

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 263**

51 Int. Cl.:

C07C 67/347 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2016 PCT/EP2016/063718**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17001194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2016 E 16732992 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3317247**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polioles**

30 Prioridad:

30.06.2015 FR 1501373

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

05.12.2019

73 Titular/es:

**PIVERT S.A.S. (33.3%)
Parc Technologique des Rives de l'Oise, Rue Les
Rives de l'Oise
60280 Venette, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE CNRS (33.3%) y
UNIVERSITÉ D'ARTOIS (33.3%)**

72 Inventor/es:

**HAPIOT, FRÉDÉRIC;
MONFLIER, ERIC y
VANBESIEN, THÉODORE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 734 263 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de polioles

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de polioles, preferentemente a partir de triglicéridos. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de polioles en una sola etapa de reacción de hidroxihidroformilación o de hidroformilación reductora.

10 Técnica anterior de la invención

Los polioles se producen generalmente a partir del petróleo. Los polioles se utilizan en numerosos campos de aplicaciones tales como los textiles, los plásticos, la química, la industria manufacturera o la industria cosmética. Los polioles se utilizan especialmente en la preparación de revestimientos, de adhesivos, de elastómeros, de resinas o de espumas.

Los polioles se preparan generalmente por medio de una reacción de hidroformilación de alquenos. Sin embargo, la mayor parte de los procedimientos en la técnica anterior en este tipo de enfoque utilizan unos ligandos difíciles de manipular al aire tales como trialquilfosfinas o fosfitos que se degradan en el agua. Una alternativa más simple consiste en utilizar unas aminas como ligandos. La utilización de aminas terciarias se ha descrito en la bibliografía para convertir unos alquenos terminales en alcoholes por medio de una reacción de hidroformilación reductora (Morales Torres *et al.*, Catal. Sci. Technol., 2015, 5, 34-54). Diversos estudios sistemáticos han mostrado la influencia de amina, en términos de estructura, de basicidad y de cantidad, sobre la reacción de hidroformilación con rodio (Hunter *et al.*, Appl. Catal., 1985, 19, 275-285). La utilización más reciente de este tipo de sistema catalítico se remonta a 2012 por Alper *et al.*, (Adv. Synth. Catal., 2012, 354, 2019-2022) sobre la síntesis de alcoholes terminales a partir del estireno en presencia de diaminas terciarias como ligando. La producción de alcohol por este procedimiento que utiliza los sistemas catalíticos rodio-amina se ha descrito también en los documentos EP 0014225 y US 4,197,414 pero únicamente a partir de olefinas ligeras de tipo 1-hexeno.

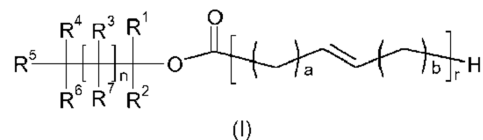
30 Para olefinas más pesadas, la síntesis de polioles se efectúa preferiblemente por una reacción de epoxidación como se describe en el documento WO2006/0112344.

35 Por otro lado, el documento WO03093215 divulga la síntesis de polioles a partir de un ácido graso insaturado en presencia de un catalizador rodio-fosfina.

Resumen de la invención

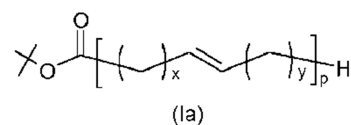
40 La presente invención permite la preparación de polioles a partir de compuestos de base biológica, por ejemplo a partir de un aceite vegetal. El procedimiento es particularmente interesante para la preparación selectiva de polioles a partir de triglicéridos con un rendimiento y una selectividad elevados.

45 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polioles a partir de una composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I)



en la que

50 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan, independientemente los unos de los otros, y para R³ y R⁷ independientemente para cada una de las unidades n, entre el grupo que consiste en H, -OR¹⁵, alquilo de C₁-C₁₀ sustituido o no con uno o varios grupos -OR¹⁵, arilo de C₆-C₁₂ sustituido o no con uno o varios grupos -OR¹⁵, o cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido o no con uno o varios grupos -OR¹⁵, o un grupo de fórmula (Ia)



55 R¹⁵ representa H o alquilo de C₁-C₁₀ sustituido o no con uno o varios grupos -OH

a, b, x e y son independientemente los unos de los otros, independientemente para cada grupo de fórmula (Ia), independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 0 y 20, ventajosamente entre 0 y 15, preferentemente entre 0 y 12;

5 r es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;

p es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;

n es un número entero entre 1 y 7;

10 comprendiendo dicho procedimiento una etapa a) de poner en presencia bajo agitación y bajo una atmósfera de hidrógeno y de monóxido de carbono:

15 • al menos un precursor que es un complejo que comprende un metal de transición seleccionado entre la columna 9 de la tabla periódica de los elementos,

20 • una amina terciaria, o una sal de amonio no cuaternario de esta, de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, un alquilo de C_1-C_{10} , arilo de C_6-C_{12} , cicloalquilo de C_3-C_{10} o R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de cuatro, cinco o seis miembros, y

• dicha composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I).

25 El presente procedimiento permite la formación de uno o varios compuestos procedentes de dichos uno o varios compuestos de fórmula (I) en el que, para todo o parte de los dobles enlaces carbono-carbono, un átomo de carbono de los dobles enlaces carbono-carbono del compuesto de fórmula (I) se ha sustituido con un grupo $-CH_2OH$, estando el otro átomo de carbono de este mismo doble enlace carbono sustituido por un hidrógeno.

Breve descripción de las figuras

30 La fig. 1 representa un esquema de la síntesis de polioles según un modo de realización particular de la invención.

La fig. 2 representa un espectro RMN 1H de la trioleína.

35 La fig. 3 representa un espectro RMN 1H del producto obtenido por el procedimiento según un modo de realización particular a partir de la trioleína.

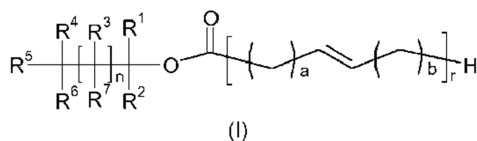
Descripción detallada de la presente invención

40 El término "sustituido" tal como se utiliza en la presente invención significa que uno o varios átomos de hidrógeno del grupo al que el término "sustituido" hace referencia, está sustituido por uno de los sustituyentes nombrados, con la condición de que no se supere la valencia normal del átomo sobre el cual se considera la sustitución y la sustitución de como resultado un compuesto químico estable, es decir un compuesto suficientemente fuerte para aislarse de una mezcla de reacción.

