual desplaza la reacción hacia los productos deseados.

Cuando $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r\text{-CH}=\text{CH-COOR}_2$ forma una molécula cíclica como el anhídrido maleico, entonces la metátesis cruzada conduce a un ácido graso insaturado que contiene también una función anhídrido. El diácido y el ácido graso pueden liberarse mediante hidrólisis.

En el procedimiento de la invención, se puede tratar el ácido graso bien sea bajo la forma ácida, bien sea bajo la forma éster. El paso de una forma a la otra se efectúa por metanólisis, esterificación, o hidrólisis.

En el procedimiento de la invención se utilizan ácidos o ésteres grasos de origen natural, es decir contenidos en aceites o grasas de extracción. Estas últimas están de hecho constituidas a base del éster o del ácido que entra en la reacción de una mezcla de ésteres o ácidos de fórmulas semejantes. A título de ejemplo, el aceite de palma contiene además del ácido oleico el ácido linoleico; el aceite de ricino contiene además del ácido ricinoleico a la vez el ácido oleico y el ácido linoleico, el aceite de colza contiene además del ácido oleico a la vez el ácido linoleico, el ácido linolénico y el ácido gadoleico. La presencia de estos ácidos di-insaturados o poli-insaturados no tiene ninguna consecuencia importante sobre el desarrollo del procedimiento en la medida en que cuando la primera etapa es una etenólisis, el ácido linoleico formará también el ácido graso ω -mono-insaturado, de fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m\text{-COOR}$ con cantidades menores de dienos cortos y de α -olefinas. En el caso del ácido ricinoleico, la reacción de pirólisis no transformará estos ácidos semejantes.

A continuación, se facilitan ejemplos de síntesis de diácidos. Todos los mecanismos que se detallan más abajo se refieren, para facilitar la exposición, a la forma ácida. Sin embargo la metátesis es también eficaz con un éster e incluso a menudo más eficaz, cuando el medio es generalmente más anhídrico. De la misma manera, los esquemas se refieren también a reacciones con el isómero *cis* de los ácidos (o de los ésteres); los mecanismos son también aplicables a los isómeros *trans*.

El diácido de 6 átomos de carbono puede obtenerse a partir de los ácidos obtusílico (*cis*-4-decenoico), lindérico (*cis*-4-dodecenoico) y tsuzuico (*cis*-4-tetradecenoico), efectuando una etenólisis en primera etapa, seguida de una metátesis cruzada con el ácido acrílico y a continuación una hidrogenación.

El diácido de 7 átomos de carbono, puede obtenerse a partir de los ácidos laureico (*cis*-5-dodecenoico) y fisetérico (*cis*-5-tetradecenoico) mediante una etenólisis en primera etapa, seguida de una metátesis cruzada con el ácido acrílico y a continuación una hidrogenación.

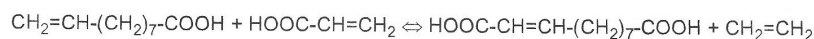
El diácido de 8 átomos de carbono puede obtenerse a partir del ácido petroselínico mediante etenólisis en primera etapa seguida de una metátesis cruzada con el ácido acrílico, y en los dos casos, terminada por una hidrogenación.

El diácido de 11 átomos de carbono puede obtenerse a partir de los ácidos oleico (*cis*-9-octadecenoico), elaidico (*trans*-9-octadecenoico), ácido gadoleico (*cis*-9-eicosenoico) y los ácidos miristoleico (*cis*-9-tetradecenoico) con una etenólisis en primera etapa seguida de una metátesis cruzada con el ácido acrílico terminada en cada caso por una hidrogenación. En el caso del ácido oleico se aplicará el proceso de reacción siguiente:

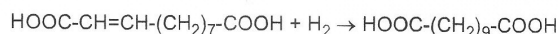
1)



2)

