

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 079**

51 Int. Cl.:
C07F 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04761492 .0**
96 Fecha de presentación: **14.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1805191**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

54 Título: **Polifenoles fosforilados como agentes de color estable**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2012

73 Titular/es:
**AJINOMOTO OMNICHEM S.A.
RUE FONDS JEAN PÂQUES 8
B-1435 MONT-SAINT-GUIBERT, BE**

72 Inventor/es:
**VAN BRUSSEL, Willy;
SCHELKENS, Geert y
RICQUIER, Patrick**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 379 079 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

Polifenoles fosforilados como agentes de color estable.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una nueva clase de polifenoles y a su producción. Los productos de la invención combinan las excelentes propiedades antioxidantes de los compuestos fenólicos con una muy buena estabilidad del color.

10 Esta nueva clase de polifenoles es particularmente adecuada para su uso en aplicaciones en la que la estabilidad del color tiene una gran importancia.

15 **Antecedentes de la invención**

Los polifenoles presentan una gran cantidad de ventajas con respecto a los compuestos fenólicos simples. Se sabe, por ejemplo, que los polifenoles más complejos son agentes complejantes para metales y proteínas mucho mejores que los compuestos fenólicos simples. Además, son más activos como antibacterianos, antialérgenos, antioxidantes y depuradores de radicales. Consecuentemente, son los compuestos elegidos para aplicaciones en estos sectores. No obstante, existen algunos inconvenientes, principalmente relacionados con la estabilidad, tal como la estabilidad del color.

Los compuestos que contienen funciones de hidroxilo aromático, tales como los polifenoles, se usan frecuentemente como antioxidantes, o como depuradores de radicales para proteger productos y materiales contra varios tipos de deterioro. Los textiles se tratan frecuentemente con compuestos fenólicos, tales como taninos, con el fin de proteger fibras poliméricas contra la oxidación inducida por la luz, el aire y/o iones metálicos (Litherhand and Young (1983), *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 99: 201-207).

Los polifenoles se pueden usar también para proteger alfombras de nylon contra las manchas (*Inside textiles*, vol. 7 p. 1 (1986)), o para tratar textiles con taninos que pueden actuar como un antialérgeno o un antibacteriano. Los taninos se usan también para tratar cuero. Se usan, por ejemplo, en la fabricación de cuero ligeramente coloreado para textiles de alta calidad o interiores de automóviles.

Un problema principal que conlleva el uso de compuestos que contienen funciones de hidroxilo aromático es la posibilidad de amarilleo o decoloración de los materiales tratados. Esto representa un gran inconveniente para el uso de compuestos fenólicos. (Litherhand and Young (1983), *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 99:201:207).

Los polifenoles son susceptibles de experimentar degradación bajo la influencia del calor o la luz o por reacción con especies reactivas tales como NO_x, lo cual conduce a la decoloración del material que contiene el polifenol. La degradación también puede tener lugar durante el almacenamiento del producto o material. Estos procesos de degradación afectan tanto a la calidad de los productos o materiales como a la actividad de los compuestos polifenólicos presentes en estos productos o materiales.

En Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Organische Phosphorverbindungen, Vierte Auflage, Parte II*, Páginas 143-586 (1964), se revisan varios métodos para la fosforilación de alcoholes aromáticos.

En la presente invención se describen varios reactivos posibles. Se pueden preparar, por ejemplo, ésteres de fosfato haciendo reaccionar un alcohol con ácido fosfórico o formas anhidras de ácido fosfórico tales como metafosfato, pirofosfato, pentóxido de fósforo o ácido polifosfórico. Estos reactivos se usan para fosforilar alcoholes alifáticos. Los alcoholes aromáticos son menos nucleófilos, y apenas reaccionan con estos reactivos. Las reacciones que se describen en este documento se llevan a cabo frecuentemente en un medio fuertemente ácido incompatible con muchas otras funcionalidades.

Este estudio describe también el uso de oxiclورو de fósforo y el uso de haluros de fosforilo más complejos. Las reacciones se llevan siempre a cabo en disolventes, y se usa una base orgánica para catalizar la reacción y para neutralizar el ácido clorhídrico formado. El sistema más general consiste en usar piridina como base. Desde un punto de vista medioambiental no se prefiere el uso de disolventes y bases orgánicas tales como piridina o alquilaminas, y el mismo está lejos de ser ideal para productos que se van a usar en aplicaciones alimenticias y médicas.

No existe mucha bibliografía sobre la fosforilación de compuestos fenólicos. Por ejemplo, en Isoyama *et al.* (1968, *Nichidai Igaku Zasshi* 27:270-272) se describe el 4-monofosfato de ácido gálico. En la síntesis de ácido ascórbico-fosfato-tocoferol (solicitud de patente europea EP-A-0306904) se reivindican el fosfato de tocoferol (vitamina E) y análogos de fosfato de tocoferol como intermedios. En la solicitud de patente publicada US2003/0162753 se da a conocer la fosforilación de 1-(2,4,6-trihidroxifenil)-3-(4'-hidroxifenil)-2-propanona y una serie de análogos. Todas las preparaciones implican el uso de disolventes y bases orgánicas.

En el documento GB 773.495 se da a conocer la adición de cloruro de fosforilo (POCl_3) a una mezcla de un alcohol y un azúcar para obtener un producto de co-fosforilación de alcohol-OP(O) O-azúcar, en el que el alcohol puede ser pirogalol, hesperitina, antraquinona. Este producto de co-fosforilación se prepara mezclando los reactivos y sin control sobre la formación del fosfato aromático. No existe indicación alguna sobre la presencia de alcoholes fosforilados como producto intermedio en este proceso de reacción.

El documento JP 8027318 (*solicitante Denki Kagaku Kogyo KK*) da a conocer composiciones retardantes de llama que contienen, entre otros, polímeros de polifenol que contienen boro. Estos últimos se preparan haciendo reaccionar compuestos polifenólicos con ácido fosfórico, éster fosfórico o un cloruro de fosforilo, ácido bórico, óxido de boro, o éster bórico. Los compuestos polifenólicos dados a conocer en este documento son polímeros sintéticos de fenol, especialmente resinas de fenol y compuestos de éter fenólico.