45 El término "alquilo" se refiere a unas cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas que contienen el número específico de átomos de carbono. Por ejemplo, alquilo de C_1-C_6 significa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene al menos 1, y como máximo, 6 átomos de carbono. El grupo alquilo puede estar sustituido por un grupo arilo no sustituido, halógeno, NO_2 , CN, SO_3H , OH, alcoxi de C_1-C_{10} , un grupo carbonilo o carboxilo. El término "arilo" se refiere a un anillo hidrocarbonado aromático que contiene el número específico de átomos de carbono sustituido o no por un alquilo de C_1-C_{10} no sustituido, halógeno, NO_2 , CN, SO_3H , un grupo carbonilo, carboxilo, OH, alcoxi de C_1-C_{10} . Por ejemplo, arilo puede ser un fenilo, naftilo, antracilo o fenantrilo. El término "cicloalquilo" se refiere a un anillo hidrocarbonado no aromático monocíclico o policíclico condensado que comprende el número especificado de átomos de carbono. Por ejemplo, cicloalquilo comprende el ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. El término "heterociclo" se refiere a un anillo hidrocarbonado no aromático monocíclico o policíclico condensado que comprende el número de miembros especificado, en el que al menos uno de los átomos de carbono está sustituido por un átomo de fósforo, de azufre, de nitrógeno o de oxígeno. En particular, el término heterociclo tal como se utiliza en la presente invención se refiere a un anillo hidrocarbonado no aromático monocíclico o policíclico condensado que comprende el número de miembros especificado y en el que al menos uno de los átomos de carbono está sustituido por un átomo de nitrógeno.

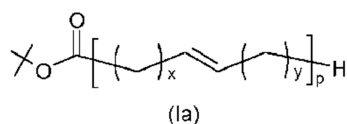
60 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de polioles. El presente procedimiento de preparación de polioles se efectúa a partir de una composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I)

65



en la que

- 5 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se selecciona, independientemente los unos de los otros, y para R^3 y R^7 independientemente para cada una de las unidades $[CR^3R^7]_n$, entre el grupo que consiste en H, $-OR^{15}$, alquilo de C_1 - C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, arilo de C_6 - C_{12} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, o cicloalquilo de C_3 - C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, o un grupo de fórmula (Ia)



- 10 R^{15} representa H o alquilo de C_1 - C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OH$;
- 15 a, b, x e y son independientemente los unos de los otros, independientemente para cada grupo de fórmula (Ia), independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 0 y 20, ventajosamente entre 0 y 15, preferentemente entre 0 y 12;
- r es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;
- 20 p es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;
- n es un número entero entre 1 y 7;
- 25 comprendiendo dicho procedimiento una etapa a) de poner en presencia bajo agitación y bajo una atmósfera de hidrógeno y de monóxido de carbono:
- al menos un precursor que es un complejo que comprende un metal de transición seleccionado entre la columna 9 de la tabla periódica de los elementos,
 - 30 • una amina terciaria, o una sal de amonio no cuaternario de esta, de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, un alquilo de C_1 - C_{10} , arilo de C_6 - C_{12} , cicloalquilo de C_3 - C_{10} o R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de cuatro, cinco o seis miembros,
 - 35 • dicha composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I).

Los dobles enlaces carbono-carbono contenidos en el o los compuestos de fórmula (I), (Ia) o (II) tales como se describen en la presente invención pueden ser de configuración cis o trans. El término doble(s) enlace(s) carbono-carbono abarca las dos configuraciones.

La figura 1 ilustra el procedimiento según un modo de realización particular de la presente invención que hace intervenir una reacción de hidrohioximetilación. El compuesto (I) está representado por la trioleína que comprende tres dobles enlaces carbono-carbono. El procedimiento según la presente invención permite así la preparación de un polioliol en el que los tres dobles enlaces carbono-carbono son hidrohioximetilados. El grupo $-CH_2OH$ puede portarse por cada uno de los dobles enlaces carbono-carbono mediante uno cualquiera de los átomos de carbono C1 o C2, C'1 o C'2, C"1 o C"2.

Según un modo de realización preferido, dicha composición A puede comprender al menos un 20% en peso de dichos uno o varios compuestos de fórmula (I) en base al peso total de la composición A, ventajosamente al menos un 30% en peso, preferentemente al menos un 40% en peso, más preferiblemente al menos un 50% en peso, en particular al menos un 60% en peso, más particularmente al menos un 70% en peso, de manera preferida al menos un 80% en peso.

Preferentemente, a y x pueden ser independientemente el uno del otro, independientemente para cada grupo de fórmula (Ia), independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 1 y 12, ventajosamente entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 9, en particular entre 3 y 8 y más particularmente entre 4 y 8.

Preferentemente, b e y pueden ser independientemente el uno del otro, independientemente para cada grupo de fórmula (Ia), independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 0 y 12, ventajosamente entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 9, en particular entre 2 y 9, y más particularmente entre 3 y 8.

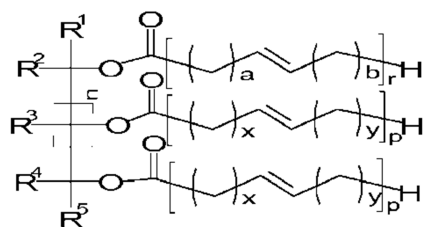
5 Preferentemente, n puede ser un número entero comprendido entre 1 y 7, ventajosamente entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 4, en particular entre 1 y 3, y más particularmente n es 1.

10 Preferentemente, p puede ser un número entero comprendido entre 1 y 5, ventajosamente entre 1 y 4, preferentemente entre 1 y 3. En particular, p es 1, 2 o 3, más particularmente, p es 1 o 2.

Preferentemente, r puede ser un número entero comprendido entre 1 y 5, ventajosamente entre 1 y 4, preferentemente entre 1 y 3. En particular, r es 1, 2 o 3, más particularmente, r es 1 o 2.

15 Ventajosamente, en dichos uno o varios compuestos de fórmula (I), al menos uno de los sustituyentes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ y R^7 es un grupo de fórmula (Ia). Preferentemente, en dichos uno o varios compuestos de fórmula (I), al menos dos de los sustituyentes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ y R^7 es un grupo de fórmula (Ia).

20 Según un modo de realización preferido, dichos uno o varios compuestos de fórmula (I) son de fórmula (II)



(II)

en la que

25 a, b, x e y son independientemente los unos de los otros, independientemente para cada grupo de fórmula (Ia), independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 0 y 20, ventajosamente entre 0 y 15, preferentemente entre 0 y 12;

r es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;

30 p es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;

n es un número entero entre 1 y 7, preferentemente entre 1 y 4;

35 R^1, R^2, R^3, R^4 y R^5 se seleccionan, independientemente los unos de los otros, y para R^3 independientemente para cada una de las unidades n, entre el grupo que consiste en H, $-OR^{15}$, un grupo de fórmula (Ia) tal como se ha descrito anteriormente, alquilo de C_1-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, arilo de C_6-C_{12} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, o cicloalquilo de C_3-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, en el que R^{15} representa H o alquilo de C_1-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OH$.

40 En dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), a y x pueden ser independientemente el uno del otro, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, un número entero comprendido entre 1 y 12, ventajosamente entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 9, en particular entre 3 y 8 y más particularmente entre 4 y 8.

45 En dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), b e y pueden ser independientemente el uno del otro, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, un número entero comprendido entre 0 y 12, ventajosamente entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 9, en particular entre 2 y 9, y más particularmente entre 3 y 8.

