

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 877**

51 Int. Cl.:

C07C 51/285 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

C07C 55/08 (2006.01)

C07C 55/12 (2006.01)

C07C 55/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2012** **PCT/FR2012/053037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013** **WO13093366**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012** **E 12816761 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016** **EP 2794543**

54 Título: **Proceso de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso**

30 Prioridad:

22.12.2011 FR 1104028

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2016

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE (INPT) (50.0%)
6 allée Emile Monso, B.P. 34038
31029 Toulouse Cedex 4, FR y
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE
AGRONOMIQUE (INRA) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GODARD, ANAÏS;
THIEBAUD ROUX, SOPHIE;
DE CARO, PASCALE;
VEDRENNE, EMELINE y
MOULOUGUI, ZÉPHIRIN**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 587 877 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).

Proceso de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso**DESCRIPCIÓN**

5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de ácidos carboxílicos mediante escisión molecular oxidativa de un compuesto graso. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de ácidos carboxílicos (especialmente de monoácidos carboxílicos, y/i de diácidos carboxílicos, y/o de ω -éster de ácidos carboxílicos y/o de ácidos carboxílicos hidroxilados) mediante escisión molecular oxidativa de un compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, ésteres -en particular los ésteres de alquilo, especialmente los ésteres metílicos -de ácido carboxílico alifático insaturado, de ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados, ésteres -en particular los ésteres de alquilo, especialmente los ésteres metílicos- de ácido carboxílico alifático epoxidado, de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados hidroxilados y ésteres -especialmente los ésteres de alquilo, especialmente los ésteres metílicos -de ácido carboxílico alifático insaturado hidroxilado.

15 Dicho procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso se puede aplicar en el campo de la fabricación de ácidos grasos de cadena corta, especialmente de ácidos grasos que tienen una cadena principal de menos de 12 átomos de carbono, y en particular de ácidos grasos que tienen una cadena principal con un número impar de átomos de carbono.

20 Además, estos compuestos -en particular el ácido azelaico convertido especialmente en forma de ésteres- constituyen un producto de partida para la fabricación de numerosos productos industriales, especialmente los polímeros -tales como el nilón 6/9-, plastificantes, adhesivos, disolventes, lubricantes biodegradables e inhibidores de corrosión. Además, el ácido azelaico constituye un principio activo de composiciones cosméticas como queratolítico y como antiacnéico. El ácido pelargónico es un compuesto intermedio para la síntesis de diferentes lubricantes, plastificantes, perfumes, herbicidas, fungicidas y resinas.

Ya se conocen ya los procedimientos que permiten realizar una escisión molecular oxidativa de ácidos grasos insaturados. Estos procedimientos requieren el uso de compuestos tóxicos y/o tóxicos o peligrosos para la salud humana y/o el medio ambiente, tales como el ácido crómico, ácido nítrico, permanganato de potasio, tetróxido de osmio, perácidos, peryodatos e hipocloritos. También se conoce un procedimiento en el que se utiliza ozono, como reactivo oxidante, para la escisión molecular oxidativa del ácido oleico en ácido pelargónico y en ácido azelaico.

Dichos compuestos utilizados en un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso no son respetuosos con el medio ambiente.

35 Además, el documento (Pai et al., (2005), Russian Chemical Bulletin, edición internacional, 54;8, 1847-1854) describe un procedimiento de síntesis de ácido azelaico y de ácido pelargónico mediante escisión molecular oxidativa catalítica de ácido oleico en una solución de peróxido de hidrógeno. En un procedimiento de ese tipo, se realiza en primer lugar la síntesis de un catalizador sólido de fórmula general $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$. Se introduce a continuación una cantidad de catalizador sólido a un reactor. A continuación, se añade ácido oleico, después, se agita la mezcla formada, después, se añade una solución de peróxido de hidrógeno y se calienta la mezcla. Del documento JPH054938 se conoce un procedimiento de escisión molecular oxidativa de ácido oleico.

45 En un procedimiento de ese tipo, se realiza en primer lugar una etapa específica de síntesis del catalizador en ausencia de ácido oleico, después, se purifica dicho catalizador antes de realizar la escisión molecular oxidativa de ácido oleico a ácido azelaico y ácido pelargónico. Un procedimiento de este tipo no permite realizar una síntesis de monoácido y de diácido carboxílico en una sola etapa. En particular, un procedimiento de este tipo no requiere la purificación del catalizador. Esta etapa de purificación conlleva pérdidas de catalizador sólido durante su purificación. Por último, un procedimiento de este tipo es complejo porque necesita una primera etapa de formación del catalizador a realizar a temperatura ambiente, seguida de una segunda etapa de escisión por oxidación del ácido oleico a realizar a una temperatura de 80 °C.

La invención tiene por objeto paliar los inconvenientes anteriormente citados proponiendo un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso que no requiere el uso de un agente oxidante tóxico. La invención tiene por tanto por objeto un proceso de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso que sea respetuoso con el medio ambiente.

En particular, el objeto de la invención es un procedimiento de escisión molecular oxidativa de ese tipo de un compuesto graso que tenga un rendimiento mejorado con respecto a los procedimientos del estado de la técnica. En particular, la invención tiene por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo, que se lleva a cabo en una sola etapa y que solamente necesita un tratamiento simple para purificar los productos de escisión molecular oxidativa de dicho compuesto graso.

La invención tiene así por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo que sea fácil de aplicar, que no necesite disponer de instalaciones específicas o peligrosas. En particular, la

invención tiene por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo aplicado a presión atmosférica.

