



INPI
INSTITUTO
NACIONAL
DE PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 112012031312-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 112012031312-6

(22) Data do Depósito: 31/05/2011

(43) Data da Publicação do Pedido: 15/12/2011

(51) Classificação Internacional: C07C 231/02

(30) Prioridade Unionista: FR 1054536 de 09/06/2010

(54) Título: "MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ÉSTER-AMIDAS"

(73) Titular: RHODIA OPERATIONS. Endereço: 40 Rue de la Haie Coq, Aubervilliers, 93306, FRANÇA(FR)

(72) Inventor: THIERRY VIDAL; RABIH RACHED; MASSIMO GUGLIERI

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 31/05/2011, observadas as condições legais

Expedida em: 09/10/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ÉSTER-AMIDAS”

A presente invenção refere-se a um método de preparação de compostos éster-amidas.

5 Mais particularmente, a invenção se refere a um método de preparação de compostos éster-amidas através da reação entre um diéster e uma amina.

Os compostos éster-amidas são conhecidos por suas aplicações como solventes, especialmente em aplicações fitossanitárias, conforme descrito, por exemplo, no documento WO 2009/092795.

Existem inúmeras vias de acesso aos ditos compostos éster-amidas.

10 O documento US 4588833 descreve um método de preparação de éster-amidas através de reação em alta temperatura, catalisada pelo cobalto, de uma amida insaturada com um álcool e monóxido de carbono.

O documento US 3417114 descreve no exemplo 9, um método de preparação simultânea de um composto éster-amida “DMGME” da fórmula: $\text{MeOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CONMe}_2$ e de um composto diamida “TMG” da fórmula: $\text{Me}_2\text{NOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CONMe}_2$, acompanhada da separação por destilação desses dois compostos. Para produzir a reação, a dimetilamina gasosa é colocada a borbulhar durante 2 horas em meio compreendendo glutarato de dimetila previamente purificado e uma solução de metilato de sódio. Os dois compostos (DMGME e TMG) são em seguida isolados por destilação a partir da mistura complexa obtida.

20 O documento US 3288794 descreve um método idêntico ao do documento US 3417114, bem como a preparação simultânea do éster metílico de N,N-dimetil-adipamida e da N,N,N',N'-tetrametil-adipamida com um modo operacional semelhante, também seguida de uma separação por destilação.

25 No caso dos diésteres, os métodos da técnica anterior descritos acima, não são seletivos para éster-amida. A proporção da diamida, além disso, é frequentemente majoritária e o éster-amida é considerado um subproduto que não reagiu totalmente.

Além disso, para tais métodos, existe a necessidade de uma etapa de purificação do diéster antes da reação, o que torna o método complexo.

30 Esse tipo de método também carece de tratamentos do meio de reação depois da reação para isolar a diamida e o éster-amida, os quais são laboriosos e de alto custo, como, por exemplo, destilações.

Em acréscimo, com os métodos de técnica anterior, os produtos brutos formados podem apresentar uma forte coloração amarelo-alaranjado que interfere em utilizações posteriores. Os produtos são então submetidos a etapas complementares de purificação. Todos estes tratamentos de purificação tornam mais complexos os métodos de fabricação dos éster-amidas.

No intuito de tentar amenizar o problema da fraca seletividade para éster-amida, habitualmente os trabalhos são realizados em baixas temperaturas, ou seja, inferiores à temperatura ambiente que resfriam o meio da reação. No entanto, a diminuição da temperatura de reação reduz significativamente a cinética da reação e, portanto, a produtividade do método.

Existe a necessidade, portanto, de descobrir um método de fabricação de compostos éster-amidas a partir de diésteres que seja seletivo em éster-amida. Além disso, o método deve ser facilmente implementado em uma instalação industrial. Outra condição a qual deve responder o método é a cinética da reação, que deve ser alta. Enfim, o método de fabricação de éster-amida deverá ser produtivo.