El documento JP 9194493 (*solicitante Ajinomoto Takara Corp KK*) da a conocer composiciones de tanino que se preparan mezclando, por ejemplo, un tanino o polifenol con un ácido fosfórico o un derivado de ácido fosfórico y con una serie de otros compuestos tales como agentes espesantes y estabilizadores. La composición se ha desarrollado para su uso en el tratamiento de cuero para automóviles con el fin de evitar la decoloración del cuero. No obstante, en esta publicación no se estudia si se han formado compuestos fosforilados ni el aspecto de la composición final.

Los métodos de fosforilación descritos en la bibliografía en su mayoría hacen uso de oxiclorigenato de fósforo en combinación con disolventes y bases orgánicas, principalmente piridina. La mayoría de las veces, las condiciones de la reacción son severas.

Objetivos de la invención

La presente invención tiene como objetivo evitar los inconvenientes del estado de la técnica y proporcionar una clase nueva de compuestos polifenólicos estables con muchas posibilidades de aplicación diferentes. Esta nueva clase de compuestos debería combinar propiedades ventajosas de los polifenoles tales como los taninos, por ejemplo, su excelente actividad antioxidante, con una mejor estabilidad, por ejemplo, una mejor estabilidad del color.

Existe una necesidad de productos activos, estables, es decir, duraderos, que sean particularmente útiles, por ejemplo, en aplicaciones alimenticias, textiles y médicas.

Todavía otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso de producción muy sencillo, económico y eficaz, que evite el uso de disolventes y reactivos nocivos.

Sumario de la invención

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a compuestos polifenólicos activos y estables que consisten en ésteres fosfato de polifenoles según se define en las reivindicaciones adjuntas. La fosforilación de estos compuestos, preferentemente a través del proceso de producción descrito en la presente memoria, estabiliza estos compuestos contra el deterioro, al mismo tiempo que se conserva una actividad significativa. Con un éster fosfato de un compuesto fenólico se pretende significar en el presente contexto un producto de $\text{ROP(O)}(\text{OH})_2$, un $\text{ROP(O)}(\text{OH})\text{PO(O)}(\text{OH})_2$, o un producto de $\text{ROP(O)}(\text{OH})\text{OP(O)}(\text{OH})\text{OP(O)}(\text{OH})_2$ y/o una sal metálica de uno de los mismos; representando R una molécula orgánica obtenida a partir de polifenoles que pueden contener grupos de éster fosfato adicionales.

En los compuestos polifenólicos tales como los compuestos de tanino de la invención, parte o por lo menos una parte de los grupos de hidroxilo fenólico están fosforilados, evitándose de este modo una degradación rápida del antioxidante fenólico. Los productos fosforilados de la invención contendrán por lo menos un grupo fosfato. Para algunas aplicaciones, puede resultar interesante la fosforilación completa de todos los grupos hidroxilo o la fosforilación completa de todos los grupos hidroxilo aromático.

En caso de que lo más importante sea la estabilidad de color, resultaría útil un alto grado de fosforilación, en caso de que prevalezca la actividad, sería mejor un grado menor de fosforilación. El grado de fosforilación requerido para obtener una estabilidad satisfactoria del color varía de un sustrato a otro, y de una aplicación a otra.

Los compuestos polifenólicos fosforilados se pueden dividir en taninos condensados e hidrolizables. Los taninos condensados son polifenoles que contienen por lo menos dos anillos aromáticos, sustituido cada uno de ellos con por lo menos una función de hidroxilo, y estando unidos entre sí, por lo menos dos de estos anillos aromáticos, por medio de uno o más enlaces carbono-carbono simples o dobles y/o un enlace éter de la forma $(\text{CH}_2)_a\text{O}(\text{CH}_2)_b$, con a y b independientemente una con respecto a otra entre 0 y 3. Las categorías de producto típicas son flavonoides, estilbenos y floriglucinoses.

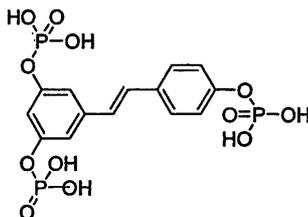
Un ejemplo de un tanino de la invención es un tanino hidrolizable fosforilado con por lo menos un grupo fosfato enlazado covalentemente seleccionado de entre el grupo constituido por $\text{OP(O)}(\text{OH})_2$, $\text{OP(O)}(\text{OH})\text{OP(O)}(\text{OH})_2$,

OP(O) (OH)OP(O) (OH)OP(O) (OH)₂ y una sal metálica de dichos grupos fosfato. Un tanino hidrolizable es un polifenol compuesto por un núcleo central tal como glucosa o ácido quínico esterificado con una serie de moléculas tales como ácido gálico, digálico, trigálico y elágico o combinaciones de los mismos (véase más adelante).

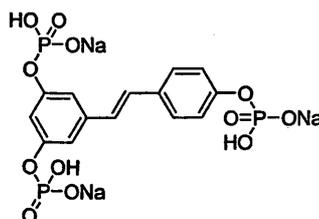
- 5 De forma ventajosa, los productos de la invención presentan una excelente estabilidad del color y no inducen amarilleo o decoloración de materiales tratados con estos productos.

El compuesto a fosforilar, es decir, el polifenol o el tanino, se puede aislar a partir de fuentes naturales.

- 10 Además, la presente invención se refiere a un tanino condensado fosforilado o una sal del mismo, correspondiente a la fórmula:



- 15 Este compuesto se denomina trifosfato de resveratrol. La sal puede ser cualquier sal de metal alcalino en una relación de entre 1 y 6 átomos de metal alcalino por molécula de trifosfato de resveratrol. Una forma de realización preferida es la sal trisódica de trifosfato de resveratrol:



- 20 Un método de fosforilación adecuado comprende las etapas de hacer reaccionar un cloruro de fosforilo con un polifenol en medio acuoso usando bases inorgánicas. En una forma de realización preferida, este medio acuoso es agua. La base inorgánica puede ser un hidróxido metálico, un carbonato, un fosfato y/o amoniaco. El más preferido es el hidróxido de sodio. La base se puede adicionar antes y/o durante la adición del agente de fosforilación, es decir, el reactivo.

La base se usa para incrementar el pH de la mezcla de la reacción a valores entre 5 y 13 dependiendo de la acidez de la función de hidroxilo. Preferentemente, el pH de la mezcla de la reacción se mantiene entre 7 y 12.