50 En dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), n puede ser un número entero comprendido entre 1 y 7, ventajosamente entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 4, en particular entre 1 y 3, y más particularmente n es 1.

En dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), p puede ser un número entero comprendido entre 1 y 5, ventajosamente entre 1 y 4, preferentemente entre 1 y 3. En particular p es 1, 2 o 3, más particularmente, p es 1 o 2.

55

En dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), r puede ser un número entero comprendido entre 1 y 5, ventajosamente entre 1 y 4, preferentemente entre 1 y 3. En particular r es 1, 2 o 3, más particularmente, r es 1 o 2.

5 Preferentemente, en dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden seleccionarse, independientemente los unos de los otros, y para R^3 independientemente para cada una de las unidades n, entre el grupo que consiste en H, $-OR^{15}$, un grupo de fórmula (Ia) tal como se ha descrito anteriormente, alquilo de C_1 - C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, en el que R^{15} representa H o alquilo de C_1 - C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OH$.

10 En particular, en dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 pueden seleccionarse, independientemente los unos de los otros, y para R^3 independientemente para cada una de las unidades n, entre el grupo que consiste en H, alquilo de C_1 - C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, en el que R^{15} representa H.

15 Más particularmente, en dichos uno o varios compuestos de fórmula (II), los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son hidrógeno.

De esta manera, según un modo de realización preferido, dichos uno o varios compuestos son de fórmula (II), en la que

20 a y x pueden ser, independientemente el uno del otro, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, un número entero comprendido entre 1 y 12, ventajosamente entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 9, en particular entre 3 y 8 y más particularmente entre 4 y 8;

25 b e y pueden ser, independientemente el uno del otro, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, un número entero comprendido entre 0 y 12, ventajosamente entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 9, en particular entre 2 y 9, y más particularmente entre 3 y 8;

30 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son hidrógeno;

p es 1, 2 o 3 independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$;

35 r es 1, 2 o 3 independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$;

n es 1.

40 Según un modo de realización particular de la presente invención, dicha composición A puede consistir en uno o varios compuestos de fórmula (I) o (II).

45 En el procedimiento según la presente invención, la amina terciaria puede ser de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, un alquilo de C_1 - C_{10} , o R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de cuatro, cinco o seis miembros. Ventajosamente, la amina terciaria puede ser de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, un alquilo de C_1 - C_{10} , o R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo seleccionado entre el grupo que consiste en azetidina, diazetidina, pirrolidina, imidazolidina, pirazolidina, piperidina y piperazina. Los heterociclos imidazolidina y pirazolidina comprenden dos átomos de nitrógeno. En el ámbito de la presente invención, los dos átomos de nitrógeno de estos heterociclos imidazolidina y pirazolidina son terciarios.

50 Preferentemente, la amina terciaria puede ser de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, alquilo de C_1 - C_{10} , o R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, una pirrolidina o una piperidina. En particular, la amina terciaria puede ser de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, un alquilo de C_1 - C_6 .

55 La amina terciaria puede soportarse sobre una resina. De esta manera, el sustituyente R^{10} puede ser un grupo separador entre el átomo de nitrógeno de la amina terciaria y la resina. R^{10} puede ser un alquilo de C_1 - C_{10} , un bencilo, un arilo de C_6 - C_{18} o un cicloalquilo de C_3 - C_{10} .

60 Preferentemente, dicha amina terciaria presenta un pKa superior a 6, ventajosamente superior a 7, preferentemente superior a 8, en particular superior a 9. Preferentemente, dicha amina terciaria presenta un pKa inferior a 15, ventajosamente inferior a 14, preferentemente inferior a 12, en particular inferior a 11. Dicha amina terciaria puede, de esta manera, presentar un pKa comprendido entre 6 y 14, ventajosamente comprendido entre 8 y 12, preferentemente entre 9 y 11.

65 El presente procedimiento se efectúa bajo la presión de una atmósfera de hidrógeno y de monóxido de carbono. La presión se refiere a la suma de las presiones parciales de monóxido de carbono y de hidrógeno. La presión puede

estar comprendida entre 50 bares y 200 bares, ventajosamente entre 65 bares y 150 bares, preferentemente entre 70 bares y 130 bares, en particular entre 75 bares y 120 bares.

Preferentemente, la relación molar entre el monóxido de carbono y el hidrógeno puede estar comprendida entre 2:1 y 1:10, ventajosamente la relación molar entre el monóxido de carbono y el hidrógeno está comprendida entre 1:1 y 1:5, preferentemente la relación molar está comprendida entre 1:1 y 1:3, en particular la relación molar entre el monóxido de carbono y el hidrógeno está comprendida entre 1:1 y 1:2.

Preferentemente, la etapa a) del presente procedimiento puede realizarse a una temperatura comprendida entre 60°C y 200°C, ventajosamente entre 70°C y 180°C, preferentemente entre 80°C y 150°C.

La etapa a) del presente procedimiento se puede efectuar en presencia de un disolvente orgánico tal como unos hidrocarburos aromáticos o alifáticos. Por ejemplo, el disolvente puede ser el tolueno, el benceno, el hexano o el heptano.

Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento según la presente invención se efectúa en presencia de al menos un precatalizador. Dicho precatalizador es un complejo que comprende un metal de transición seleccionado entre la columna 9 de la tabla periódica de los elementos. Ventajosamente, dicho precatalizador es un complejo que comprende un metal de transición seleccionado entre el cobalto o el rodio. Ventajosamente, el precatalizador es un complejo que comprende rodio como metal de transición y uno o varios ligandos. Preferentemente, al menos uno de dichos uno o varios ligandos se selecciona entre CO, acetilacetato, ciclooctadieno, norborneno, acetato. El precatalizador puede soportarse sobre un soporte sólido. El soporte puede ser el negro de carbono, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZnO, CaCO₃, CaSO₄ o MgSO₄ o una combinación de estos. La relación en peso entre el soporte y el precatalizador puede estar comprendida entre 1 y 100.

Preferentemente, la relación molar entre la amina terciaria de fórmula NR⁸R⁹R¹⁰, tal como se ha descrito anteriormente, y el metal de transición del complejo utilizado como precatalizador en la etapa a) del presente procedimiento es superior a 20, ventajosamente superior a 50, preferentemente superior a 100, en particular superior a 200.

Dichos uno o varios ligandos pueden también comprender al menos un ligando fosforado monodentado o bidentado que comprende al menos un sustituyente arilo de C₆-C₁₈ sustituido en posición orto con respecto al átomo de fósforo o que comprende al menos un sustituyente arilo de C₆-C₁₈. Ventajosamente, dicho ligando fosforado puede ser de fórmula P(Ar)₃ o (Ar)₂-P-L-P(Ar)₂, en la que Ar es un grupo arilo de C₆-C₁₈ sustituido al menos en posición orto con respecto al átomo de fósforo por un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo de C₁-C₆, fenilo, bencilo, cicloalquilo de C₃-C₆, halógeno, alcoxilo de C₁-C₆, arilo en C₆; y L es un brazo espaciador seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo de C₁-C₆, arilo de C₆-C₁₂, cicloalquilo de C₃-C₁₀. La expresión "sustituido en posición orto con respecto al átomo de fósforo" significa que, en el anillo arilo, al menos una de las dos posiciones orto con respecto al átomo de carbono unido al átomo de fósforo está sustituida por uno de los grupos mencionados. Preferentemente, dicho ligando fosforado puede ser de fórmula P(Ar)₃, en la que Ar es un grupo arilo de C₆-C₁₈ sustituido en posición orto con respecto al átomo de fósforo por un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, etilo, metoxi, fenilo, bencilo, -F, ciclohexilo.