Para esse fim, a presente invenção sugere um método de preparação de um composto éster-amida da fórmula (I) adiante:



que compreende uma etapa de reação entre:

um composto diéster da fórmula (II) adiante:



e uma amina da fórmula (III) adiante:



na presença de um composto básico,

onde, nas fórmulas:

- A é uma ligação covalente ou um grupo alquilenos divalente linear ou ramificado compreendendo diversos átomos de carbono com 1 a 12,

- R¹ é um grupo de hidrocarboneto eventualmente substituído, compreendendo de 1 a 36 átomos de carbono,

- R² e R³, idênticos ou diferentes, são grupos selecionados entre o átomo de hidrogênio e os grupos hidrocarbonetos, eventualmente substituídos, compreendendo de 1 a 36 átomos de carbono,

- R² e R³ podem formar juntos um ciclo compreendendo o átomo do nitrogênio ao qual são ligados, o dito ciclo sendo, conforme o caso, substituído e/ou compreendendo um heteroátomo complementar, e

- R² e R³ não sendo simultaneamente átomos de hidrogênio, caracterizado pelo fato de que

- a amina da fórmula (III) na forma gasosa e o composto básico são conjuntamente adicionados ao composto diéster da fórmula (II),

- e que a reação é conduzida a uma temperatura igual ou superior a 30 °C.

Por "adicionar conjuntamente" entende-se, no sentido da presente invenção, que os compostos são adicionados ao composto diéster (II) simultaneamente mas por meio de

alimentações independentes. Por "simultaneamente" entende-se que os compostos terão pelo menos um período de adição comum, a adição podendo ser iniciada e terminada em momentos diferentes para cada composto. Preferencialmente, a adição dos dois compostos será iniciada ao mesmo tempo.

5 De acordo com uma modalidade vantajosa de realização da invenção, a duração da adição conjunta (período de adição comum) está compreendida entre 30 minutos e 6 horas, preferencialmente entre 30 minutos e 3 horas e ainda mais preferencialmente entre 30 minutos e 2 horas.

10 Participa, então, do método da invenção um composto diéster da fórmula (II), que apresenta vantajosamente as características adiante.

De acordo com uma modalidade vantajosa da invenção, nas fórmulas (I) e (II), A é um grupo alquilenos divalente ramificado compreendendo diversos átomos de carbono com 2 a 12, preferencialmente 3 a 6 átomos de carbono.

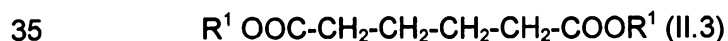
15 Preferencialmente, nas fórmulas (I) e (II), os grupos R^1 , idênticos ou diferentes, são grupos hidrocarbonetos que compreendem de 1 a 16 átomos de carbono, podendo compreender um ou mais substituintes. Por "substituinte" entende-se, a título de ilustração e sem caráter limitante, um grupo alquila contendo preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono, alcóxi contendo preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono, hidróxi ou halogênio.

20 Preferencialmente, os grupos R^1 , idênticos ou diferentes, são selecionados entre os grupos alquila, alquenila, cicloalquila, arila e arilalquila, os ditos grupos podendo compreender um ou mais substituintes.

25 Mais particularmente R^1 é preferencialmente selecionado entre os grupos metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, tertibutila, sec-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, ciclopentila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, ciclohexila, metilciclohexila, 2-etilbutila, 3-metilpentila, n-heptila, isoheptila, sec-heptila, 3-metilhexila, 4-metilhexila, 1-etilpentila, 2-etilpentila, 3-etilpentila, n-octila, isooctila, 3-metilheptila, n-nonila, n-decila, undecila, n-dodecila, tridecila, tetradecila e pentadecila.

30 Em uma modalidade particularmente vantajosa, R^1 é selecionado entre os grupos metila e etila.

É de grande preferência que o composto diéster da fórmula (II) seja uma mistura de compostos diésteres das fórmulas (II.1), (II.2) e (II.3) adiante:



com R^1 da maneira definida acima.

A mistura de compostos diésteres da fórmula (II.1), (II.2) e (II.3) pode apresentar a

composição adiante:

- de 75 a 95 % em peso do composto da fórmula (II.1), preferencialmente de 85 a 95 % em peso,

5 - de 3 a 23 % em peso do composto da fórmula (II.2), preferencialmente de 4 a 14 % em peso,

- de 0,1 a 10 % em peso do composto da fórmula (II.3), preferencialmente de 0,1 a 3 % em peso.

É de particular preferência que, para a mistura de compostos diésteres da fórmula (II.1), (II.2) e (II.3) acima, os grupos R^1 sejam os grupos metila. Especialmente, pode ser
10 uma mistura de diésteres comercializados pela Rhodia sob a denominação Rhodiasolv® IRIS.