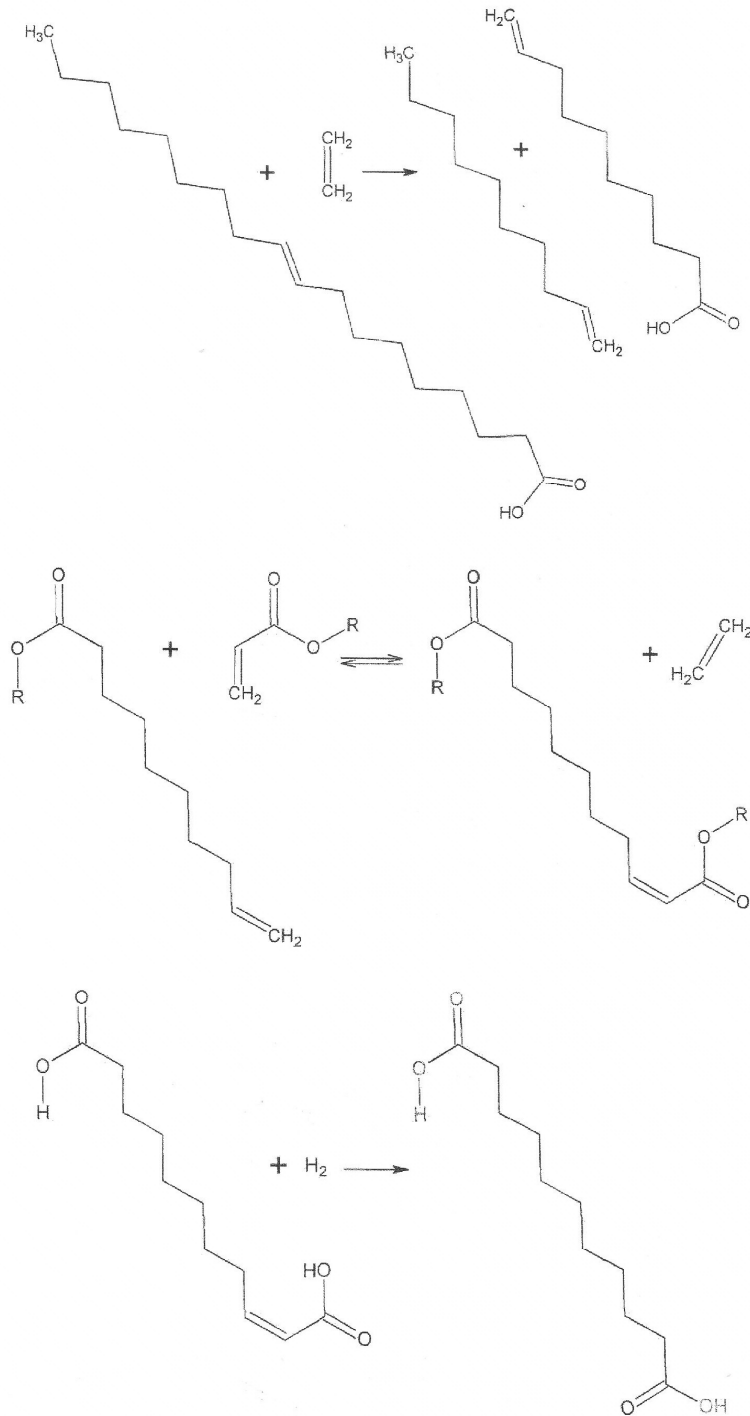


3)



El mecanismo reaccional de esta reacción en sus diferentes variantes está ilustrado por el esquema 1 a continuación:

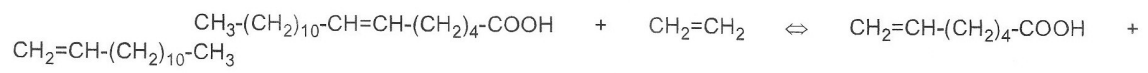
Esquema 1



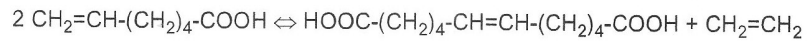
5 El diácido de 12 átomos de carbono puede obtenerse a partir del ácido ricinoleico (12-hidroxi-cis-9-octadecenoico) el cual se somete a una pirólisis que permite la síntesis del ácido ω-undecenoico, el cual se somete a una metátesis cruzada con el ácido acrílico para dar el ácido 11-dodecenodioico que se transforma por hidrogenación en ácido dodecanodioico