La invención tiene de esta forma por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo que sea ecocompatible, es decir, que no necesite para su aplicación ningún disolvente orgánico que sea tóxico para el medio ambiente y/o para salud humana o animal, y que se obtenga a partir de recursos fósiles -especialmente petróleo o gas natural- que no sean renovables.

La invención tiene así por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo obtenido a partir de un recurso que cumpla las recomendaciones europeas en términos de desarrollo sostenible.

La invención tiene así por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo que se puede producir a partir de un recurso natural -especialmente un recurso natural vegetal procedente de la agricultura y/o de la silvicultura- que sea renovable, tal como el aceite de girasol que se produce en grandes cantidades en el sur de Francia y en los países de la costa mediterránea.

La invención tiene así por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo que no requiera múltiples etapas de síntesis y de purificación de un catalizador de escisión molecular oxidativa.

La invención tiene así por objeto un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo que permita valorizar un recurso vegetal que sea renovable, especialmente el aceite de girasol.

La invención tiene también por objeto conseguir todas estas metas a un coste bajo, proponiendo un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de bajo coste de retorno realizado con medios, y especialmente con compuestos orgánicos o minerales, habituales y poco costosos.

La invención tiene por objeto, adicional y más especialmente, proponer una solución tal que sea compatible con las limitaciones de seguridad, desarrollo sostenible, rentabilidad y respeto por el medio ambiente.

Para ello, la invención se refiere a un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, ésteres de un ácido carboxílico alifático insaturado, de ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados, ésteres de un ácido carboxílico alifático insaturado epoxidado, de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados hidroxilados y de ésteres de un ácido carboxílico insaturado hidroxilado, en el que:

- se forma una composición, denominada grasa, compuesta por al menos un ácido carboxílico alifático, comprendiendo dicha composición de grasa el compuesto graso;

caracterizado por que:

- se añade a continuación a dicha composición de grasa al menos una sal de amonio cuaternario en agua para formar una emulsión de dicho compuesto graso y agua, después;
- se añade a dicha emulsión una solución líquida de al menos un ácido tungstofosfórico en una composición que comprende peróxido de hidrógeno (H_2O_2);

de manera que se *forme in situ* en la emulsión una cantidad de un catalizador, denominado catalizador de transferencia de fase, formado con el ácido tungstofosfórico y al menos un amonio cuaternario de (de las) sal(es) de amonio cuaternario, y permitir la escisión molecular oxidativa del compuesto graso.

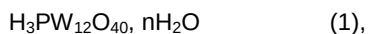
La invención consiste, por tanto, en proporcionar un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso en el que se realiza una emulsión del compuesto graso y una solución acuosa de al menos una sal de amonio cuaternario y se añade posteriormente a dicha emulsión al menos un ácido tungstofosfórico de fórmula $H_3PW_{12}O_{40}$ y peróxido de hidrógeno para formar *in situ* en dicha emulsión un catalizador, denominado catalizador de transferencia de fase, adecuado para distribuirse en la emulsión y para permitir una escisión molecular oxidativa del compuesto graso y la formación de monoácidos carboxílicos, y/i de diácidos carboxílicos, y/o de ω -éster de ácidos carboxílicos y/o de ácidos carboxílicos hidroxilados. Un procedimiento de ese tipo no necesita, por tanto, ninguna etapa de purificación de dicho catalizador de transferencia de fase.

Efectivamente, los inventores han comprobado que un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de ese tipo, en el que se realiza la síntesis de un catalizador de transferencia de fase *in situ* en el medio de reacción formado por una emulsión de dicho compuesto graso y de una fase acuosa permite aumentar el rendimiento de dicha reacción de oxidación más allá del rendimiento de escisión molecular oxidativa obtenido en una reacción de escisión molecular oxidativa comparable realizada con una cantidad comparable de catalizador de transferencia de fases previamente preparado con la misma cantidad de sal de amonio cuaternario y de ácido tungstofosfórico.

Los inventores suponen que un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso de acuerdo con la invención permite una dispersión mejorada del catalizador de transferencia de fase en la emulsión del compuesto graso y el agua.

5 Ventajosamente, la composición de grasa es una composición líquida.

Ventajosamente, cada ácido tungstofosfórico es un ácido tungstofosfórico de la fórmula general (1) siguiente:



10 en la que n es un número decimal.

Ventajosamente, el ácido tungstofosfórico está adaptado para formarse *in situ* en la emulsión en una cantidad de un catalizador de transferencia de fase formado a partir del ácido tungstofosfórico es forma peroxo (que comprende al menos un enlace -O-O-) y cada amonio cuaternario.

Ventajosamente, se añade a continuación a dicha composición de grasa al menos una sal de amonio cuaternario en agua para formar una emulsión de dicho compuesto graso y agua.

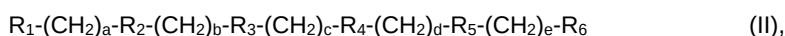
20 Ventajosamente, la composición de grasa comprende al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos monoinsaturados (por ejemplo, ácido oleico, ácido palmítico) y ácidos carboxílicos alifáticos poliinsaturados (por ejemplo, ácido linoleico, ácido araquidónico).

25 Ventajosamente, en una primera realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, la composición de grasa se compone principalmente del compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados -especialmente ácido oleico y ácido linoleico- y ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados -especialmente el ácido 9,10-epoxioctadecanoico-, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos -especialmente oleato de metilo- y ácidos carboxílicos hidroxilados -especialmente el ácido ricinoleico-.