Alternativamente, dicho ligando fosforado puede ser de fórmula P(O-Ar)₃ o (Ar-O)₂-P-L-P(O-Ar)₂, en la que Ar es un grupo arilo de C₆-C₁₈ sustituido o no por un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo de C₁-C₆, alquilo de C₃-C₆, halógeno, alcoxilo de C₁-C₆, arilo en C₆; y L es un brazo espaciador seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo de C₁-C₆, arilo de C₆-C₁₂, cicloalquilo de C₃-C₁₀. Preferentemente, dicho ligando fosforado puede ser de fórmula P(O-Ar)₃, en la que Ar es un arilo de C₆ sustituido o no con un grupo metilo, etilo, metoxi, fenilo, bencilo, ciclohexilo.

En particular, dicho ligando fosforado puede ser P(OPh)₃, P(C₆F₅)₃, P(o-MePh)₃, P(o-OMePh)₃.

Alternativamente, dichos uno o varios ligandos comprenden también al menos un ligando fosforado monodentado o bidentado hidrosoluble que comprende al menos un grupo funcional SO₃⁻X⁺, NR₃⁺A⁻, CO₂⁻X⁺, con X que representa Li, Na o K; y A representando Cl, Br o I. Ventajosamente, dicho ligando fosforado puede ser de fórmula P(Ar)₃ o (Ar)₂-P-L-P(Ar)₂, en la que L es un brazo espaciador seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo de C₁-C₆, arilo de C₆-C₁₂, cicloalquilo de C₃-C₁₀; y Ar es un arilo de C₆-C₁₈ sustituido por al menos un grupo funcional SO₃⁻X⁺, NR₃⁺A⁻, CO₂⁻X⁺, con X que representa Li, Na o K, y A representando Cl, Br o I; y opcionalmente sustituido por un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo de C₁-C₆, fenilo, bencilo, cicloalquilo de C₃-C₆, halógeno, alcoxilo de C₁-C₆, arilo de C₆.

Según un modo de realización particular, la etapa a) pone también en presencia una ciclodextrina -α-, -β-, γ- metilada que presenta un grado de sustitución medio comprendido entre 0,5 y 2,0 o una ciclodextrina -α-, -β-, -γ hidroxilada que presenta un grado de sustitución medio comprendido entre 0,5 y 0,9. Dicha ciclodextrina -α-, -β-, -γ metilada puede presentar un grado de sustitución medio comprendido entre 1,6 y 2,0, o comprendido entre 0,9 y 1,6 o comprendido entre 0,5 y 0,9. Cuando una ciclodextrina y un ligando fosforado hidrosoluble, tal como se menciona anteriormente,

- se utilizan en la etapa a), se añade también agua a esta misma etapa a) para crear un medio bifásico que comprende una fase orgánica y una fase acuosa. Antes de la realización de la reacción, la fase orgánica está constituida en particular del compuesto de fórmula (I) o (II) según la presente invención y de la amina terciaria. En este modo de realización, la amina terciaria es de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente el uno del otro, un alquilo de C_4 - C_{10} . Cuando el procedimiento se realiza en presencia de una ciclodextrina, el precatalizador comprende al menos un ligando fosforado monodentado o bidentado hidrosoluble tal como se ha definido anteriormente. Además, el procedimiento se realiza entonces en condiciones de realizaciones que permiten el establecimiento de una emulsión durante la agitación y una decantación de los productos de la reacción después de la parada de la agitación, preferentemente la decantación de al menos una parte del compuesto según la presente invención. Ventajosamente, la proporción de ciclodextrina está comprendida entre un 15 y un 40% en peso en base al peso total de agua, de ciclodextrina y de dichos uno o varios compuestos de fórmula (I), preferentemente de fórmula (II) tal como se ha descrito anteriormente, puestos en presencia en la etapa a).
- El procedimiento según la presente invención puede también comprender una etapa de reciclado cuando el procedimiento se efectúa en medio bifásico. La etapa de reciclado comprende la desgasificación del reactor en el que se efectúa el procedimiento según la presente invención, la extracción de la fase orgánica bajo atmósfera controlada, y la adición en el reactor de la composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I) o de fórmula (II) tales como se describen anteriormente, de la amina terciaria $NR^8R^9R^{10}$ y opcionalmente de uno o varios ligandos tales como se han descrito anteriormente. Durante esta etapa de reciclado, la temperatura puede permanecer constante, es decir, permanecer a la temperatura a la cual se ha efectuado la reacción de hidroximetilación, o estar a una temperatura superior o inferior a la temperatura a la cual se ha efectuado la reacción de hidroximetilación.
- Según un modo de realización particular de la presente invención, dicha composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I), preferentemente que comprende uno o varios compuestos de fórmula (II), es un aceite vegetal que tiene un número medio de insaturaciones comprendido entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 0,5 y 15, preferentemente entre 0,5 y 10.
- Preferentemente, dicha composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I), preferentemente de fórmula (II), es un aceite vegetal que tiene un número medio de insaturaciones inferior a 3,5, ventajosamente inferior a 3,4, preferentemente inferior a 3,3, más preferiblemente inferior a 3,2, en particular inferior a 3,1, más particularmente inferior a 3,0. Preferentemente, dicho aceite vegetal tiene un número medio de insaturaciones superior a 0,5, ventajosamente superior a 1, preferentemente superior a 1,5, más preferiblemente superior a 2,0, en particular superior a 2,5. Dicho aceite vegetal puede, de esta manera, tener un número medio de insaturaciones comprendido entre 2,0 y 3,2, ventajosamente entre 2,4 y 3,1, preferentemente entre 2,5 y 3,0, en particular entre 2,6 y 2,8.
- Alternativamente, dicha composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I), preferentemente de fórmula (II), es un aceite vegetal que tiene un número medio de insaturaciones comprendido entre 4 y 10.