10 Por referencia, el mecanismo de la reacción de síntesis del diácido de 12 átomos de carbono a partir del ácido petroselinico (esquema 2) es el siguiente (no conforme con la invención):

1)



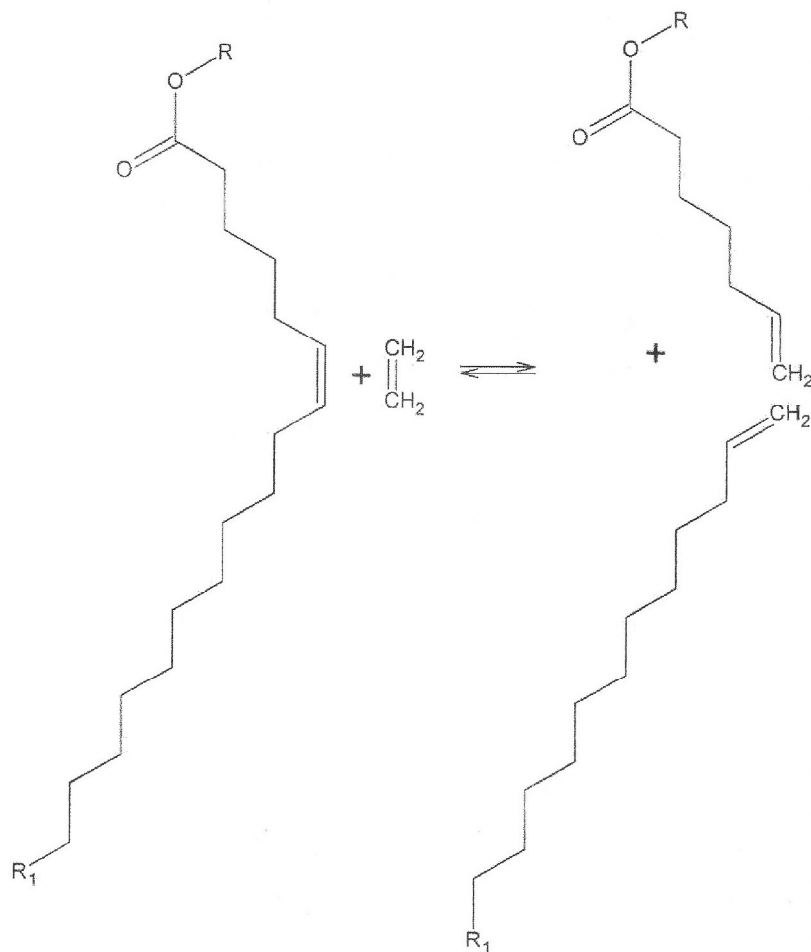
2)