- 30 El cloruro de fosforilo se representa preferentemente mediante la fórmula general:



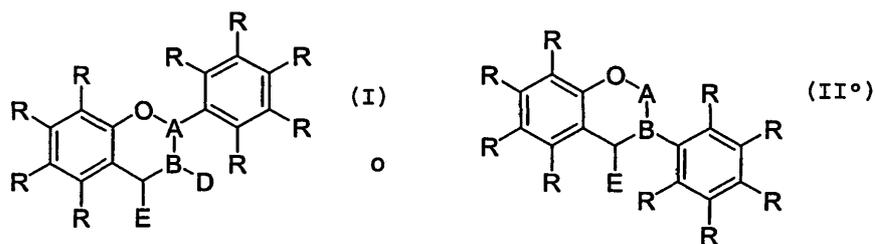
- 35 En la que n = 0, 1 ó 2, v + w = 3 ó 5, X es un cloruro, bromuro o yoduro y R es un alcóxido con una cadena alquílica de entre 1 y 8 átomos de carbono, u O-Fenilo u O-bencilo. En una forma de realización según la invención, el cloruro de fosforilo es oxiclورو de fósforo (POCl₃).

- 40 El cloruro de fosforilo que se usa como agente de fosforilación se aplica preferentemente en una relación que varía entre 0,5 equivalente y más de 25 equivalentes por mol de compuesto de hidroxilo fenólico, dependiendo de la estructura del antioxidante fenólico, y más específicamente de la cantidad de grupos de hidroxilo presentes en la molécula. El grado de fosforilación se puede controlar usando, por ejemplo, cromatografía de alta presión.

- 45 Después de la etapa de fosforilación, la mezcla de la reacción se puede acidificar. Preferentemente, se obtiene un pH de entre 2 y 7 mediante la adición de ácidos minerales. El producto obtenido en solución acuosa se puede usar como tal, se puede concentrar mediante destilación u otros medios conocidos para aquellos expertos en la materia y/o se puede secar. El producto fosforilado de acuerdo con la invención puede estar presente como tal o en una forma más o menos purificada.

- 50 El compuesto a fosforilar puede ser un tanino condensado o hidrolizable.

El tanino condensado puede ser un tanino condensado representado por o correspondiente a la fórmula general:



en la que:

- 5 - A y B son átomos de carbono conectados mediante un enlace simple o mediante uno doble
- D es hidrógeno, hidróxido, o un hidróxido esterificado con ácido gálico o ácido elágico
- 10 - E es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa u otro tanino condensado correspondiente a la Fórmula (I) o (II)
- R es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa, un grupo O-alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono o un grupo fosfato seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O) (OH)₂, OP(O) (OH)OP(O) (OH)₂, OP(O) (OH)OP(O) (OH)OP(O) (OH)₂ y una sal metálica de dichos grupos fosfato, siendo un grupo fosfato por lo menos una de R.
- 15 El compuesto a fosforilar también puede ser un tanino hidrolizable es decir un polifenol compuesto por un núcleo central tal como glucosa o ácido quínico esterificado con una serie de moléculas tales como ácido gálico, digálico, trigálico y elágico o combinaciones de los mismos (véase más adelante).

20 En una forma de realización de acuerdo con la invención, los taninos fosforilados descritos en las reivindicaciones adjuntas se usan en un método para flocar textiles con el fin de obtener un producto con una estabilidad de color mejorada y ventajas económicas atractivas.

Descripción de las figuras

25 La figura 1 muestra un esquema de reacción general para taninos tanto condensados como hidrolizables.

La figura 2 muestra las capacidades antioxidantes reales de los polifenoles fosforilados, medidas con la prueba de Trolox. Las propiedades antioxidantes agudas del tanino de nuez de agalla china se estudiaron usando Brewtan(R), el cual se fosforiló usando 2, 4, y 9 equivalentes de POCl₃. Cuando se usan 2 y 4 equivalentes, se conserva parte de la actividad aguda original. Si se usan 9 equivalentes, lo cual es un poco más que 1 grupo fosfato por grupo de ácido gálico en la molécula, se suprime prácticamente toda la actividad aguda.

30

A continuación se describirá la invención más detalladamente en los siguientes ejemplos y formas de realización por referencia a los dibujos adjuntos, los cuales en modo alguno están destinados a limitar el alcance de la invención según se reivindica.

35

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención proporciona una clase novedosa de compuestos polifenólicos y/o fenólicos. Los ésteres de fosfato de los taninos hidrolizables, y taninos condensados combinan las propiedades interesantes de los polifenoles en general con una estabilidad excelente del color y con una resistencia mejorada al desgaste. Los compuestos fosforilados de la invención tienen una tendencia mucho menor o son mucho menos susceptibles de experimentar degradación o deterioro del producto bajo la influencia de calor, luz o reacción con gases tales como NO_x.

45 El grado de fosforilación debería ser suficiente para obtener una estabilidad satisfactoria del producto, y por tanto depende también de los requisitos de la aplicación.

La clase novedosa de compuestos, definidos como polifenoles fosforilados, está constituida por taninos condensados fosforilados según se define en las reivindicaciones 1 y 2 y taninos hidrolizables fosforilados y flavonoides fosforilados según se define en la reivindicación 1.

50

Taninos condensados fosforilados

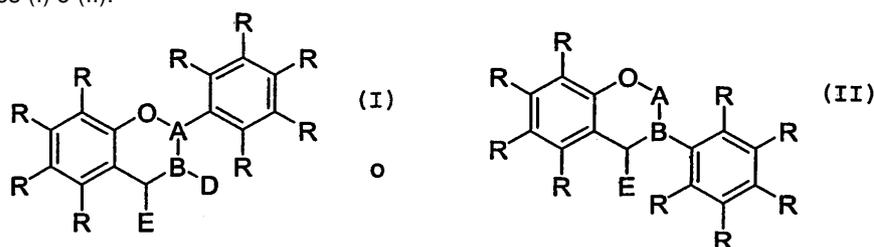
55 Los taninos condensados son polifenoles que contienen por lo menos dos anillos aromáticos, sustituidos, cada uno de ellos, con por lo menos una función de hidroxilo, y estando unidos entre sí por lo menos dos de estos anillos aromáticos por medio de uno o más enlaces carbono-carbono simples o dobles y/o un enlace éter de la forma (CH₂)_aO(CH₂)_b con a y b de forma independientemente mutua entre 0 y 3. Las categorías de producto típicas son flavonoides, estilbenos y floroglucinoles.