Métodos

Determinación del número medio de insaturaciones

- El número medio de insaturaciones se determina por RMN 1H en el cloroforomo deuterado ($CDCl_3$). Los análisis RMN se efectúan sobre un aparato BRUKER 300 MHz. El número medio de insaturaciones de un compuesto se calcula a partir del valor de integración de la señal RMN 1H de los protones olefínicos situados sobre la o las unidades de ácidos grasos del compuesto. La señal en RMN 1H de los protones olefínicos se sitúa a 5,3 ppm. Si la señal de los protones olefínicos se recubre por uno o varios otros protones, se aplica un factor de normalización para deducir la contribución de este o estos últimos protones en el valor de integración y de esta manera obtener un valor de integración que corresponde únicamente a los protones olefínicos.
- En el caso de los compuestos de fórmula (II), en la que R^3 es un hidrógeno en una cualquiera de las unidades n, la señal de este átomo de hidrógeno en RMN 1H recubre la señal de los protones olefínicos. Un factor de normalización, designado con FN, se calcula así según la ecuación:
- $$FN = (\text{valor de la integración de una señal} / \text{número de protones teóricos de la señal correspondiente})$$
- Por ejemplo, para el caso de los triglicéridos, el factor de normalización se calcula a partir del valor de integración de la señal RMN 1H , que corresponde a los protones de los dos grupos CH_2 del glicerol según la ecuación $FN = B/4$. La figura 2 representa el espectro RMN 1H de la trioleína. La señal B representativa de la señal que corresponde a los protones de los dos grupos CH_2 de la unidad glicerol tiene por valor 4 y el factor de normalización es por lo tanto de 1. El protón CH del glicerol recubre la señal de los protones olefínicos. El número medio de insaturaciones se deduce, por lo tanto, de la ecuación siguiente:

$$DBi = (A - FN) / 2$$

en la que A corresponde al valor de integración de la señal que corresponde al protón CH del glicerol y de los protones olefínicos (como se indica en la figura 2), y FN es el factor de normalización descrito anteriormente.

5 Cuando el compuesto analizado no es un triglicérido, el experto en la materia adaptará el cálculo del factor de normalización FN en base a otro protón u otro grupo de protón, por ejemplo los protones situados en posición C o D en la figura 2.

10 Conversión de la reacción

La conversión de la reacción se da mediante la fórmula siguiente:

$$15 \text{ Conv. (\%)} = ((DBi - DBf) / DBi) * 100 = ((Ai - Af) / (Ai - FN)) * 100$$

en la que DBi y DBf son respectivamente el número de insaturaciones iniciales y finales y Ai y Af la integración de las señales A al principio y al final de reacción. Las señales A corresponden a las señales en RMN ¹H de los protones olefínicos tal como se ha explicado anteriormente. Si la señal de los protones olefínicos se recubre por uno o varios otros protones que no corresponden a los protones olefínicos, se aplica un factor de normalización FN y se calcula como se ha explicado anteriormente.

Determinación de la selectividad en alcohol

25 Las selectividades en aldehídos, alcoholes y C=C hidrogenadas soportadas por los productos procedentes de la reacción se determinan por integración de las señales RMN ¹H. La figura 3 representa un espectro RMN ¹H del producto procedente de la realización del procedimiento según la invención a partir de la trioleína. La señal de los protones CH₂ del grupo hidroximetilado (anotado C en la figura 3) se sitúa a 3,54 ppm. La selectividad en alcohol de la reacción se da mediante la fórmula:

$$30 \text{ Selec. (HHM) (\%)} = ((C / (2 * FN)) / (DBi - DBf)) * 100$$

en la que C representa el valor de integración de la señal que corresponde a los protones CH₂ del grupo hidroximetilado, FN representa el factor de normalización, DBi y DBf representan el número de dobles enlaces iniciales y finales.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

40 En un reactor, se mezclan 1 ml de trioleína (1 mmol), 5 ml de tolueno, 3,9 mg de Rh(CO)₂(acac) (0,015 mmol), 3 mmoles de amina. La reacción se efectúa bajo una presión de 80 bares de monóxido de carbono y de hidrógeno (relación molar 1:1) durante 18 horas a 80°C.

45 La tabla 1 siguiente detalla los resultados obtenidos con diferentes aminas terciarias.

Tabla 1 – Rendimientos catalíticos en función de la amina terciaria

| Nº | amina | Conversión (%) | Selec. aldehído (%) | Selec. alcohol (%) | Selec. hidrogenación (%) |
|----|---------------------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 1 | N(Et) ₃ | 100 | 0 | 93 | 7 |
| 2 | N(Bu) ₃ | 100 | 0 | 96 | 4 |
| 3 | N(Hex) ₃ | 100 | 0 | 95 | 5 |
| 4 | N-Me piperidina | 100 | 0 | 95 | 5 |
| 5 | TMEDA | 100 | 8 | 82 | 9 |
| 6 | NMP | 100 | 85 | 0 | 15 |
| 7 | N-Me Pirrol | 100 | 75 | 0 | 25 |
| 8 | Piridina | 100 | 78 | 0 | 22 |
| 9 | 1,10-phen | 100 | 76 | 0 | 24 |

Condiciones de reacción: trioleína: 1 mmol (1 ml, 3 mmoles de C=C); Rh(CO)₂acac: 0,015 mmol (3,9 mg); tolueno: 5 ml; aminado: 3 mmoles (TMEDA y 1, 10-fen: 1,5 mmol); presión CO/H₂ (1:1): 80 bar; temperatura: 80°C; 18 horas
TMEDA: N, N, N', N'-tetrametilolondiamina; NMP: N-metil-2-pirrolidona; 1,10-fen: 1,10-fenantrolina

50 Los resultados del ejemplo 1 demuestran que la utilización de amina terciaria permite la síntesis de polioles "one pot" sin la utilización de co-catalizador o de otros aditivos en condiciones catalíticas relativamente suaves. La utilización de aminas terciarias alifáticas, cíclicas o no, permite la formación mayoritaria de los polioles deseados con una excelente conversión y selectividad. Sin embargo, la utilización de heteroarilos nitrogenados (piridina y pirrol) o de

amidas da lugar a una reacción de hidroformilación sin etapa de hidrogenación que da por lo tanto mayoritariamente unos aldehídos.

Ejemplo 2

5 Se ha reproducido el ejemplo 1 utilizando como amina terciaria la tributilamina y haciendo variar la presión de monóxido de carbono y de hidrógeno. La duración de la reacción es de 6 horas. La tabla 2 recoge los resultados obtenidos.

10 *Tabla 2 – Rendimientos catalíticos en función de la presión en gas de síntesis*

| Nº | Presión | Conversión (%) | Selec. aldehído (%) | Selec. alcohol (%) | Selec. hidrogenación (%) |
|----|---------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 10 | 80 | 91 | 39 | 53 | 8 |
| 11 | 100 | 100 | 20 | 75 | 5 |

Condiciones de reacción: trioleína: 1 mmol (1 ml, 3 mmoles de C=C); Rh(CO)₂acac: 0,015 mmol (3,9 mg); tolueno: 5 ml; tributilamina: 3 mmoles; CO/H₂ (1:1); temperatura: 80°C; 6 horas

15 La presión total en gas de síntesis CO/H₂ tiene una influencia sobre las conversiones de hidroximetilación así como sobre las selectividades en productos finales. Cuando la presión total aumenta, la conversión y la selectividad en alcohol aumentan también. Cabe señalar también que cuanto mayor es la presión, más disminuye la selectividad en hidrogenación de C=C. Sin embargo, aumentando sustancialmente la presión, se favorece la primera etapa de hidroformilación, seguida de la etapa de hidrogenación de los aldehídos nuevamente formados, teniendo entonces que ser más lenta la hidrogenación del sustrato.