30 Ventajosamente, en una segunda realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, la composición de grasa se compone principalmente (salvo trazas eventuales de ácidos grasos saturados o insaturados residuales) del compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados -especialmente ácido oleico y ácido linoleico- y los ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados -especialmente, el ácido 9,10-epoxioctadecanoico- y los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos -especialmente el oleato de metilo-.

35 Ventajosamente, en una tercera realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, la composición de grasa es una mezcla que comprende al menos un compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, ésteres de un ácido carboxílico alifático insaturado, de ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados, ésteres de un ácido carboxílico alifático insaturado epoxidado, ácidos carboxílicos alifáticos insaturados hidroxilados -especialmente los seleccionados del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados α -hidroxilados y ácidos carboxílicos alifáticos insaturados β -hidroxilados-, ésteres de un ácido carboxílico alifático insaturado hidroxilado y al menos un ácido o un éster de ácido graso -especialmente un ácido palmítico, un palmitato de alquilo (especialmente un palmitato de metilo), un ácido esteárico, un estearato de alquilo (especialmente un estearato de metilo), un ácido mirístico, un miristato de alquilo (especialmente un miristato de metilo)-. En general, la composición de grasa comprende al menos un compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados y sus correspondientes ésteres de alquilo, ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados y sus ésteres de alquilo y los ácidos carboxílicos alifáticos insaturados hidroxilados -especialmente seleccionados del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados α -hidroxilados y los ácidos carboxílicos alifáticos insaturados β -hidroxilados- y sus ésteres de alquilo y también incluye una fracción molar de al menos un ácido carboxílico procedente de hidrólisis -enzimática -o química- de al menos un triglicérido. Ventajosamente, se obtiene la composición de grasa mediante la hidrólisis enzimática del aceite de girasol. A modo de ejemplo, el perfil de ácidos grasos de una composición grasa de ese tipo obtenida mediante hidrólisis enzimática del aceite de girasol puede comprender una relación másica de aproximadamente un 87 % de ácido oleico, una relación másica de aproximadamente un 5 % de ácido linoleico, una relación másica de aproximadamente un 3 % de ácido palmítico, una relación másica de aproximadamente un 3 % de ácido esteárico, una relación másica de aproximadamente un 0,2 % de ácido cáprico. De manera general, una composición de grasa de ese tipo comprende al menos un compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados y al menos un ácido graso seleccionado entre ácidos grasos saturados (ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico) y los ácidos grasos poliinsaturados (ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico).

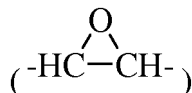
Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso se selecciona del grupo formado de los compuestos grasos de fórmula general (II) siguiente:



en la que:

o R_1 y R_6 son dos grupos de átomos idénticos o diferentes seleccionados entre metilo ($-\text{CH}_3$), carboxilo ($-\text{COOH}$) y un grupo éster de la fórmula general $-\text{COOR}_7$ en la que R_7 es un grupo hidrocarburo alifático lineal que comprende de 1 a 8 átomos de carbono;

o R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son grupos de átomos idénticos o diferentes seleccionados entre un grupo $-\text{CH}_2-$ un grupo epóxido

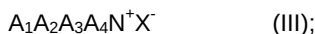


y un grupo $(-\text{CH}=\text{CH}-)$;

o a, b, c, d y e son números enteros naturales iguales o diferentes del intervalo [0 ; 15].

Ventajosamente, se selecciona el compuesto del grupo formado por ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido palmitoleico (o ácido 9-cis-hexadecenoico), ácido erúxico (ácido docos-13-enoico), ácido brásídico (ácido trans-13-dococenoico), ácido ricinoleico y ácido 9-epoxioctadecanoico.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, se selecciona cada sal de amonio cuaternario del grupo formado por las sales de amonio cuaternario de la fórmula general (III) siguiente:

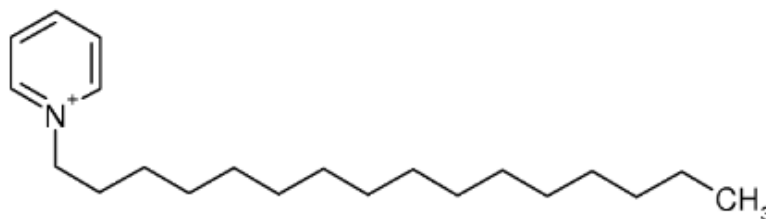


en la que:

o A_1 , A_2 , A_3 y A_4 son grupos hidrocarburo alifáticos iguales o diferentes que tienen un número de átomos de carbono inferior a 10, y;

o X^- es un anión -especialmente seleccionado del grupo formado por cloruro, nitrato y bromuro-.

Ventajosamente, el amonio cuaternario se selecciona del grupo constituido por alquil-piridinio. Ventajosamente, el amonio cuaternario es el hexadecil-piridinio de la fórmula siguiente:



Ventajosamente, el amonio cuaternario se selecciona del grupo formado por *N,N,N,N*-tetrabutil amonio, *N,N,N*-tributil-*N*-metil - amonio y *N,N,N,N*-tetrahexil amonio.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la composición de grasa está exenta de disolvente orgánico. Se realiza la escisión molecular oxidativa del compuesto graso en la emulsión formada por el compuesto graso y agua en presencia del catalizador de transferencia de fase formado *in situ* en la emulsión y sin adición de ningún disolvente orgánico -especialmente de un disolvente orgánico volátil- seleccionado del grupo formado por diclorometano (CH_2Cl_2), cloroformo (CHCl_3), éter etílico ($(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{O}$), *tert*-butanol (BuOH), y acetonitrilo (CH_3CN).