Los taninos condensados fosforilados son taninos condensados en los que por lo menos una de las funciones de hidroxilo de la molécula está fosforilada.

5 Debería indicarse que la expresión "taninos hidrolizables y condensados" se refiere a compuestos según se da a conocer en la obra de referencia "Chemistry of vegetable tannins" de E. Haslam, Ed. Academic Press. Londres, 1966.

10 Una categoría importante de los polifenoles fosforilados es los ésteres de fosfato aromático de taninos condensados. Con éster de fosfato aromático se pretende significar en el presente contexto uno de entre un producto de AroP(O)(OH)_2 , un $\text{ArOP(O)(OH)OP(O)(OH)}_2$, o un producto de $\text{ArOP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)}_2$ y/o una sal metálica de uno de los mismos. Con Ar se pretende significar un tanino condensado en este caso en particular, más en particular un flavonoide según se describe posteriormente.

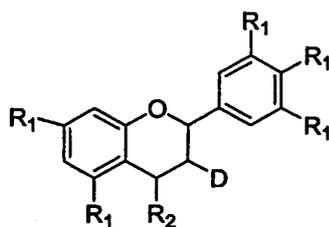
15 Un flavonoide se puede definir como un compuesto con una estructura representada por o correspondiente a las fórmulas generales (I) o (II):



en la que:

- 20 - A y B son átomos de carbono conectados mediante un enlace simple o mediante uno doble
- D es hidrógeno, hidróxido, o un hidróxido esterificado con ácido gálico o ácido elágico
- E es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa u otro flavonoide fosforilado correspondiente a la Fórmula (I) o (II)
- 25 - R es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa, un grupo O-alquilo que contenga entre 1 y 3 átomos de carbono o un grupo fosfato seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O)(OH)_2 , $\text{OP(O)(OH)OP(O)(OH)}_2$, $\text{OP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)}_2$ y una sal metálica de dichos grupos fosfato, siendo un grupo fosfato por lo menos una de R.

30 En una forma de realización, la presente invención se refiere a taninos condensados fosforilados de acuerdo con la Fórmula (III)



Fórmula (III)

en la que

- 35 - R_1 es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa, un grupo O-alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono o un grupo fosfato seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O)(OH)_2 , $\text{OP(O)(OH)OP(O)(OH)}_2$, $\text{OP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)}_2$ y una sal metálica de dichos grupos fosfato, siendo un grupo fosfato por lo menos uno de R_1 .
- 40 - D es hidróxido, O-glucosa o un residuo de galoilo con entre 0 y 3 grupos de fosfato según se define para R_1
- R_2 es un hidrógeno u otro componente de Fórmula (III)

45 Las categorías de producto típicas de acuerdo con esta fórmula son flavanoles y flavan-3,4-dioles. Dichos flavonoides pueden aparecer en la naturaleza como estructuras mucho más complicadas, por ejemplo como dímeros u oligómeros de la estructura general definida anteriormente, o como derivados de los mismos todavía más complejos.

Son ejemplos típicos de flavanoles la catequina, la epicatequina, la galocatequina, la epigalocatequina, dímeros de

catequina o epicatequina, oligómeros y polímeros de catequina o epicatequina en la que los monómeros están conectados a través de un enlace C-C. Los oligómeros se conocen como proantocianidinas, los polímeros como taninos condensados. Otros grupos de compuestos pertenecientes a esta categoría son cianidinas, antocianidinas y procianidinas.

5 Todavía otro grupo de taninos condensados son los floroglucinoles, que consisten en dímeros, oligómeros y polímeros de pirogalol, en el que las fracciones de pirogalol están conectadas a través de enlaces éter o a través de enlaces C-C entre dos átomos de carbono aromático.

10 Todos estos compuestos definidos como taninos condensados se pueden esterificar además con ácidos tales como ácido elágico o con ácido gálico.

El propio ácido elágico también se puede considerar como un tanino condensado.

15 También se pueden usar mezclas de más de uno de estos compuestos. Se puede obtener una mezcla de este tipo por fosforilación de un extracto de producto natural complejo.

20 Entre los ejemplos de extractos naturales que contienen taninos condensados se incluyen extractos de tanino de árboles tales como Eucalyptus, especie Acacia o Quebracho, o de otras fuentes vegetales, tales como extractos de pepitas de uva, extractos de té verde, extractos de té negro, extractos de cacao, polifenoles de vino, taninos de fruta o vegetales tales como tanino de Persimón o Caqui, uvas, frutas del bosque, cítricos o soja, o taninos de hierbas y especias tales como romero. Dicho producto natural puede ser un extracto de la madera y la corteza de la especie Acacia, la especie Schinopsis (tanino de Quebracho), la especie Eucalyptus, la especie Castanea, la especie Quercus, la especie Rhizophora, la especie Picea, la especie Pinus o la especie Larix.

25 Los taninos condensados también se pueden preparar sintéticamente mediante reacciones de acoplamiento entre compuestos fenólicos. Estos compuestos se conocen bajo el nombre general taninos sintéticos (*Syntans*).

30 Todos estos taninos condensados y flavonoides se pueden fosforilar parcial o totalmente para proporcionar una clase novedosa de taninos condensados fosforilados.

Taninos hidrolizables fosforilados

35 Una segunda categoría de polifenoles fosforilados de acuerdo con la invención es los ésteres de fosfato aromático de taninos hidrolizables. Con éster de fosfato aromático se pretende significar en el presente contexto uno de entre un producto de $\text{ArOP(O)}(\text{OH})_2$, un $\text{ArOP(O)}(\text{OH})\text{OP(O)}(\text{OH})_2$, o un producto de $\text{ArOP(O)}(\text{OH})\text{OP(O)}(\text{OH})\text{OP(O)}(\text{OH})_2$ y/o una sal metálica de uno de ellos. Con Ar se pretende significar un tanino hidrolizable en este caso particular.