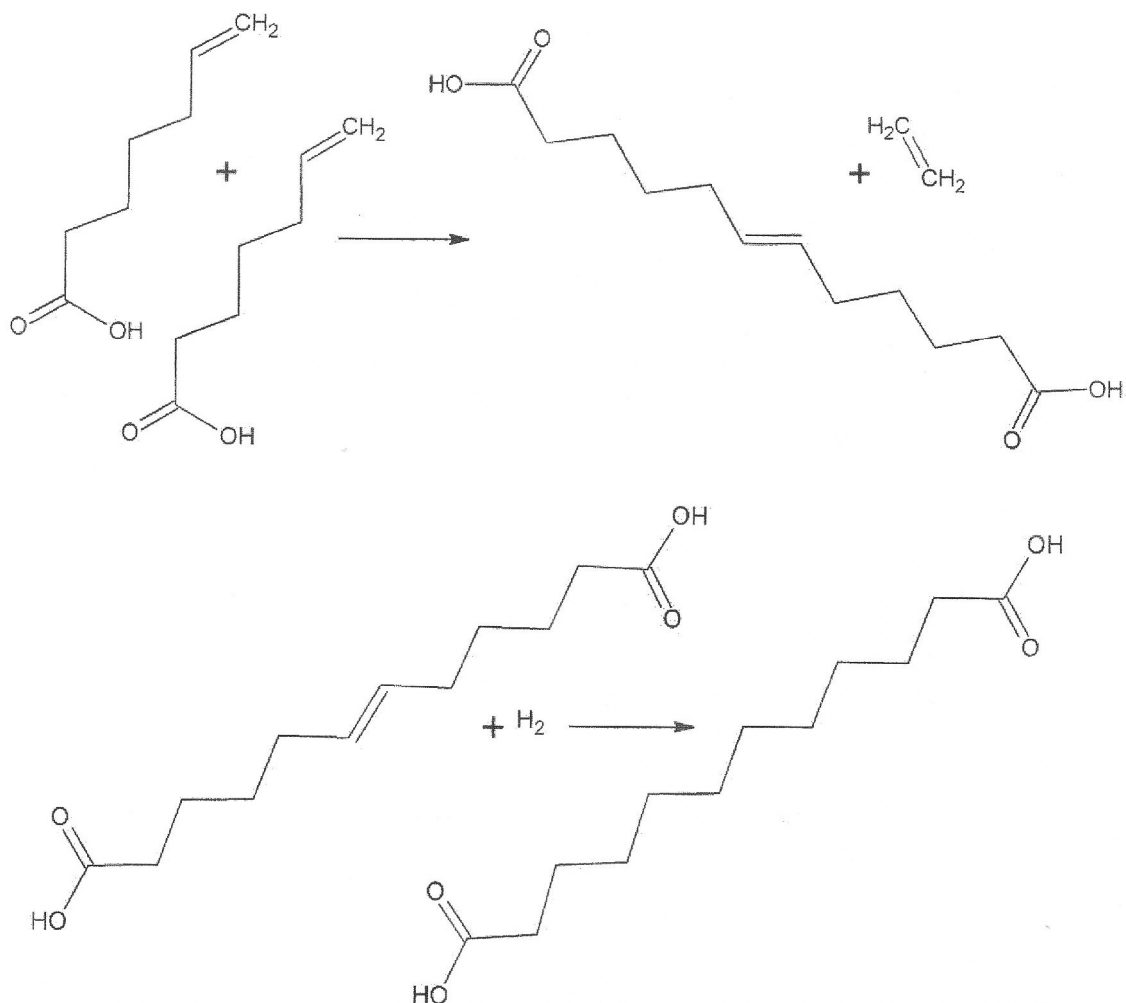


3)



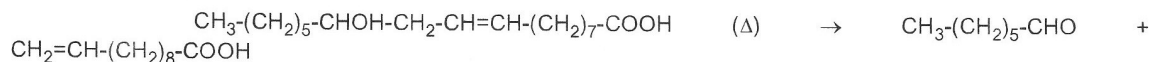
Esquema 2



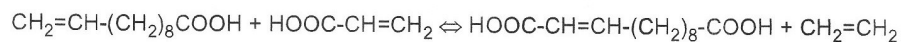


El proceso de la reacción con el ácido ricinoleico es el siguiente:

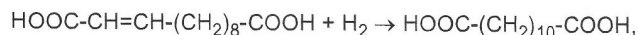
1)



2)



3)



- 5 El diácido de 12 átomos de carbono puede todavía ser obtenido por etenólisis del ácido oleico para dar el ácido insaturado $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ seguido de una metátesis cruzada con el ácido $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ y finalmente una hidrogenación.

- 10 El diácido de 13 átomos de carbono puede obtenerse a partir de los ácidos vaccénico (cis-11-octadecenoico), ácido gondoico (cis-11-eicosenoico) y ácido cetoleico (cis-11-docosenoico) con una etenólisis en primera etapa seguida de una metátesis cruzada con el ácido acrílico y en cada caso terminada mediante una hidrogenación.

El diácido de 14 átomos de carbono puede ser obtenido a partir del ácido lesquerólico, con una pirólisis del ácido graso hidroxilado para formar el ácido de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOCH}_3$ seguida de una metátesis cruzada con ácido acrílico y finalmente una hidrogenación. Todavía puede obtenerse por etenólisis del ácido vaccénico para dar

el ácido insaturado $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$ seguida de una metátesis cruzada con el ácido $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ y finalmente una hidrogenación.