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido oleico (ácido (9*cis*)-octadec-9-enoico) y los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido oleico son el ácido azelaico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) y el ácido pelargónico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$).

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido linoleico (ácido (9*cis*, 12*cis*)-octadeca9,12-dienoico) y los y los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido linoleico son el ácido azelaico (ácido nonano-1,9-dioico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), el ácido malónico (ácido 1,3-propanodioico, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) y el ácido hexanoico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$).

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido 9,10-epoxioctadecanoico y los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido 9,10-epoxioctadecanoico son el ácido azelaico (ácido nonano1,9-dioico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) y el ácido pelargónico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$).

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido araquidónico y los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido araquidónico son ácido hexanoico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$), ácido malónico ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) y ácido pentanodioico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$).

- 5 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido palmitoleico y los productos formados mediante la escisión molecular del ácido palmitoleico son el ácido azelaico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) y el ácido heptanoico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$).

- 10 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido erúico (o ácido docos-13-enoico) y los productos formados mediante la escisión molecular del ácido palmitoleico son el ácido pelargónico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) y el ácido 1,13-tridecano dioico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$).

- 15 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido linolénico (ácido octadeca-trienoico) y los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido linolénico son el ácido azelaico (ácido nonano-1,9-dioico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), el ácido propiónico ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) y el ácido malónico ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

- 20 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el compuesto graso es el ácido ricinoleico (ácido (9*cis*)-12-hidroxi-octadeca-9-enoico) y los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido ricinoleico son el ácido azelaico (ácido nonano-1,9-dioico, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$), el ácido 3-hidroxi-nonanoico ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$).

- 25 Los inventores han observado que el tratamiento de un ácido carboxílico insaturado hidroxilado mediante un procedimiento de escisión oxidativa de acuerdo con la invención conduce a la oxidación del doble enlace, pero conserva el grupo hidroxilo.

- 30 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la relación molar de las insaturaciones (número de equivalentes molares de dobles enlaces y/o de epóxido cíclico del compuesto graso en la emulsión) del compuesto graso y del peróxido de hidrógeno introducidos en la emulsión está comprendida entre 1/4 y 1/10 -especialmente de aproximadamente 1/5-.

- 35 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la relación molar de las insaturaciones (número de equivalentes molares de dobles enlaces y/o de epóxido cíclico del compuesto graso en la emulsión) del compuesto graso y del ácido tungstofosfórico introducidos en la emulsión está comprendida entre 1 % y 5 %.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el ácido tungstofosfórico y el amonio cuaternario introducidos en la emulsión tienen una proporción equimolar en la emulsión.

- 40 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la escisión molecular oxidativa del compuesto graso se realiza a una temperatura comprendida entre 60°C y 120 °C -especialmente entre 70°C y 100°C, preferencia entre 80°C y 90°C-.

- 45 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, al finalizar la escisión molecular oxidativa del compuesto graso, el catalizador de transferencia de fase se recupera mediante filtración -en frío, a una temperatura inferior a +4°C-, y dicho catalizador se utiliza en una etapa de escisión molecular oxidativa posterior de un segundo compuesto graso. Ventajosamente, el segundo compuesto graso es igual o diferente del compuesto graso.

La invención también se refiere a un procedimiento caracterizado por la combinación total o parcial de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

- 50 Otros objetos, características y ventajas de la invención aparecerán tras la lectura de los ejemplos siguientes, que se proporcionan solamente como una descripción no limitativa.

EJEMPLO 1 - preparación *in situ* del catalizador de transferencia de fase.

- 55 En un procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso y de preparación de ácidos carboxílicos (especialmente el ácido azelaico ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) y ácido pelargónico ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$)) de acuerdo con la invención, se prepara en primer lugar una composición de ácido graso que comprende ácido oleico a partir de un aceite de girasol con alto contenido en ácido oleico (ARTERRIS, Toulouse, Francia). Se realiza una hidrólisis enzimática de este aceite de girasol, en la que se 22,5 kg de aceite de girasol se ponen en contacto con una solución de una lipasa (Lyven, Colombelles, Francia) de *Candida cylindracea* en agua destilada (20,1 Kg) con agitación magnética a 40°C durante 5 horas. Se forma una preparación de ácidos grasos cuya composición, determinada mediante cromatografía en fase gaseosa, se proporciona en la tabla 1 siguiente.
- 60

Tabla 1

Ácido graso	Composición másica, %
Ácido oleico, C _{18:1}	87,6
Ácido linoleico, C _{18:2}	4,7
Ácido palmítico, C _{16:0}	3,5
Ácido esteárico, C _{18:0}	3,1
Ácido cáprico, C _{10:0}	0,2
Otros	0,9

Se introducen 21 g de esta preparación de ácidos grasos que comprende 65 mmol de ácido oleico en un matraz de tres bocas de fondo redondo de 250 ml provisto de refrigerante, agitador mecánico y un dispositivo de calentamiento. Se añaden gota a gota 2 ml de una solución acuosa de una sal de amonio (3,36 mmol) seleccionada del grupo constituido por cloruro de tetrabutil-amonio (*n*-Bu₄NCl, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, Francia), bromuro de tetrabutil-amonio (*n*-Bu₄NBr, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, Francia), cloruro de *N*-cetilpiridinio monohidratado (C₅H₅N(*n*-C₁₆H₃₃)₃Cl, H₂O, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, Francia), cloruro de *N*-metil-*N,N,N*-triocil-amonio (CH₃N(*n*-C₈H₁₇)₃Cl, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, Francia) más conocido con la denominación "aliquat 336" y cloruro de *N,N,N,N*-tetraocil-amonio (N(*n*-C₈H₁₇)₄Cl, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, Francia). Por agitación mecánica de la mezcla obtenida se forma una emulsión de ácido oleico y la solución de sal de amonio cuaternario.