40 Los taninos hidrolizables son moléculas complejas que aparecen en productos naturales, compuestas por un núcleo central con ácidos hidroxibenzoicos o hidroxicinamatos esterificados en el núcleo central o esterificados en una función de hidroxilo aromático de la molécula. Este último tipo de enlace se conoce como enlace depsídico. Son ejemplos de productos que contienen uno o dos enlaces depsídicos el ácido digálico y el ácido trigálico. Son ejemplos de estos ácidos hidroxibenzoicos el ácido gálico y el ácido elágico. Son ejemplos de ácidos hidroxicinámicos el ácido cafeico, el ácido ferúlico, o el ácido sináptico.

45 Todos los taninos hidrolizables, de origen natural, contienen dichos ácidos o una mezcla de estos ácidos esterificados en glucosa, en glicerol, en ácido quínico, en ácido shikímico, en un carbohidrato o un azúcar en general.

50 Los núcleos centrales más abundantes son la glucosa tal como en el tanino de nueces de agalla chinas y nueces de Aleppo, y ácido quínico tal como en el tanino de Tara. Los ácidos orgánicos más abundantes esterificados en estos núcleos centrales son el ácido gálico y/o el ácido elágico. Los taninos hidrolizables compuestos con ácido elágico se conocen como elagitaninos.

55 Los taninos hidrolizables basados en glucosa y ácido gálico están compuestos típicamente por ácido gálico y sus oligómeros, monogalailglucosa, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, undeca-, y dodecagailglucosa, y cantidades más pequeñas de elagitaninos. También se pueden producir sustituciones superiores, aunque son poco frecuentes. Son una mezcla de los compuestos mencionados en una relación en gran parte dependiente del origen de la planta.

60 Una clase preferida de compuestos fosforilados es los ésteres de fosfato de 1,2,3,4,6-pentagalailglucosa, con entre 1 y 15 grupos fosfato presentes en la molécula, dependiendo de la aplicación prevista.

65 Preferentemente, la pentagalailglucosa fosforilada contiene entre 2 y 10 grupos fosfato.

Los taninos hidrolizables se obtienen típicamente por extracción de materiales vegetales tales como nueces de agalla chinas, Kino de Bengala (*Bengal Kino*), nueces de Aleppo, tanino de Zumaque, tanino turco, tanino de Tara, tanino de Arce. Los taninos hidrolizables están presentes en todos los vegetales, y también se pueden extraer de otras fuentes vegetales.

5 Los extractos conocidos con los nombres comerciales Brewtan[®], TANAL, TANEX, FLOCTAN y TEXTAN son ejemplos de extractos de taninos hidrolizables preferidos.

10 Alternativamente, los taninos hidrolizables también pueden estar compuestos por dímeros y oligómeros de ácidos hidroxibenzoicos tales como, por ejemplo, el ácido digálico de éster dimérico, ácido elágico, ácido trigálico y oligómeros superiores.

15 Los taninos hidrolizables también pueden estar constituidos por taninos condensados (véase más arriba) que actúen como el núcleo central en el que se esterifica ácido gálico o ácido elágico.

Se pueden usar combinaciones de taninos con propiedades diferentes para mejorar las prestaciones de los productos.

20 En la obra de referencia "Chemistry of vegetable tannins" de E. Haslam, Ed. Academic Press, Londres, 1966, se describen bien taninos tanto hidrolizables como condensados y ejemplos de los mismos.

Otros derivados que se encuentran en la naturaleza incluyen ésteres y éteres de ácido gálico y/o ácido elágico con alcoholes simples tales como metanol o etanol. Los mismos también se pueden combinar en estructuras más complejas, de la misma manera que la descrita anteriormente.

25 Fuentes vegetales de taninos hidrolizables y condensados

Se reconocerá también que los compuestos o grupos de compuestos útiles se pueden usar en forma sustancialmente pura, es decir, con una pureza del 80% o mayor, o los mismos se pueden proporcionar como parte de un extracto vegetal. Prácticamente todos los vegetales contienen alguna forma de polifenol hidrolizable y condensado, aunque existen ciertos vegetales o extractos vegetales que se reconocen como fuentes particularmente ricas de polifenoles. Entre los ejemplos de vegetales que pueden producir extractos útiles en las composiciones se incluyen vegetales de los géneros: *Gingko*, *Lespedeza*, *Passiflora*, *Silybum*, *Citrus*, *Hamamelis*, *Thymus*, *Chamaemelum*, *Achillea*, *Equisetum*, *Sophora*, *Fagopyrum*, *Eucalyptus*, *Sambucus*, *Betula*, *Vitis*, *Pinus*, *Crataegus*, *Quercus*, *Ratanhia*, *Lythrum*, *Acacia*, *Cupressus*, *Vaccinium*, *Ribes*, *Centaurea*, *Rosa*, *Hibiscus*, *Camellia*, *Malva*, *Podophyllum*, *Schizandra*, *Gaiacum*, *Theobroma*, *Arctostaphylos*, *Glycine*, *Cynara*, *Rosmarinus*, *Orthosiphon*, *Solidago*, *Lithospermum*, *Curcuma*, *Aesculus*, *Melilotus*, *Ammi*, *Hieracium*, *Angelica*, y *Asperula*. En particular, se sabe bien que las fuentes particularmente ricas de polifenoles incluyen pino rojo, jugo de uvas, pieles de uvas, pepitas de uvas, arándanos, persimón, eucalipto, cacao, té verde, té negro, té blanco, granada, y nuez de agalla china. De este modo, cuando en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones se hace referencia a polifenoles fosforilados, esta expresión pretende abarcar no solamente compuestos aislados que han sido fosforilados, sino también extractos de materiales vegetales que contienen polifenoles, habiéndose sometido también dichos extractos al procedimiento de fosforilación, fosforilando por lo tanto los polifenoles contenidos en ellos.

45 Fosforilación: grado y grupos P preferidos

El grado de fosforilación en los taninos condensados e hidrolizables debería ser suficiente para obtener una estabilidad satisfactoria del producto, y también depende por lo tanto de los requisitos de la aplicación.

50 Los compuestos de la presente invención contienen un número de grupos fosfato que va desde un grupo fosfato a la total fosforilación de todas las funciones de hidroxilo aromático presentes en la molécula. El grado ideal de fosforilación depende de la estabilidad requerida en la aplicación. Algunas aplicaciones requieren una fosforilación completa.