El diácido de 15 átomos de carbono puede obtenerse a partir del ácido erúxico, con una etenólisis en primera etapa seguida de una metátesis cruzada con el ácido acrílico y terminada por una hidrogenación.

El diácido de 16 átomos de carbono puede obtenerse a partir del ácido nervónico con una etenólisis en primera etapa seguida de una metátesis cruzada con el ácido acrílico y terminada por una hidrogenación.

Es perfectamente posible empleando el procedimiento de la invención, obtener, si es necesario, diácidos superiores de 18 átomos de carbono, de 20 átomos de carbono, de 22 átomos de carbono, o por ejemplo, de 26 átomos de carbono.

Las reacciones de metátesis son ya conocidas desde hace mucho tiempo aunque sus aplicaciones industriales están relativamente limitadas. Se puede citar a propósito de su utilización en la transformación de los ácidos (ésteres) grasos, el artículo de J.C. Mol "Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oil" ("metátesis catalítica de ésteres de ácidos grasos insaturados y aceite") aparecido en Topics in Catalysis volumen 27 números 1-4, febrero 2004 (Plenum Publishing Corporation).

La catálisis de la reacción de metátesis ha sido objeto de muy numerosos trabajos y el desarrollo de sistemas catalíticos sofisticados. Se pueden citar por ejemplo, los complejos de tungsteno desarrollados por Schrock et al. J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 2771 ó Basset et al. Angew. Chem., Ed. Engl. 31 (1992) 628. Más recientemente, han aparecido los catalizadores llamados de Grubbs (Grubbs et al. Angew. Chem., Ed. Engl. 34 (1995) 2039 et Organic Lett. 1 (1999) 953), los cuales son complejos de rutenio-bencilideno. Se trata de una catálisis homogénea. Se han desarrollado también catalizadores heterogéneos a base de metales como por ejemplo el renio, el molibdeno y el tungsteno depositados sobre alúmina o sílice. Finalmente ciertos trabajos han sido efectuados para la obtención de catalizadores inmovilizados, es decir de catalizadores cuyo principio activo es el mismo que en el catalizador homogéneo, principalmente los complejos rutenio-carbeno, pero que está inmovilizado sobre un soporte inactivo. El objetivo de estos trabajos es el de aumentar la selectividad de la reacción frente a las reacciones parásitas, como por ejemplo las "homo-metátesis" entre los reactivos existentes. Estos influyen no solamente sobre la estructura de los catalizadores sino que también sobre la incidencia del medio reaccional y los aditivos que pueden ser introducidos.

En el procedimiento de la invención, podrá ser utilizado cualquier catalizador de metátesis activo y selectivo. Sin embargo, se utilizarán de preferencia los catalizadores a base de rutenio y de renio.

La reacción de etenólisis (metátesis) de la primera etapa se efectúa a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C, a una presión de 1 a 30 bars, en presencia de un catalizador de metátesis clásica. El tiempo de reacción se escoge en función de los reactivos utilizados y para lograr lo más cerca posible el equilibrio de la reacción. La reacción se efectúa bajo una presión de etileno.

La reacción de pirólisis de la primera etapa se realiza a una temperatura generalmente comprendida entre 400 y 600 °C.

La reacción de metátesis cruzada de la segunda etapa se realiza a una temperatura generalmente comprendida entre 20 y 200 °C en presencia de un catalizador a base de rutenio.

La reacción de hidrogenación de la tercera etapa se realiza a una temperatura generalmente comprendida entre 20 y 300 °C bajo presión de hidrógeno, en presencia de un catalizador que contiene por ejemplo níquel, cobalto, platino o paladio...