Se prepara por mezcla y agitación a temperatura ambiente durante 30 min, 4 g (1,2 mmol) de ácido tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀·15,4 H₂O) y 34 ml de agua oxigenada al 30 % (325,0 mmol) en 5 ml de agua destilada. Se añade la solución de ácido tungstofosfórico a la emulsión de ácido oleico y sal de amonio cuaternario. La adición de la solución de ácido tungstofosfórico se realiza gota a gota en el matraz de tres bocas que contiene la emulsión, durante un periodo de 5 min. Tras la adición de la solución de ácido tungstofosfórico en la emulsión, el medio de reacción se calienta a la temperatura de 60°C. El reactor se pone, y se mantiene, con agitación mecánica (400 rpm) a la temperatura de 85°C y presión atmosférica durante 5 horas, a continuación, el reactor se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se ajusta el pH del medio de reacción a un valor de pH = 1 mediante la adición de un volumen de una solución acuosa de ácido clorhídrico de concentración 4 mol/l.

Al finalizar la separación entre los ácidos carboxílicos formados y el catalizador, se añade un volumen de acetato de etilo a la mezcla ácida a pH = 1; a continuación, el medio de reacción se lleva a una temperatura (T_{precip}, temperatura ambiente o temperatura inferior a 4 °C) para formar un precipitado del catalizador. El precipitado formado se lava con acetato de etilo. La fase acuosa que comprende las sales se separa de la fase orgánica en un embudo de decantación; a continuación, se lava con acetato de etilo. Las diferentes fases orgánicas se combinan, se secan con sulfato de amonio (Na₂SO₄) y se evaporan a presión reducida.

Las muestras obtenidas se analizan y se cuantifican mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian acoplado a un detector de ionización de llama (FID) y provisto de una columna capilar (L 50 m, Ø 0,25 mm, granulometría 25 µm) para el análisis de los ésteres metílicos de ácidos grasos. La fase móvil es helio (Air liquide, Francia) a una presión de 1034 hPa (15 psi) en la cabeza de la columna capilar. La temperatura del inyector y del detector es de 250 °C. La temperatura del horno que contiene la columna se mantiene a 100°C durante 5 min; a continuación, asciende progresivamente hasta 180°C con una rampa de 5°C/min durante 10 min y finalmente asciende progresivamente hasta 250 °C con una rampa de 10°C/min durante 5 min y se mantiene a esta temperatura durante 43 min.

Al finalizar el análisis, se realiza una solución de cada muestra a una concentración de 10 mg/ml en metil-*terc* butil-éter (MTBE). Los ácidos grasos se convierten en sus ésteres metílicos por tratamiento con hidróxido de tri-metil-sulfonio. Como patrón interno, se introduce ácido pentadecanoico a una concentración de 2 mg/ml. Los resultados se presentan en la tabla 2 siguiente, en la que T_{precip} es la temperatura de precipitación, %AZA y %PEA representan, respectivamente, el valor del rendimiento de síntesis y de extracción del ácido azelaico y ácido pelargónico, con respecto al ácido oleico de partida.

Tabla 2

Catalizador preparado <i>in situ</i>	T _{precip}	AZA, %	PEA, %
(<i>n</i> -Bu ₄ N) ₃ [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]; (A)	4 °C	77,6	80,9
(<i>n</i> -Bu ₄ N) ₃ [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]; (A)	TA	72,9	73,9
(C ₅ H ₅ N(<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃)) ₃ [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]; (B)	4 °C	81,5	86,1
(C ₅ H ₅ N(<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃)) ₃ [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]; (B)	TA	71,8	70,9
(CH ₃ N(<i>n</i> -C ₅ H ₁₇)) ₃ [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]; (C)	4 °C	78,5	82,0
(CH ₃ N(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇)) ₃ [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]; (C)	TA	71,3	77,2
((<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₄ N) ₃ [PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄]; (D)	4 °C	73,2	76,5

Se observa un rendimiento mejorado para la precipitación del catalizador realizada a temperatura de +4 °C en comparación con la precipitación del catalizador realizada a temperatura ambiente.

EJEMPLO 2 - Ensayo comparativo - Preparación previa del catalizador de transferencia de fase.

Se prepararon previamente los catalizadores (A) y (B) descritos en el ejemplo 1 mediante un procedimiento conocido por sí mismo por el experto en la materia. En particular, un procedimiento de ese tipo se describe en (Pai et al., (2005), Russian Chemical Bulletin, 54; 8, 1847-1854). En un procedimiento de ese tipo, se añade una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30 % (34 ml, 325 mmol) a una solución del ácido tungstosfórico (H₃PW₁₂O₄₀·15,4 H₂O, 4 g, 1,2 mmol) y esta mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos. Se añade una solución acuosa de 2 ml de una sal de amonio cuaternario (3,36 mmol) seleccionada del grupo formado por cloruro de tetrabutil-amonio (n-Bu₄NCl, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, Francia) y cloruro de N-cetil piridinio monohidrato (C₅H₅N(n-C₁₆H₃₃)₃Cl, H₂O, Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, Francia). El precipitado sólido así formado se filtra y se lava.