55 Típicamente, el número ideal de grupos fosfato es uno por anillo aromático que contiene dos o más funciones de hidroxilo.

60 El grupo fosfato puede ser $OP(O)(OH)_2$, $OP(O)(OH)OP(O)(OH)_2$, $OP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)_2$, y/o puede ser una sal metálica de uno cualquiera de estos grupos. Preferentemente, el éster de fosfato es un éster tal como $OP(O)(OH)_2$ o una sal metálica de este éster de fosfato, preferentemente un metal del Grupo Ia o Grupo IIa, tal como litio, sodio, potasio, calcio o magnesio.

65 El más preferido es el éster de fosfato $OP(O)(OH)_2$ o una sal mono- o disódica o una sal de calcio de dicho éster particular.

Los polifenoles adecuados para la aplicación son taninos condensados o hidrolizables, o compuestos con una estructura similar a estos taninos. Se sabe que esta clase de compuestos presenta una excelente actividad antioxidante y posee propiedades antioxidantes mejores que, por ejemplo, el ácido gálico o los alquilgalatos debido a su peso molecular y a su estructura compleja.

5

Fosfatos diméricos o triméricos, di- o trifosfatos

Los taninos condensados o hidrolizables fosforilados también pueden ser fosfatos diméricos o triméricos, constituidos por un grupo fosfato central con dos o tres compuestos fenólicos unidos al mismo. También pueden ser difosfatos o trifosfatos, que contienen dos o tres grupos fosfatos enlazados entre sí.

10

Compuestos preferidos

Los compuestos polifenólicos monoaromáticos tales como el pirogalol o el ácido gálico presentan actividad como antioxidantes.

15

No obstante, los polifenoles más complejos que contienen por lo menos dos anillos aromáticos diferentes y/o iguales presentan una gama mucho más amplia de actividad y por lo tanto son los preferidos. Por ejemplo, estos compuestos más complejos son excelentes agentes complejantes para metales y proteínas, y pueden actuar como antibacterianos y/o antialérgenos. Estas propiedades se pueden atribuir exclusivamente a estos polifenoles más complejos.

20

Los polifenoles más complejos son también activos como antioxidantes y depuradores de radicales, y poseen una actividad mayor in situ que las sustancias monoméricas. Esto es por varias razones. En primer lugar, se observa que cuanto más conjugación se produzca, mejor será el oxidante. En segundo lugar, estos compuestos evitan también la formación de radicales mediante la complejación de metales.

25

Por lo tanto, por todas estas razones, los polifenoles tal como se han definido anteriormente se prefieren con respecto a compuestos fenólicos simples.

30

Los compuestos más preferidos son taninos de alto peso molecular, tales como taninos de nuez de agalla china, taninos de Tara, taninos de pepitas de uva u otros polifenoles de vino, taninos de té o taninos de caqui. Todos estos extractos de productos naturales poseen pesos moleculares medios de > 500.

Los compuestos más preferidos son también componentes individuales de estos taninos, a saber, 1,2,3,4,6-pentagalactoglucosa, ácido 1,3,4,5-tetragalactoilquinico, catequina, epicatequina, galocatequina y epigallocatequina.

35

Reactividad

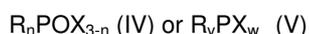
Todos los antioxidantes polifenólicos descritos anteriormente tienen en común que por lo menos un grupo hidroxilo es suficientemente ácido para experimentar una desprotonación en medio acuoso. Es este fenolato el que reaccionará posteriormente para formar un éster de fosfato.

40

El agente de fosforilación

En estos compuestos polifenólicos se introduce un grupo fosfato usando haluros de fosforilo con la estructura general:

45



50

En la que $n = 0, 1 \text{ ó } 2$, $v + w = 3 \text{ ó } 5$ X es un cloruro, bromuro o yoduro y R es un alcóxido con una cadena alquílica de entre 1 y 8 átomos de carbono, u O-Fenilo u O-bencilo.

De la forma más preferida, el reactivo o agente de fosforilación es oxiclورو de fósforo ($POCl_3$).

55

El reactivo anterior se puede aplicar en una relación que varía entre 0,5 equivalentes y más de 25 equivalentes por mol de compuesto de hidroxilo fenólico, dependiendo de la estructura del antioxidante fenólico, y más específicamente de la cantidad de grupos hidroxilo presentes en la molécula. El grado de fosforilación debería ser suficiente para obtener una estabilidad satisfactoria del producto, y por lo tanto depende también de los requisitos de la aplicación. Los expertos en la materia sabrán cuándo y cómo adaptar las condiciones de la reacción.

60

Los productos totalmente fosforilados, en los que todas las funciones de hidroxilo aromático están fosforiladas, forman parte también de esta invención en la medida en la que están todavía activos en algunos campos de aplicación tales como en la complejación de proteínas.

65

Condiciones de la reacción

El método de fosforilación adecuado comprende las etapas de hacer reaccionar un cloruro de fosforilo con un polifenol en medio acuoso usando bases inorgánicas.

5 En la presente invención, la reacción se lleva a cabo de forma ventajosa en medio acuoso, preferentemente en agua o mezclas de agua con disolventes inocuos que no reaccionan rápidamente con haluros de fosforilo. Son ejemplos de dichos disolventes la acetona y/o alcoholes que son miscibles con agua, tales como metanol, etanol, n-propanol, glicero e isopropanol. Se puede adicionar un disolvente para incrementar la solubilidad del componente fenólico.

10 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en agua. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón.

La base usada es una base inorgánica tal como un hidróxido metálico, un carbonato, un fosfato o amoníaco. La base se puede adicionar antes y/o durante la adición del agente de fosforilación, es decir, el reactivo.

15 Los ejemplos de bases adecuadas incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio y/o carbonato de potasio. El más preferido es el hidróxido de sodio.

El compuesto de hidroxilo insaturado -el compuesto fenólico y/o polifenólico- se suspende o disuelve en el medio acuoso, y el pH de la mezcla se incrementa a valores entre 5 y 13 dependiendo de la acidez de la función de hidroxilo. Preferentemente, el pH de la mezcla de la reacción se mantiene entre 7 y 11.