El procedimiento de la invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo ilustra la síntesis del diácido de 11 átomos de carbono a partir del ácido oleico. En una primera etapa se efectúa la etenólisis del ácido oleico a 30 °C en presencia de un catalizador a base de tungsteno para obtener el ácido 9-decenoico $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Para la segunda etapa, se utiliza el catalizador complejo bispiridina rutenio (8) descrito en la publicación de Chen-Xi Bai et al., Tetrahedron Letters, 46 (2005) 7225-7228 para realizar la metátesis cruzada del ácido 9-decenoico con el acrilato de metilo. La reacción se efectúa en CH_2Cl_2 , a una concentración de 0,1 M de ácido 9-decenoico y de 0,2 M de acrilato de metilo a una temperatura de 50 °C, y durante 12 horas. Los rendimientos se determinan mediante análisis cromatográfico. En el caso presente, se utilizan 2 equivalentes de acrilato de metilo en relación al ácido, y con una concentración del catalizador de 0,5% moles. El rendimiento en producto $\text{CH}_3-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ es de 50% molar. Este producto podrá ser hidrogenado según un proceso clásico con un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 2 (no conforme a la invención)

Este ejemplo ilustra la síntesis del diácido de 20 átomos de carbono a partir del ácido ricinoleico. En el curso de la primera etapa, el ricinoleato de metilo se somete a una pirólisis a una temperatura de 550 °C para formar el 10-undecenoato de metilo que se pasa a la forma ácida mediante hidrólisis. En la segunda etapa de homometátesis, se utiliza el catalizador complejo rutenio (3) descrito en la publicación de Stefan Randl et. al., Synlett (2001) 10, 430 el cual es muy estable y no se descompone cuando se expone al aire o al agua. La reacción de homometátesis se efectúa en CH₂Cl₂ a una concentración de 0,15 M de ácido 10-undecenoico, a una temperatura de 30° Celsius, y durante 2 horas, con una concentración en catalizador de 0,5 % moles. Los rendimientos se determinan por análisis cromatográfico. El rendimiento en diácido HOOC-(CH₂)₈-CH=CH-(CH₂)₆-COOH es del 67% molar. Este producto podrá ser hidrogenado según un proceso clásico con un rendimiento del 100 %.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la síntesis del diácido de 12 átomos de carbono a partir del ácido ricinoleico. La primera etapa es idéntica a la del ejemplo 2 salvo que es el éster metílico del ácido 10-undecenoico CH₂=CH-(CH₂)₈-COOCH₃ el que se emplea en la segunda etapa. Esta segunda etapa es una metátesis cruzada con el acrilato de metilo. Se utiliza para esta reacción el catalizador complejo bispiridina rutenio (8) descrito en la publicación de Chen-Xi Bai et al., Org. Biomol. Chem., (2005), 3, 4139-4142. La reacción se efectúa en CH₂Cl₂, a una concentración de 0,05 M del éster metílico del ácido 10-undecenoico y 0,1 M de acrilato de metilo a una temperatura de 30 °C, durante 12 horas, en presencia del catalizador a una concentración de un 1 % moles en relación al éster metílico del ácido 10-undecenoico. Los rendimientos se determinan por análisis cromatográfico. El rendimiento en diéster CH₃-OOC-CH=CH-(CH₂)₈-COOH es de un 70 % molar. Este producto, bajo su forma de éster o ácido, puede ser hidrogenado según un proceso clásico con un rendimiento del 100 %.

Este ejemplo ilustra, por lo tanto, un procedimiento de síntesis del diéster de fórmula CH₃-OOC-(CH₂)₁₀-COOCH₃ a partir del éster metílico del ácido ricinoleico sometido en primera etapa a una pirólisis para formar el éster de fórmula CH₂=CH-(CH₂)₈-COOCH₃, el cual se somete a continuación a una metátesis cruzada con el acrilato de metilo, formando el diéster de fórmula CH₃OOC-CH=CH-(CH₂)₈-COOCH₃, el cual se hidrogena a continuación.

Ejemplo 4

Los catalizadores de la metátesis A y B, han sido obtenidos según Sigma Aldrich, referencia catálogo 569747 y 569755 respectivamente. Estos catalizadores se conocen también como catalizadores Grubbs de segunda generación y Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

Catalizador A: bencilideno[1,3-bis (2, 4, 6-trimetilfenil)-2- imidazolidiniliden] dicloro[triciclohexifosfino] rutenio.
Catalizador B: (1,3-bis (2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden)dicloro(o-isopropoxi-fenilmetilen) rutenio.