20 Ejemplo 3

Se ha reproducido el ejemplo 1 en presencia de tributilamina durante 6 horas, haciendo variar la temperatura de reacción. la tabla 3 recoge los resultados obtenidos.

25 *Tabla 3 – Rendimientos catalíticos en función de la temperatura*

| Nº | Temperatura (°C) | Conversión (%) | Selec. aldehído (%) | Selec. alcohol (%) | Selec. hidrogenación (%) |
|----|------------------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 12 | 80 | 91 | 39 | 53 | 8 |
| 13 | 110 | 99 | 2 | 89 | 9 |
| 14 | 140 | 100 | 0 | 93 | 7 |

Condiciones de reacción: trioleína: 1 mmol (1 ml, 3 mmoles de C=C); Rh(CO)₂acac: 0,015 mmol (3,9 mg); tolueno: 5 ml; tributilamina: 3 mmoles; presión CO/H₂ (1:1): 80 bar; 6 horas

30 Por encima de 80°C, la conversión de los triglicéridos aumenta, acompañándose de una fuerte actividad en hidrogenación de los aldehídos producidos y limita de manera sorprendente la hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono del sustrato.

Ejemplo 4

35 El ejemplo 4 tiene como objetivo determinar la influencia de la relación molar CO/H₂ sobre la reacción de hidroximetilación. El ejemplo 1 se ha reproducido con la trietilamina como amina terciaria. La duración de la reacción se estableció a 6 horas. Los resultados se recogen en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4. Influencia de la relación CO/H₂

| Nº | Relación CO/H ₂ | Amina | Conversión (%) | Selec. aldehído (%) | Selec. alcohol (%) | Selec. hidrogenación (%) |
|----|----------------------------|--------------------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 15 | 1: 1 | N(Et) ₃ | 94 | 12 | 81 | 7 |
| 16 | 1: 2 | N(Et) ₃ | 95 | 1 | 93 | 6 |

Condiciones de reacción: trioleína: 1 mmol (1 ml, 3 mmoles de C=C); Rh(CO)₂acac: 0,015 mmol (3,9 mg); tolueno: 5 ml; aminado: 3 mmol; presión total CO/H₂: 80 bar; Temperatura: 80°C; 6 horas

40 El aumento de la presión parcial de hidrógeno tiene un efecto sorprendente sobre la formación de alcohol. La utilización de una relación molar 1:2 en CO/H₂ permite alcanzar unas proporciones estequiométricas de reacción (una molécula de CO utilizada para dos moléculas de hidrógeno) y hace el sistema catalítico más hidrogenante para conseguir rápidamente los polioles esperados.

45

Ejemplo 5

El presente procedimiento de preparación de polioles se ha aplicado a partir de un aceite vegetal natural. La tabla 5 recoge los resultados obtenidos.

5

Tabla 5. Aplicación a los aceites vegetales

| N° | Aceites | Conv. (%) | Número medio de insaturaciones | Selec. aldehído (%) | Selec. alcohol (%) | Selec. hidrogenación (%) | Selec. isomerización (%) |
|----|---------|-----------|--------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| 17 | Oliva | 94 | 2.78 | 2 | 90 | 8 | 0 |

Condiciones de reacción: aceite: 1 mmol (1 ml); $Rh(CO)_2acac$: 0,015 mmol (3,9 mg); tolueno: 5 ml; trietilamina: 3 mmoles; presión CO/H_2 (1:1): 80 bar; Temperatura: 80°C

Destaca de estos resultados que el procedimiento según la invención se aplica a los aceites vegetales es decir a unas composiciones que comprenden unos triglicéridos de estructura diferente.

10

Ejemplo 6

El ejemplo 1 se ha reproducido en presencia de un sistema auto-emulsionante. La adición de ciclodextrina, y especialmente de CRYSMEB® (CDs metilados en la posición 2 y que poseen un grado de sustitución por unidad glucosídica (DS) de 0,8) permite formar un complejo tensioactivo en la interfaz aceite/agua. Este complejo que estabiliza la interfaz permite poner el sistema bifásico en emulsión y aumentar la interfaz entre los dos medios. El procedimiento se realiza en presencia de un precatalizador que comprende también un ligando de tipo fosfina hidrosoluble tal como la sal trisódica de la trifenilfosfina tri sulfonada en la posición meta (TPPTS). Los resultados se recogen en la tabla 6 siguiente.

15

20

Tabla 6 - Procedimiento en medio auto-emulsionante

| N° | amina | Conversión (%) | Selec. aldehído (%) | Selec. alcohol (%) | Selec. hidrogenación (%) |
|----|------------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 18 | $N(Bu)_3$ | 92 | 3 | 92 | 4 |
| 19 | $N(Oct)_3$ | 94 | 3 | 91 | 5 |

Condiciones de reacción: trioleína: 1 mmol (1 ml, 3 mmoles de C=C); $Rh(CO)_2acac$: 0,015 mmol (3,9 mg); TPPTS: 0,075 mmol (42 mg); agua: 8 ml; CRYSMEB: 2 mmoles (2,3 g); aminado: 3 mmoles; presión CO/H_2 (1:1): 80 bar; Temperatura: 80°C; 18 horas.

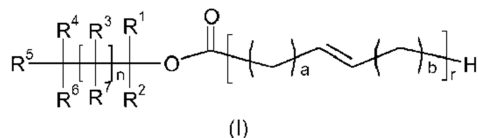
La utilización de ciclodextrina en un medio auto-emulsionante permite convertir de manera eficaz las insaturaciones C=C iniciales en función alcohol, y esto con una selectividad muy y limitando la formación de producto de hidrogenación.

25

REIVINDICACIONES

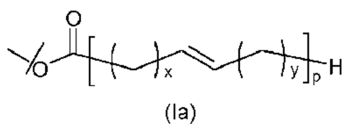
1. Procedimiento de preparación de polioles a partir de una composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I)

5



en la que

10 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan, independientemente los unos de los otros, y para R^3 y R^7 independientemente para cada una de las unidades n, entre el grupo que consiste en H, $-OR^{15}$, alquilo de C_1-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, arilo de C_6-C_{12} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, o cicloalquilo de C_3-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, o un grupo de fórmula (Ia)



15

R^{15} representa H o alquilo de C_1-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OH$ a, b, x e y son, independientemente los unos de los otros, independientemente para cada grupo de fórmula (Ia), independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 0 y 20, ventajosamente entre 0 y 15, preferentemente entre 0 y 12;

20

r es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;

p es un número entero comprendido entre 1 y 10, ventajosamente entre 1 y 5;

25

n es un número entero entre 1 y 7;

comprendiendo dicho procedimiento una etapa a) de poner en presencia bajo agitación y bajo una atmósfera de hidrógeno y de monóxido de carbono:

30

- al menos un precursor que es un complejo que comprende un metal de transición seleccionado entre la columna 9 de la tabla periódica,

- una amina terciaria, o una sal de amonio no cuaternario de esta, de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, un alquilo de C_1-C_{10} , arilo de C_6-C_{12} , cicloalquilo de C_3-C_{10} o R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de cuatro, cinco o seis miembros,

35

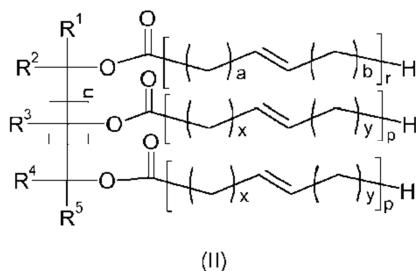
- dicha composición A que comprende dicho compuesto de fórmula (I).