De acordo com um modo vantajoso da invenção, o composto diéster (II) é introduzido puro, ou seja, ele não é colocado em solução em um solvente orgânico. Contudo, é possível que o composto diéster (II) seja colocado em solução em um solvente
15 orgânico. De acordo com uma modalidade preferencial de realização da invenção, o solvente orgânico é selecionado entre os solventes orgânicos voláteis, especialmente os álcoois e os éteres, preferencialmente entre o metanol, o etanol, o tetrahidrofurano (THF) e suas misturas. Mais preferencialmente, o solvente orgânico é o metanol.

Também participa do método da invenção uma amina da fórmula (III), na forma
20 gasosa, que apresenta vantajosamente as características adiante.

Preferencialmente, nas fórmulas (I) e (III), os grupos R^2 e R^3 , idênticos ou diferentes, são os grupos hidrocarbonetos que compreendem de 1 a 16 átomos de carbono, podendo compreender um ou mais substituintes. Por "substituente" entende-se, a título de
25 ilustração e sem caráter limitante, um grupo alquila contendo preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono, alcóxi contendo preferencialmente de 1 a 4 átomos de carbono, hidróxi ou halogênio.

Preferencialmente, os grupos R^2 e R^3 , idênticos ou diferentes, são selecionados entre os grupos alquila, alquenila, cicloalquila, arila e arilalquila, os ditos grupos podendo compreender um ou mais substituintes.

30 De acordo com uma primeira modalidade de realização da invenção, R^2 e R^3 , idênticos ou diferentes, são selecionados entre os grupos metila, etila, hidroxietila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terciobutila, n-pentila, isoamila, hexila e ciclohexila. Preferencialmente, R^2 e R^3 são selecionados entre os grupos metila, etila e hidroxietila.

De acordo com uma segunda modalidade de realização da invenção, R^2 e R^3
35 formam conjuntamente um ciclo com 5 ou 6 átomos compreendendo o átomo do nitrogênio ao qual são ligados, um dos átomos do ciclo podendo ser outro heteroátomo, como, por exemplo, o oxigênio. Preferencialmente, R^2 e R^3 formam conjuntamente um ciclo

selecionado entre uma morfolina, uma piperidina e uma piperazina.

O método da invenção envolve um composto básico.

5 Preferencialmente, o composto básico é um alcóxido de metal alcalino ou alcalino terroso, preferencialmente selecionado entre p metilato de sódio, etilato de sódio ou de potássio, o terbutilato de potássio. O composto básico também pode ser selecionado entre os carbonatos, especialmente o carbonato de potássio ou de sódio; ou os titanatos de alquila, como, por exemplo, o titanato de butila. O composto básico também pode ser um

10 De acordo com uma modalidade preferencial de realização da invenção, o composto básico é uma solução em um solvente orgânico.

Nesse caso, trata-se do mesmo solvente anteriormente descrito com relação ao composto diéster (II), preferencialmente um solvente orgânico selecionado entre o metanol, o etanol, o tetrahidrofurano (THF) e suas misturas. Preferencialmente, o solvente orgânico é

15 o metanol. De maneira geral, o composto básico é uma solução em um solvente orgânico a uma concentração em peso no solvente orgânico que vantajosamente está compreendida entre 5 e 80 %, preferencialmente entre 10 e 50 % e ainda mais preferencialmente entre 20 e 30 %.

20 De acordo com a invenção, promove-se a reação do composto diéster da fórmula (II) com a amina da fórmula (III) na presença de composto básico, nas proporções definidas abaixo.

Sob o aspecto vantajoso, a quantidade da amina (III) na forma gasosa introduzida corresponde a uma razão molar em relação ao composto diéster (II) de 1 a 1,5, preferencialmente de 1 a 1,2 e ainda mais preferencialmente de 1 a 1,1.

25 O composto básico é preferencialmente introduzido a uma concentração molar em relação ao composto diéster (II) compreendida entre 0,01 e 20%, preferencialmente entre 3 e 10%.

30 De acordo com outra característica da invenção, a reação é conduzida a uma temperatura igual ou superior a 30°C. Preferencialmente, a reação é conduzida a uma temperatura igual ou superior a 50°C. Em termos vantajosos, a reação é conduzida a uma temperatura compreendida entre 30°C e 130°C, preferencialmente entre 40°C e 90°C e ainda mais preferencialmente entre 45°C e 65°C. As calorias necessárias ao controle dessa temperatura são fornecidas pela própria reação ou através de um meio externo, por exemplo, de aquecimento ou de resfriamento.

35 Em termos vantajosos, a reação é conduzida a uma pressão compreendida entre 1 e 10 bars absolutos, preferencialmente entre 1 e 5 bars absolutos e ainda mais preferencialmente entre 1 e 3 bars absolutos.