La temperatura de la reacción puede variar entre 0°C y 100°C, preferentemente entre 10°C y 60°C, de la forma más preferida entre 10°C y 40°C. La concentración debería ser lo más alta posible tanto para suprimir la hidrólisis como para mejorar el aspecto económico. Preferentemente, se usan entre 1 y 20 volúmenes de medio acuoso. Lo más preferido es el uso de entre 2 y 10 volúmenes de agua.

El reactivo se adiciona al medio acuoso durante un periodo de 10 minutos a 24 horas, preferentemente durante 1 a 4 horas. El tiempo de adición depende de la escala de la reacción y de la capacidad de enfriamiento del recipiente.

El tiempo de reacción puede variar entre 1 y 24 horas dependiendo de la escala y la exotermia, y del origen del compuesto.

El grado de fosforilación se puede controlar usando una cromatografía líquida de alta presión.

Después de la etapa de fosforilación, la mezcla de la reacción se puede acidificar. Preferentemente, se obtiene un pH de entre 2 y 7 mediante la adición de ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, o por medio de ácidos orgánicos tales como fórmico, ácido acético o ácido cítrico.

Purificación y aislamiento

La purificación del producto fosforilado se puede lograr mediante la eliminación de sales. Los métodos para eliminar sales incluyen, entre otros, el uso de ultrafiltración, filtración por membrana, ósmosis inversa o cromatografías tales como cromatografía de fase normal, cromatografía de fase reversa, cromatografía de exclusión de tamaño o técnicas de intercambio iónico.

La purificación también puede incluir la extracción de compuestos fenólicos que no han reaccionado, en un disolvente orgánico adecuado.

Si en la solución del producto acuoso hay presentes disolventes, estos disolventes preferentemente se eliminan, por ejemplo por destilación.

El producto se puede usar en su forma de sal metálica y/o en su forma ácida, dependiendo de la aplicación.

El producto obtenido en solución acuosa se puede usar como tal, se puede concentrar por destilación, y/o se puede secar mediante evaporación completa, secado por atomización o liofilización.

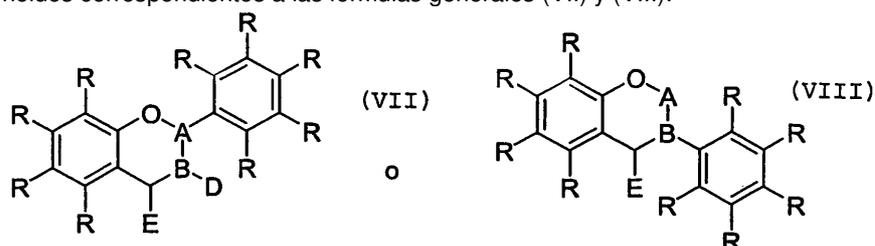
El producto también se puede aislar por precipitación del fosfato o por precipitación de sales metálicas de los fosfatos, preferentemente como sales de sodio, potasio, magnesio o calcio.

Ampliación del proceso de fosforilación a polifenoles más simples

El proceso de fosforilación según se ha descrito se puede aplicar a la totalidad de las categorías definidas anteriormente de polifenoles complejos.

El proceso de fosforilación descrito se puede aplicar a cualquier compuesto flavonoide, más específicamente a los

compuestos flavonoides correspondientes a las fórmulas generales (VII) y (VIII):



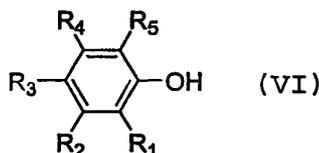
en la que:

- 5 - A y B son átomos de carbono conectados mediante un enlace simple o mediante uno doble
- D es hidrógeno, hidróxido o un hidróxido esterificado con ácido gálico o ácido elágico
- 10 - E es hidrógeno, hidróxido, un oxígeno de enlace doble, O-glucosa u otro tanino condensado correspondiente a la Fórmula (VII) o (VIII)

R es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa, un grupo O-alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono o un grupo fosfato seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O) (OH)₂, OP(O) (OH)OP(O) (OH)₂, OP(O) (OH)OP(O) (OH)OP(O) (OH)₂ y una sal metálica de dichos grupos fosfato, siendo un grupo fosfato por lo menos una de R.

15 El proceso de fosforilación de acuerdo con la invención (véase más adelante) también se puede aplicar a compuestos de hidroxilo aromáticos simples que contienen un anillo aromático con por lo menos una función de hidroxilo. Estos compuestos fosforilados también pueden servir como antioxidantes estabilizados.

20 Dichos compuestos incluyen compuestos correspondientes a la fórmula general (VI):



en la que:

- 25 - R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ cada uno independientemente entre sí son hidrógeno, hidróxido, carboxilo, Z, OZ, o COOZ, siempre que por lo menos uno de los sustituyentes R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ sea un grupo hidroxilo o carboxilo, siendo Z una cadena alquílica que comprende entre 1 y 10 átomos de carbono, o un grupo CHCHCOOY con Y = hidrógeno, o un grupo alquilo que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono.

30 Los ejemplos con dos grupos de hidroxilo son catecol, pirogalol, guayacol, resorcinol, 1,4-hidroquinona.

Son ejemplos con 3 grupos hidroxilo, pirogalol e hidroxiaácidos y sus ésteres correspondientes tales como ácido gálico, galato de metilo, galato de etilo, galato de propilo, galato de octilo.

35 A los compuestos en los que un grupo R_i es un ácido o éster vinílico se les denomina ácidos o ésteres hidroxicinámicos. Son ejemplos de los mismos el ácido p-cumárico, el ácido cafeico, el ácido ferúlico, el ácido sináptico, el ácido clorogénico, curcuminas y análogos en los que el grupo de ácido carboxílico está esterificado con un alcohol simple con entre 1 y 10 átomos de carbono.

40 Otro de estos compuestos es un estilbeno o floriglucinol fosforilado con por lo menos un grupo fosfato enlazado covalentemente seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O) (OH)₂, OP(O) (OH)OP(O) (OH)₂, OP(O) (OH)OP(O) (OH)OP(O) (OH)₂ y una sal metálica de dichos grupos fosfato. Ejemplos típicos de los mismos son los isómeros de resveratrol.