40

2. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa a) se realiza a una temperatura comprendida entre $70^\circ C$ y $180^\circ C$, preferentemente entre $80^\circ C$ y $150^\circ C$.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho al menos un compuesto de fórmula (I) es de fórmula (II)

45



en la que

50

a, b, x e y son, independientemente los unos de los otros, independientemente para cada grupo de fórmula (Ia), independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 0 y 20, ventajosamente entre 0 y 15, preferentemente entre 0 y 12;

5 p es, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$, un número entero comprendido entre 1 y 5;

r es, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, un número entero comprendido entre 1 y 5;

10 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan, independientemente los unos de los otros, y para R^3 independientemente para cada una de las unidades n, entre el grupo que consiste en H, $-OR^{15}$, alquilo de C_1-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OR^{15}$, o un grupo de fórmula (Ia) tal como se ha descrito anteriormente,

R^{15} representa H o alquilo de C_1-C_{10} sustituido o no con uno o varios grupos $-OH$;

15 n es un número entero entre 1 y 4.

4. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que dicho al menos un compuesto de fórmula (I) es de fórmula (II), en la que

20 a y x pueden ser, independientemente el uno del otro, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, un número entero comprendido entre 1 y 12, ventajosamente entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 9, en particular entre 3 y 8 y más particularmente entre 4 y 8;

25 b e y pueden ser, independientemente el uno del otro, independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$ e independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$, un número entero comprendido entre 0 y 12, ventajosamente entre 0 y 10, preferiblemente entre 0 y 9, en particular entre 2 y 9, y más particularmente entre 3 y 8;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son un hidrógeno;

30 p es 1, 2 o 3 independientemente para cada unidad $[(CH_2)_x-C=C-(CH_2)_y]_p$;

r es 1, 2 o 3 independientemente para cada unidad $[(CH_2)_a-C=C-(CH_2)_b]_r$;

35 n es 1.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la amina terciaria es de fórmula $NR^8R^9R^{10}$, en la que R^8 , R^9 y R^{10} representan, independientemente los unos de los otros, un alquilo de C_1-C_{10} , o R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo azetidina, diazetidina, pirrolidina, imidazolidina o pirazolidina; preferentemente R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos una pirrolidina.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el precatalizador es un complejo que comprende rodio como metal de transición y uno o varios ligandos; preferentemente al menos uno de dichos uno o varios ligandos se selecciona entre CO, acetilacetato, ciclooctadieno, norborneno y acetato.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se efectúa bajo la presión de una atmósfera de hidrógeno y de monóxido de carbono, estando dicha presión comprendida entre 50 bares y 200 bares, ventajosamente entre 65 bares y 150 bares, preferentemente entre 70 bares y 130 bares, en particular entre 75 bares y 120 bares.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar entre el monóxido de carbono y el hidrógeno está comprendida entre 2:1 y 1:10, ventajosamente la relación molar entre el monóxido de carbono y el hidrógeno está comprendida entre 1:1 y 1:5, preferentemente la relación molar está comprendida entre 1:1 y 1:3, en particular la relación molar entre el monóxido de carbono y el hidrógeno está comprendida entre 1:1 y 1:2.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar entre la amina y el metal de transición es superior a 20, ventajosamente superior a 50, preferentemente superior a 100, en particular superior a 200.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha composición A que comprende uno o varios compuestos de fórmula (I) es un aceite vegetal que tiene un número medio de insaturaciones inferior a 3,5, ventajosamente inferior a 3,4, preferentemente inferior a 3,3, más preferiblemente inferior a 3,2, en particular inferior a 3,1, más particularmente inferior a 3,0.