Preferencialmente, a reação é conduzida em condições anidras, ou seja, existe uma tolerância de até 0,2% de água, preferencialmente até 0,05 % da água.

De acordo com uma modalidade preferencial, a reação é conduzida em condições inertes, por exemplo, por meio de purga com gás inerte, especialmente nitrogênio.

5 Sob o ponto de vista prático, a amina da fórmula (III) na forma gasosa e o composto básico são conjuntamente adicionados ao composto diéster da fórmula (II), a temperatura sendo mantida na zona de temperatura anteriormente definida.

De acordo com a invenção, no fim da reação obtém-se o composto éster-amida da fórmula (I). A mistura da reação ao fim da reação não necessita de um tratamento laborioso de
10 purificação do composto éster-amida para separá-lo do composto diamida. Somente compostos voláteis, como a amina, que não reagem e o solvente podem ser eliminados, especialmente evaporados, por exemplo, através de destilação em pressão reduzida. O meio pode ser eventualmente tratado com o uso de operações tradicionais conhecidas pelo indivíduo versado na técnica, especialmente etapas de neutralização, filtração, e lavagem para eliminar os sais
15 formados no curso da reação. O composto éster-amida da fórmula (I) obtido desta forma apresenta elevada pureza e pode ser diretamente utilizado nas aplicações a que se destina, por exemplo, como solvente, especialmente nas aplicações fitossanitárias.

O método de acordo com a invenção pode ser um método contínuo ou descontínuo.

O método de acordo com a invenção apresenta numerosas vantagens. Ele é
20 particularmente vantajoso quando implementado em uma mistura de compostos diésteres que satisfazem as fórmulas (II.1), (II.2) e (II.3), por exemplo, Rhodiasolv@IRIS e a uma temperatura acima de 30 °C.

Antes de mais nada, ele é altamente seletivo em éster-amida, ou seja, a seletividade em éster-amida é superior a 90%, até mesmo superior a 95%. De maneira
25 surpreendente, forma-se menos de 5% de diamida apesar do excesso amina e de uma temperatura de reação igual ou superior a 30°C. Além disso, o método de acordo com a invenção permite controlar a quantidade da amina introduzida por meio de borbulhamento e a duração da reação. Desse modo, não é necessário introduzir a amina excedente em relação ao diéster. A reação também extremamente rápida se comparada a reações em
30 temperaturas mais amenas e livres do excesso de amina. De fato, o método de acordo com a invenção apresenta elevadas cinéticas de reação e, portanto, tempo de reação muito curto. Além disso, não foi observada qualquer coloração significativa e a mistura da reação ao término da reação não necessita de tratamento trabalhoso para purificação do produto majoritário, o que simplifica imensamente o método e incrementa sua produtividade.

35 Os exemplos adiante ilustram a invenção, no entanto, sem implicar em limitações à mesma.

Exemplos

Exemplo comparativo 1 - Dimetilamina (gás) em mistura Rhodiasolv® IRIS / metilato de sódio- T = 20°C

Em um reator com dupla carcaça perfeitamente agitado de 1 litro, dotado de agitação mecânica e previamente seco, é colocada uma solução de metilato de sódio no metanol (solução 50 % peso: peso, 18,8 g) e 304 g de uma mistura de diésteres do ácido 2-metil-glutárico, do ácido 2-etil-succínico e do ácido adípico comercializado sob a denominação Rhodiasolv® IRIS pela Rhodia.

Constata-se que o meio da reação passa a exibir uma forte coloração amarelo alaranjado.

A temperatura do meio de reação é estabilizada no ponto de +20°C e a dimetilamina gasosa é levada a borbulhar durante 2 horas na mistura da reação compreendendo o metilato de sódio e a mistura de diésteres (adição de 82 g de dimetilamina). A temperatura do meio de reação é mantida constante durante o curso do borbulhamento.

A temperatura do meio de reação é mantida a +20°C até que 96% da mistura de diésteres inicialmente introduzida tenham sido consumidos (tempo de conclusão: 20 horas).

O excedente leve de dimetilamina é destilado em pressão reduzida (-200 mbar) a uma temperatura compreendida entre 20 e 50 °C. O meio da reação é então neutralizado pela adição de uma quantidade suficiente de ácido fosfórico a 85 %. Os sais formados são filtrados. O sólido formado é lavado com metanol e em seguida os compostos voláteis (metanol e diéster não reagidos) são destilados a vácuo.