se mezcla una cantidad del catalizador así formado y ácido oleico (21 g, 65 mmol) en un matraz de tres bocas de fondo redondo de 250 ml provisto de refrigerante, agitador mecánico y un dispositivo de calentamiento. La mezcla se calienta a 60°C y se añade gota a gota durante 5 min una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, 325 mmol). La mezcla de reacción se calienta a 85°C y se mantiene a presión atmosférica durante 5 horas con agitación mecánica (400 rpm). El reactor se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. El medio de reacción se trata y analiza a continuación como en el ejemplo 1. Los resultados de los análisis se proporcionan a título comparativo en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Catalizador	T _{precip}	AZA, %	PEA, %
(n-Bu ₄ N) ₃ [PO ₄ WO(O ₂) ₂] ₄ ; (A)	4 °C	52,0	57,1
(C ₅ H ₅ N(n-C ₁₆ H ₃₃)) ₃ [PO ₄ WO(O ₂) ₂] ₄ ; (B)	4 °C	70,2	75,1

Se observa un rendimiento de la reacción de conversión del ácido oleico en ácido azelaico y ácido pelargónico que está mejorado por la síntesis realizada con formación del catalizador *in situ* (tabla 2).

Con el catalizador (A) y un tratamiento a 4 °C, el rendimiento de la reacción pasa de un valor del 52 % (ácido azelaico) y 57,1 % (ácido pelargónico) para una preparación previa del catalizador (tabla 3) a un valor de 77,6 % (ácido azelaico) y 80,9 % (ácido pelargónico) para una síntesis del catalizador *in situ* (tabla 2); es decir, un aumento superior al 40 %. Con el catalizador (B) y un tratamiento a 4 °C, el rendimiento de la reacción pasa de un valor del 70,2 % (ácido azelaico) y 75,1 % (ácido pelargónico) para una preparación previa del catalizador (tabla 3) a un valor de 81,5 % (ácido azelaico) y 86,1 % (ácido pelargónico) para una síntesis del catalizador *in situ* (tabla 2); es decir, un aumento de aproximadamente 15 %.

EJEMPLO 3 - Selección de la sal de amonio cuaternario

Se realiza un tratamiento de escisión molecular oxidativa del ácido oleico como el que se ha descrito en el ejemplo 1, en el que las relaciones molares de los reactivos son:

- ácido oleico: 1 equivalente;
- H₂O₂: 5 equivalentes;
- catalizador formado *in situ*: 0,02 equivalentes.

La mezcla de reacción se calienta a 85°C y se mantiene a presión atmosférica durante 5 horas con agitación mecánica (400 rpm). Para la preparación del catalizador *in situ*, se selecciona la sal de amonio cuaternario descrita en la tabla 4 siguiente. La columna "%OLA" representa la fracción molar de ácido oleico transformada durante la reacción.

Tabla 4

Sal de amonio	X.	OLA, %	AZA, %	PEA, %
Ninguna	-	38,1	1,8	2,2
(n-Bu ₄ N) ⁺ X ⁻	Cl ⁻	100	77,6	80,9
(n-Bu ₄ N) ⁺ X ⁻	Br ⁻	100	71,8	76,2
C ₅ H ₅ N(n-C ₁₆ H ₃₃) ⁺ X ⁻	Cl ⁻	100	81,5	86,1
CH ₃ N(n-C ₈ H ₁₇) ₃ X ⁻	Cl ⁻	100	75,7	80,7
N(n-C ₈ H ₁₇) ₄ X ⁻	Cl ⁻	100	73,2	76,5

En ausencia de catalizador, el 38,1 % del ácido oleico de partida desaparece, y permite la formación de numerosos productos, de los que solamente el 1,8 % es ácido azelaico y el 2,2 % es ácido pelargónico.

La formación *in situ* de catalizadores a partir de las sales de amonio (n-Bu₄N)⁺Cl⁻, (n-Bu₄N)⁺Br⁻, C₅H₅N(n-C₁₆H₃₃)⁺Cl⁻, CH₃N(n-C₁₆H₁₇)₃ +Cl⁻ y N(n-C₈H₁₇)₄ +Cl⁻ permite transformar el 100 % del ácido oleico de partida y formar

el ácido azelaico y el ácido pelargónico con un rendimiento superior al 73 % para el ácido azelaico y superior al 76 % para el ácido pelargónico.

EJEMPLO 4 - Efecto de la temperatura

Se realiza un tratamiento de escisión molecular oxidativa del ácido oleico como el que se ha descrito en el ejemplo 1 en el que se forma *in situ* uno de los catalizadores (A), (B), (C) o (D) y se realiza la síntesis a una temperatura $T_{\text{reacción}}$ indicada en la tabla 5 siguiente, y en la que el valor "%OLA" representa la fracción molar de ácido oleico transformada durante la reacción, "%AZA" y "%PEA" representan, respectivamente, el valor del rendimiento de síntesis y de extracción del ácido azelaico y ácido pelargónico, con respecto al ácido oleico de partida.

Tabla 5

Catalizador preparado <i>in situ</i>	$T_{\text{reacción}}$, °C	%OLA	%AZA	%PEA
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (A)	75	100	59,2	66,5
(A)	85	100	77,6	80,9
(A)	95	99,5	65,8	73,3
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (8)	65	96,6	40,8	44,2
(8)	75	100	66,8	71,1
(8)	85	100	81,5	86,1
(8)	95	100	77,6	80,2
(8)	105	99,3	60,9	60,5
$(\text{CH}_3\text{N}(n\text{-C}_8\text{H}_{17}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$; (C)	75	100	69,2	74,8
(C)	85	100	75,7	80,7
(C)	95	99,8	78,5	82,0
(C)	105	100	71,5	76,1
(C)	115	100	72,8	77,2

Los mejores rendimientos se obtienen a una temperatura de aproximadamente 85°C para los catalizadores (A) y (8) y de aproximadamente 95°C para el catalizador (C).