El ácido undecilénico es producido por Arkema por hidrólisis del éster metílico del ácido undecilénico, el cual se obtiene por cracking del ester metílico del ácido ricinoleico. Este último se obtiene por transesterificación del aceite de ricino por medio del metanol en catálisis básica. Estos productos son productos fabricados por la firma Arkema de Marsella Saint-Menet.

En los experimentos, se utilizan 2,5 g de éster del ácido graso (ácido undecilénico) y/o un exceso de acrilato de metilo. El tetradecano se utiliza como estándar interno. La mezcla de reacción se agita a 50 °C y se desgasifica mediante argón. El catalizador se añade a la solución, sin adición de disolvente. Unas muestras de productos de la reacción se analizan por cromatografía.

Los ejemplos N y M a continuación, no conformes con la invención, ilustran el caso de la homometátesis del undecilenato de metilo, y el ejemplo O ilustra el caso de la metátesis cruzada del undecilenato de metilo y el acrilato de metilo.

Ejemplo	Catalizador (% de moles)	Ratio molar acrilato de metilo / ecilenato de metilo	Conversión	Rendimiento de la homometátesis	Rendimiento de la metátesis cruzada	Duración de la reacción
			% de moles	% de moles	% de moles	Minutos
N	A (1)	0	98	100	0	30
M	B (1)	0	95	100	0	30
O	B (0,1)	10	99	0	99	30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de síntesis de diácidos o de diésteres de fórmula general $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOR}$, en la cual x representa un número entero comprendido entre 5 y 24, y R es o bien H o bien un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, a partir de ácidos o ésteres grasos naturales de cadena larga mono-insaturados que llevan por lo menos 10 átomos de carbono adyacentes por molécula, de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHR}_1-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, en la cual, R representa H ó un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_1 es o bien H o bien OH , y n y p , idénticos o diferentes, son índices comprendidos entre 3 y 11, el cual procedimiento consiste en transformar en una primera etapa, dicho ácido o éster graso natural, bien sea por pirolisis del ácido o éster graso mono-insaturado natural de fórmula general $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$, bien sea por etenólisis, en un ácido o un éster graso ω -insaturado de fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOR}$, en la cual m es igual a p ó $p+1$, según la naturaleza del ácido/éster graso tratado y la transformación utilizada, y a continuación, en una segunda etapa, se somete el producto así obtenido a una reacción de metátesis cruzada con un compuesto de fórmula $\text{R}_2\text{OOC}-(\text{CH}_2)_r-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_3$, en la cual R_2 , o bien es H , o bien es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, r es ó bien 0, ó bien 1, ó bien 2, y R_3 es H , CH_3 ó COOR_2 , formando en este último caso una molécula cíclica o no, para obtener un compuesto insaturado de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r-\text{COOR}_2$, y a continuación, en una tercera etapa, el compuesto insaturado se transforma finalmente por hidrógenación del doble enlace, en compuesto saturado.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido o el éster graso mono-insaturado natural de fórmula general $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}$ se somete a una reacción de etenólisis.
- 25 3. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1 del diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOCH}_3$, a partir del éster metílico del ácido ricinoleico sometido en una primera etapa a una pirólisis para formar el éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3$, el cual se somete a continuación a una metátesis cruzada con el acrilato de metilo formando el diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOCH}_3$, el cual se hidrogena a continuación.
- 30 4. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1, del diéster de fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOCH}_3$ a partir del éster metílico del ácido lesquerólico con, en una primera etapa, una pirólisis del éster graso hidroxilado, para formar el éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOCH}_3$ seguida, en una segunda etapa, de una metátesis cruzada con el acrilato de metilo, y finalmente una hidrogenación.
- 35 5. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1 del diácido o del diéster de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOR}$ a partir del ácido o del éster vaccénico con, en una primera etapa, una etenólisis de este ácido o éster, para dar el ácido ó éster insaturado $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOR}$, seguido en una segunda etapa por una metátesis con el ácido o éster $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOR}$, y finalmente una hidrogenación del producto de la segunda etapa.