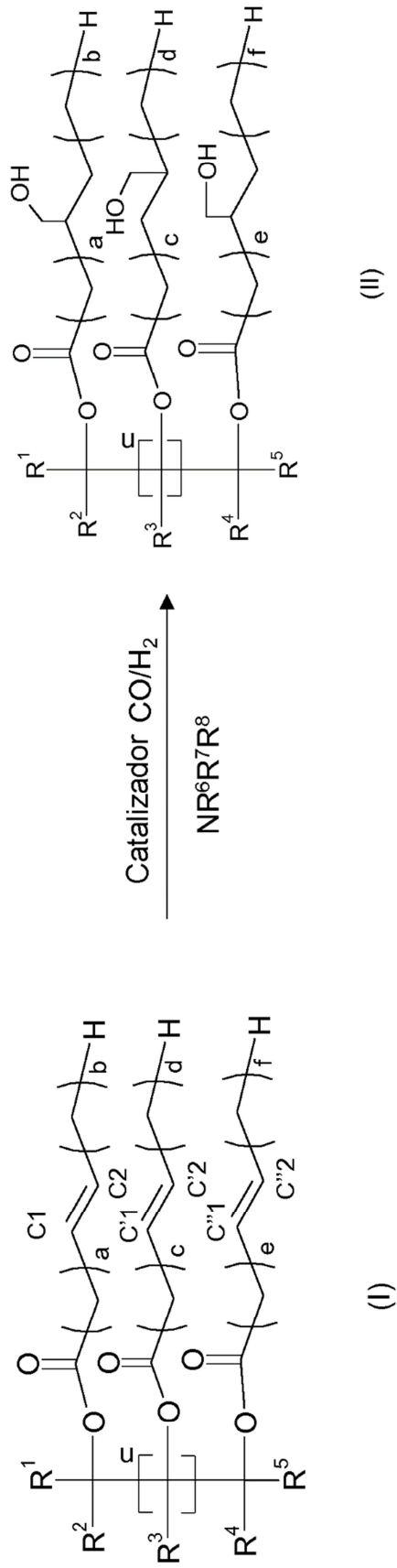


Fig. 1

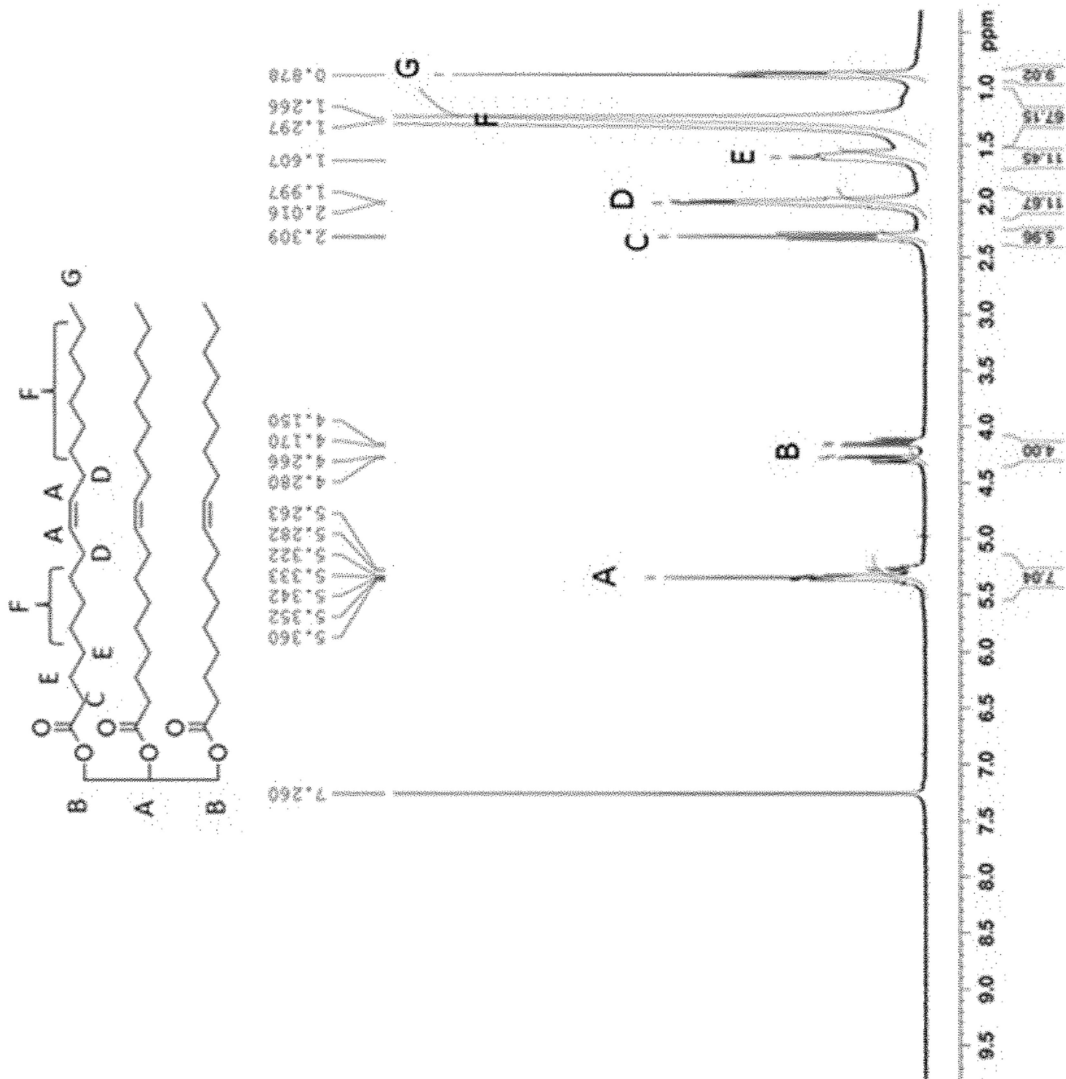


Fig. 2

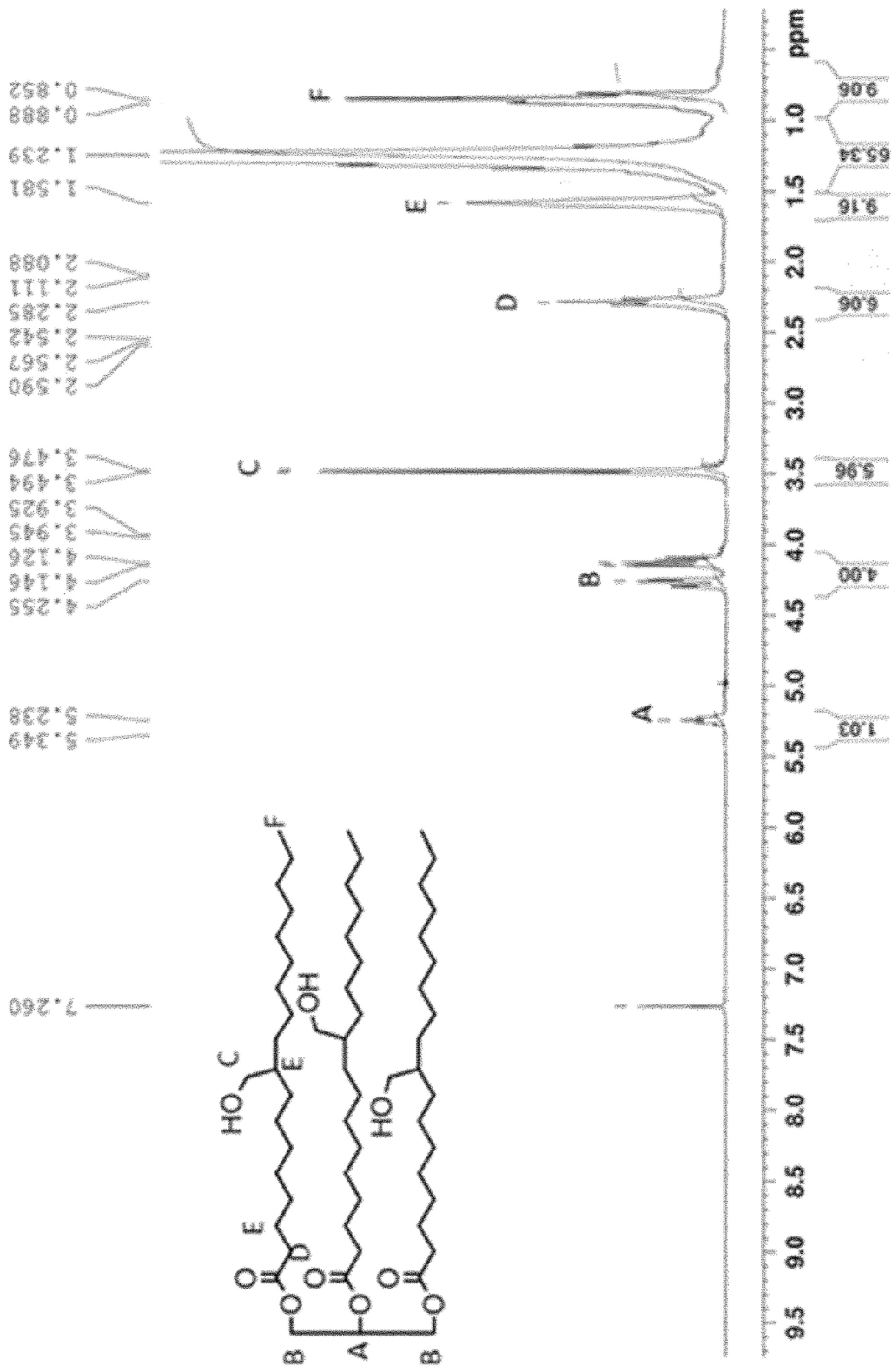


Fig. 3