EJEMPLO 5 - Proporción del catalizador

Se realiza un tratamiento de escisión molecular oxidativa del ácido oleico como el que se ha descrito en el ejemplo 1 en el que se forma el catalizador (B) *in situ* en una relación molar especificada en la tabla 6 siguiente y en la que el valor "%OLA" representa la fracción molar de ácido oleico transformada durante la reacción, "%AZA" y "%PEA" representan, respectivamente, el valor del rendimiento de síntesis del ácido azelaico y ácido pelargónico, con respecto al ácido oleico de partida. La cantidad de ácido oleico (OLA) inicial es de 65 mmoles y la cantidad de H_2O_2 inicial es de 325 mmoles (30 %). La relación molar OLA/ H_2O_2 inicial es de 1/5, la temperatura es de 85°C, la duración de la reacción es de 5 horas y la velocidad de agitación es de 400 rpm.

Tabla 6

Catalizador (B) preparado <i>in situ</i> $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}))_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, % en moles con respecto a OLA	%OLA	%AZA	%PEA
1	100	69,3	68,3
2	100	81,5	86,1
4	100	70,9	62,3

La relación molar de catalizador formado *in situ* que permite obtener el mejor rendimiento es de aproximadamente 2 %.

EJEMPLO 6 - Velocidad de agitación

Se realiza un tratamiento de escisión molecular oxidativa del ácido oleico como el que se ha descrito en el ejemplo 1 en el que el catalizador (B) se forma *in situ* en una relación molar del 2 %. La cantidad de ácido oleico (OLA) inicial es de 65 mmoles y la cantidad de H_2O_2 inicial es de 325 mmoles (30 %). La relación molar OLA/ H_2O_2 inicial es de 1/5, la temperatura es de 85°C, la duración de la reacción es de 5 horas y la velocidad de rotación del agitador mecánico está comprendida entre 250 rpm y 1250 rpm.

Se observa una disminución del rendimiento de síntesis del ácido azelaico y ácido pelargónico para una velocidad de rotación del agitador mecánico superior a 800 rpm. Los inventores suponen que una velocidad de rotación del agitador mecánico superior a 800 rpm permite naturalmente la introducción de burbujas de aire por cavitación en el medio de reacción y la disminución de la superficie de contacto entre el catalizador y el sustrato.

Además, también se observa una reducción del rendimiento para una velocidad de rotación del agitador mecánico inferior a 300 rpm. Los inventores suponen que una velocidad de rotación del agitador mecánico de ese tipo, inferior a 300 rpm, es insuficiente para permitir la formación de una emulsión entre el ácido oleico y el oxidante (H_2O_2) y conlleva la disminución del rendimiento.

EJEMPLO 7 - Escisión oxidativa del ácido 9,10-epoxioctadecanoico.

Se prepara el ácido 9,10-epoxioctadecanoico de acuerdo con un método descrito en "Salimon et al., (2009), European Journal of Scientific Research, 32(2), 216-222" y en el que se tratan 71 mmoles de ácido oleico con el ácido per fórmico recientemente preparado a temperatura ambiente durante 3 horas con agitación magnética (400 rpm). Se obtiene un polvo de color blanco de ácido 9,10-epoxioctadecanoico (51 mmoles) con un índice de pureza del 65 % y un rendimiento del 72 %.

Se realiza un tratamiento de escisión molecular oxidativa del ácido 9,10-epoxioctadecanoico en el que se forma el catalizador (B) *in situ* en una relación molar del 2 %. La cantidad de ácido 9,10-epoxioctadecanoico inicial es de 51 mmoles y la cantidad de H_2O_2 inicial es de 255 mmoles (30 %). La relación molar ácido 9,10-epoxioctadecanoico/ H_2O_2 inicial es de 1/5, la temperatura es de 85°C, la duración de la reacción es de 5 horas y la velocidad de rotación del agitador mecánico es de 400 rpm.

El índice de conversión "TC" del ácido 9,10-epoxioctadecanoico, "%AZA" y "%PEA" que representan respectivamente el valor del rendimiento del ácido azelaico y ácido pelargónico con respecto al ácido 9,10-epoxioctadecanoico se muestra en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7

Catalizador (B) preparado <i>in situ</i>	TC, %	%AZA	%PEA
$(C_5H_5N(n-C_{16}H_{33}))_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	98,9	86,5	87,3

EJEMPLO 8 - Escisión oxidativa del ácido linoleico (LNA).

Se realiza un tratamiento de escisión molecular oxidativa del ácido linoleico (ácido (9*cis*,12*cis*)-octadeca9,12-dienoico, LNA) de acuerdo con los ensayos n.º 1 y n.º 2 en los que se forma el catalizador (B) *in situ* en el ácido linoleico (LNA). La relación molar LNA/ H_2O_2 /catalizador se indica en la tabla 8 siguiente. El valor "%LNA" representa la fracción molar de ácido linoleico transformada durante la reacción. Los valores "%HA" y "%AZA" representan respectivamente el valor del rendimiento de síntesis y de extracción del monoácido hexanoico (HA) y del diácido azelaico (AZA) con respecto al ácido linoleico (LNA) de partida. La temperatura es de 85°C, la duración de la reacción es de 5 horas y la velocidad de agitación es de 400 rpm.

Tabla 8

	Ensayo n.º 1	Ensayo n.º 2
LNA, mmoles	60	22
H_2O_2 , mmoles	350	220
LNA/ H_2O_2	1/5,8	1/10
Cat (B), mmoles	1,2	0,9
LNA/Cat (B)	1/50 (0,02 %)	1/25 (0,04 %)
%LNA	100	100
%HA	47,7	60,7
%AZA	41,0	49,8

EJEMPLO 9 - Escisión oxidativa del ácido ricinoleico.