O produto é então analisado por cromatografia em fase gasosa.

A tabela 1 abaixo reúne as condições e resultados desse exemplo comparativo 1.

Exemplo comparativo 2 - Dimetilamina (gás) em mistura Rhodiasolv® IRIS / metilato de sódio- T = 50°C

Em um reator com dupla carcaça perfeitamente agitado de 1 litro, dotado de agitação mecânica e previamente seco, é colocada uma solução de metilato de sódio no metanol (solução a 50 % peso: peso, 18,8 g) e 304 g de uma mistura de diésteres do ácido 2-metil-glutárico, do ácido 2-etil-succínico e do ácido adípico comercializado sob a denominação Rhodiasolv® IRIS pela Rhodia.

Constata-se que o meio da reação passa a exibir uma forte coloração amarelo alaranjado.

A temperatura do meio de reação é estabilizada no ponto de + 50°C e a dimetilamina gasosa é levada a borbulhar durante 2 horas na mistura da reação compreendendo o metilato de sódio e a mistura de diésteres (adição de 82 g de dimetilamina). A temperatura do meio de reação é mantida constante enquanto durar o borbulhamento.

A temperatura do meio de reação é mantida a +50 °C até que 96 % da mistura de diésteres inicialmente introduzida tenham sido consumidos (tempo de conclusão: 2 horas).

O excedente leve de dimetilamina é destilado em pressão reduzida (-200 mbar) a uma temperatura compreendida entre 20 e 50 °C. O meio da reação é então neutralizado pela adição de uma quantidade suficiente de ácido fosfórico a 85 %. Os sais formados são filtrados. O sólido formado é lavado com metanol e em seguida os compostos voláteis (metanol e diéster não reagidos) são destilados a vácuo.

O produto é então analisado por cromatografia em fase gasosa.

A tabela 1 abaixo reúne as condições e resultados desse exemplo 2 comparativo.

10 Exemplo 3 - Dimetilamina (gás) e metilato de sódio em adição conjunta em Rhodiasolv® IRIS

Em um reator com dupla carcaça perfeitamente agitado de 1 litro, dotado de agitação mecânica e previamente seco, coloca-se 304 g de uma mistura de diésteres do ácido 2-metil-glutárico, do ácido 2-etil-succínico e do ácido adípico comercializado sob a denominação Rhodiasolv® IRIS por Rhodia.

Não é constatada coloração significativa do meio de reação.

A temperatura do meio de reação é estabilizada no ponto de +50 °C e a dimetilamina gasosa (borbulhamento no diéster- adição de 82 g de dimetilamina) e uma solução de metilato de sódio são adicionados conjuntamente ao metanol (foco-solução a 50 % peso: peso, 18,8 g).

A duração da adição conjunta é de 2 horas. A temperatura do meio de reação é mantida constante enquanto durar a adição conjunta.

A temperatura do meio de reação é mantida a +50°C até que 96 % da mistura de diésteres inicialmente introduzida tenham sido consumidos (tempo de conclusão: 2 horas).

O excedente leve de dimetilamina é destilado em pressão reduzida (-200 mbar) a uma temperatura compreendida entre 20 e 50°C. O meio da reação é então neutralizado pela adição de uma quantidade suficiente de ácido fosfórico a 85%. Os sais formados são filtrados. O sólido formado é lavado com metanol e em seguida os compostos voláteis (metanol e diéster não reagidos) são destilados a vácuo.

O produto é então analisado por cromatografia em fase gasosa.

A tabela 1 abaixo reúne as condições e resultados dos diferentes exemplos 1 C, 2C e 3.

Tabela 1

Ensaio	T(°C)	Duração (h) ^(a)	Éster-amida (%) ^(b)	Diamida (%) ^(b)	Di/EA (%) ^(c)	Coloração do meio de reação bruto
1C	20	20	95	3	3,1	Amarelo-alaranjado
2C	50	2	96,3	3,7	3,8	Amarelo-

						alaranjado
3	50	2	96,5	2,9	3,0	Sem cor

(a) Duração necessária para finalizar a reação

(b) Composição em espécie citada ao fim do tratamento

(c) Di/EA = relação das concentrações finais diamida/éster-amida

5 Os exemplos acima evidenciam surpreendentemente que o método de acordo com a invenção (exemplo 3) é altamente seletivo em éster-amida (96,5 %) e menos de 3% de diamida é formada. Além disso, a reação de acordo com a invenção é extremamente rápida (2h) e o produto obtido não apresenta coloração, o que permite sua utilização direta, livre de uma etapa de purificação adicional, inversamente aos métodos dos exemplos comparativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de preparação de um composto éster-amida da fórmula (I) adiante:



que compreende uma etapa de reação entre:

5 um composto diéster da fórmula (II) adiante:



e uma amina da fórmula (III) adiante:



na presença de um composto básico,

10 onde, nas fórmulas:

- A é uma ligação covalente ou um grupo alquilenos divalente linear ou ramificado que compreende diversos átomos de carbono com 1 a 12,

15 - R¹ é um grupo de hidrocarboneto compreendendo de 1 a 36 átomos de carbono, que pode ser substituído com um grupo alquila C₁-C₄, um grupo alcóxi C₁-C₄, hidróxi ou alogênio;

- R² e R³, idênticos ou diferentes, são grupos selecionados dentre o átomo de hidrogênio e os grupos hidrocarbonetos, compreendendo de 1 a 36 átomos de carbono, que podem ser substituídos com um grupo alquila C₁-C₄, um grupo alcóxi C₁-C₄, hidróxi ou alogênio;

20 - R² e R³ podem formar juntos um ciclo compreendendo o átomo do nitrogênio ao qual são ligados, o dito ciclo sendo conforme o caso substituído e/ou compreendendo um heteroátomo complementar, e

- R² e R³ não sendo simultaneamente átomos de hidrogênio,

caracterizado pelo fato de que

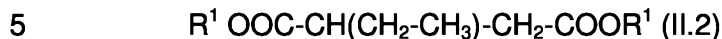
25 - a amina da fórmula (III) na forma gasosa e o composto básico são adicionados conjuntamente ao composto diéster da fórmula (II),

- e que a reação é conduzida a uma temperatura igual ou superior a 30 °C.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que A é um grupo alquilenos divalente ramificado compreendendo um número de átomos de carbono que varia de 2 a 12, preferencialmente 3 a 6 átomos de carbono.

3. Método, de acordo com de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que R¹ é selecionado entre os grupos metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terciobutila, sec-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, ciclopentila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, ciclohexila, metilciclohexila, 2-etilbutila, 3-
35 metilpentila, n-heptila, isoheptila, sec-heptila, 3-metilhexila, 4-metilhexila, 1-etilpentila, 2-etilpentila, 3-etilpentila, n-octila, isooctila, 3-metilheptila, n-nonila, n-decila, undecila, n-dodecila, tridecila, tetradecila e pentadecila.

4. Método, de acordo com de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o composto diéster da fórmula (II) é uma mistura de compostos diésteres das fórmulas (II.1), (II.2) e (II.3) adiante:



onde R^1 é tal como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.

10 5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a mistura de compostos diésteres da fórmula (II.1), (II.2) e (II.3) apresenta a composição adiante:

- de 75 a 95 % em peso do composto da fórmula (II.1), preferencialmente de 85 a 95 % em peso,

- de 3 a 23 % em peso do composto da fórmula (II.2), preferencialmente de 4 a 14 % em peso,

15 - de 0,1 a 10 % em peso do composto da fórmula (II.3), preferencialmente de 0,1 a 3 % em peso.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R^2 e R^3 , idênticos ou diferentes, são selecionados entre os grupos metila, etila, hidroxietila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, tertibutila, n-pentila, isoamila, hexila e ciclohexila.

20 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o composto básico é um alcóxido de metal alcalino ou alcalino terroso, preferencialmente selecionado entre o metilato de sódio, o etilato de sódio ou de potássio, o terbutilato de potássio, o carbonato de potássio ou de sódio, os titanatos de alquila e suas misturas.

25 8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o composto básico é uma solução em um solvente orgânico selecionado dentre álcoois e éteres, preferencialmente entre o metanol, o etanol, o tetrahidrofurano (THF) e suas misturas.

30 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a quantidade da amina (III) sob a forma gasosa introduzida corresponde a uma razão molar em relação ao composto diéster (II) de 1 a 1,5, preferencialmente de 1 a 1,2 e ainda mais preferencialmente de 1 a 1,1.

35 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o composto básico é introduzido a uma concentração molar em relação ao composto diéster compreende entre 0,01 e 20 %, preferencialmente entre 3 e 10 %.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a reação é conduzida em uma temperatura compreendida entre 30°C e

130 °C, preferencialmente entre 40 °C e 90 °C e ainda mais preferencialmente entre 45 °C e 65 °C.