Se realiza un tratamiento de escisión molecular oxidativa del ácido ricinoleico (o ácido (9*cis*)-12-hidroxi octadeca-9-enoico) obtenido a partir de la hidrólisis de aceite de ricino, como se ha descrito en el ejemplo 1, en el que el catalizador (B) se forma *in situ* en una relación molar del 2 %. La cantidad inicial de ácido ricinoleico es de 14 mmol, y la cantidad inicial de H_2O_2 es de 163 mmol (30 %).

La temperatura es de 85°C, la duración de la reacción es de 5 horas y la velocidad de agitación es de 400 rpm.

La escisión molecular oxidativa del ácido ricinoleico lleva a la formación de un diácido (ácido azelaico, AZA) y de un monoácido (ácido 3-hidroxinonanoico), que se extraen en acetato de etilo.

Se obtienen el ácido azelaico y el ácido 3-hidroxinonanoico con rendimientos respectivos del 83,2 % y 60,8 % para un índice de conversión del ácido ricinoleico del 99,9 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de escisión molecular oxidativa de un compuesto graso seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, ésteres de un ácido carboxílico alifático insaturado, de ácidos carboxílicos alifáticos epoxidados, ésteres de un ácido carboxílico alifático insaturado epoxidado, de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados hidroxilados y de ésteres de un ácido carboxílico insaturado hidroxilado, en el que:

- se forma una composición, denominada grasa, compuesta por al menos un ácido carboxílico alifático, comprendiendo dicha composición de grasa el compuesto graso;

caracterizado por que:

- se añade a continuación a dicha composición de grasa al menos una sal de amonio cuaternario en agua para formar una emulsión de dicho compuesto graso y agua, después;
- se añade a dicha emulsión una solución líquida de al menos un ácido tungstosfórico en una composición que comprende peróxido de hidrógeno (H₂O₂),

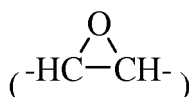
de manera que se forme *in situ* en la emulsión una cantidad de un catalizador, denominado catalizador de transferencia de fase, formado con el ácido tungstosfórico y al menos un amonio cuaternario de (de las) sal(es) de amonio cuaternario, y permitir la escisión molecular oxidativa del compuesto graso.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto graso se selecciona del grupo formado por los compuestos grasos de fórmula general (II) siguiente:



en la que:

- o R₁ y R₆ son dos grupos de átomos iguales o diferentes seleccionados entre metilo (-CH₃) y carboxilo (-COOH) y un grupo éster de fórmula general -COOR₇ en la que R₇ es un grupo hidrocarburo alifático lineal que comprende de 1 a 8 átomos de carbono;
- R₂, R₃, R₄ et R₅ son grupos de átomos iguales o diferentes seleccionados de un grupo -CH₂-, un grupo epóxido



- y un grupo (-CH=CH-);
- o a, b, c, d y e son números enteros naturales iguales o diferentes del intervalo [0; 15].

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** cada sal de amonio cuaternario se selecciona del grupo formado por sales de amonio cuaternario de la fórmula general (III) siguiente:



en la que:

- A₁, A₂, A₃ y A₄ son grupos hidrocarburo alifáticos iguales o diferentes que tienen un número de átomos de carbono inferior a 10, y;
- o X⁻ es un anión.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la composición de grasa está exenta de disolvente orgánico.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el compuesto graso es ácido oleico (ácido (9*cis*)-octadec-9-enoico) y **por que** los productos formados son ácido azelaico (HOOC-(CH₂)₇-COOH) y ácido pelargónico (H₃C-(CH₂)₇-COOH).

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el compuesto graso es ácido linoleico (ácido (9*cis*,12*cis*)-octadeca-9,12-dienoico) y **por que** los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido linoleico son ácido azelaico (HOOC-(CH₂)₇-COOH), ácido malónico (HOOC-CH₂-COOH) y ácido hexanoico (H₃C-(CH₂)₄-COOH).

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el compuesto graso es el ácido 9,10-epoxioctadecanoico y **por que** los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido 9,10-epoxioctadecanoico son ácido azelaico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$) y ácido pelargónico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$).
- 5 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el compuesto graso es el ácido araquidónico y **por que** los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido araquidónico son ácido hexanoico ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{-COOH}$), ácido malónico ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$) y ácido pentanodioico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$).
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el compuesto graso es el ácido linolénico y **por que** los productos formados mediante la escisión molecular oxidativa del ácido linolénico son el ácido azelaico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$), el ácido propiónico ($\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-COOH}$) y el ácido malónico ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$).
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la relación molar de las insaturaciones del compuesto graso y del peróxido de hidrógeno introducidos en la emulsión está comprendida entre 1/4 y 1/10.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la relación molar de las insaturaciones del compuesto graso y el ácido tungstofosfórico introducidos en la emulsión está comprendida entre 1 % et 5 %.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el ácido tungstofosfórico y el amonio cuaternario introducidos en la emulsión tienen una proporción equimolar en la emulsión.
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la escisión molecular oxidativa del compuesto graso se realiza a una temperatura comprendida entre 60°C y 120°C.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** al finalizar la escisión molecular oxidativa del compuesto graso, el catalizador de transferencia de fase se recupera mediante filtración, y dicho catalizador de transferencia de fase se utiliza en una etapa de escisión molecular oxidativa posterior de un segundo compuesto graso.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65