45 Compuestos o grupos de compuestos específicos son formas fosforiladas de: catecol y derivados del mismo, tales como DL-3,4-dihidroxifenilalanina o DL-DOPA; catecolaminas tales como 3-hidroxitiramina o dopamina; floriglucinol; ácidos fenólicos, tales como ácido cafeico, ácido dihidrocafeico, ácido ferúlico, ácido protocatequico, ácido clorogénico, ácido isoclorogénico, ácido gentísico, ácido homogentísico, ácido gálico, ácido hexahidroxidifénico, ácido elágico, ácido rosmarínico o ácido litospérmico, ácido nordihidroguaiarético, y derivados de los mismos, tales como ésteres o sus heterósidos; arbutina, curcumina, tetrahydrocurcumina; ácido salicílico, cumarinas polihidroxiladas, lignanos polihidroxilados o neolignanos; silimarina, apigenol, luteolol, quercitina, quercetagina, quercetagitina, crisina, miricetina, ramnetina, genisteína, morina, gosipetina, canferol, rutina, naringina, narigenina,

50

hesperitina, hesperidina, diosmina, diosmósido, amentoflavona, fisetina, vitexina, isoliquirtigenina, hesperidina metilchalcona, taxifoliol, silibina, silicristina, silidianina, catequina, epicatequina, galocatequina, galato de catequina, galato de galocatequina, galato de epicatequina, galato de epigalocatequina y epigalocatequina; glucogalina; proantocianidina; galato de propilo, galato de isoamiloctilo y galato de dodecilo; penta-O-galoil glucosa; ácido tánico; varios taninos tales como galotanino, elagitanino; resveratrol (3, 4', 5'-trihidroxiestilbeno); y cualesquiera derivados o análogos de los compuestos anteriores.

Análisis

10 Control del grado de fosforilación

La propia reacción de fosforilación se puede seguir mediante técnicas cromatográficas tales como cromatografía en capa fina o cromatografía líquida de alta presión.

15 En el caso de sustratos bien definidos, el grado de fosforilación se puede cuantificar mediante cromatografía líquida de alta presión. En el caso de mezclas complejas de productos naturales, la propia reacción se puede seguir mediante cromatografía, y la cuantificación de la cantidad de grupos fosfato enlazados covalentemente se puede ejecutar por hidrólisis completa del producto seguida por un análisis de fosfato normalizado.

20 Alternativamente, la cantidad de grupos fosfato unidos se puede cuantificar por ICP (plasma de acoplamiento inductivo), lo cual conduce a la cantidad total de fósforo presente en la molécula.

Análisis del producto final

25 Es importante para un compuesto bien definido que se forme un enlace covalente entre el reactante y el grupo fosfato. El grado de fosforilación se puede medir tal como se ha mencionado anteriormente.

30 Se puede obtener una prueba indirecta de la presencia de dicho enlace mediante una comparación del análisis de fosfato libre en el producto final antes y después de la hidrólisis completa. La diferencia entre estos dos valores proporciona la cantidad de grupos fosfato unidos covalentemente al compuesto fenólico, preferentemente un compuesto polifenólico. También se puede demostrar el enlace covalente si se restablece el compuesto original. El enlace covalente entre el compuesto que contiene hidroxilo y un grupo fosfato también se puede verificar mediante técnicas de NMR (tanto ¹³C-NMR como ³¹P-NMR).

35 Pruebas de propiedades

La actividad antioxidante de los fenoles o polifenoles fosforilados se puede medir con la metodología Trolox, una prueba que en general es aplicable para una amplia gama de antioxidantes (Re *et al.* 1999), *Free Radical Biology and Medicine* 62:1231-1237). La prueba se basa en el grado de reacción entre el antioxidante y un radical coloreado. El radical usado es ABTS⁺, o el catión radical [2,2-azinobis-(ácido 3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico)]. Después de poner en contacto el antioxidante y el radical, se mide espectrofotométricamente el color de la solución. Los datos se comparan con respecto a la actividad de Trolox[®] (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico).

45 Con esta prueba se puede medir la actividad antioxidante tanto aguda como y/o de largo plazo, haciendo variar el tiempo de contacto entre el antioxidante y el radical.

Los taninos fosforilados combinados con una solución de Fe(III) reaccionan inmediatamente para formar un precipitado insoluble, de color azul oscuro. Esto demuestra que las propiedades de complejación de metales del tanino de origen natural se conservan por lo menos parcialmente en el producto fosforilado.

50 La velocidad de decoloración de los productos obtenidos se puede medir usando varias técnicas. La técnica más sencilla consiste en exponer el producto a la luz directa del sol, evaluando la velocidad de decoloración mediante la comparación de polifenol no fosforilado con polifenol fosforilado.

55 Un método más normalizado consiste en exponer ambos productos a un CPS Suntest de Heraeus equipado con una lámpara de xenón durante entre 1 y 72 horas.

Usos posibles de los compuestos fosforilados según la invención

60 Los fenoles y/o polifenoles se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones, aunque su uso está limitado con frecuencia debido a la decoloración del material en el que se aplican los polifenoles. Esta desventaja de los polifenoles convencionales se puede evitar usando fenoles y/o polifenoles fosforilados en varias aplicaciones.

65 Una de las propiedades más importantes de los polifenoles fosforilados es su actividad antioxidante. Los antioxidantes trabajan a través de diferentes vías. Pueden evitar la formación de radicales libres quelando metales con actividad redox, o pueden neutralizar radicales mediante reacción con estos radicales para formar componentes

estables. Los polifenoles tienen la ventaja de que presentan ambos mecanismos. Los mismos son activos como depuradores de radicales.

Por ejemplo, los polifenoles fosforilados se pueden usar como antioxidantes en aplicaciones textiles tales como la fabricación de trajes de baño o alfombras, en la que es necesaria la presencia de antioxidantes eficaces para proporcionar protección contra agentes blanqueantes oxidantes tales como soluciones de hipoclorito acuosas, peróxido de hidrógeno u ozono. Los compuestos y aplicaciones finales mencionados se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitativos. Los polifenoles fosforilados se pueden usar además como antioxidantes en aplicaciones alimenticias.

Los polifenoles fosforilados tales como los taninos o taninos sintéticos (*syntans*) se pueden usar en la industria textil para mejorar la solidez de los colores al lavado al evitar la migración del colorante fuera de la fibra o para mejorar las propiedades de resistencia a las manchas, de alfombras y cortinas. Esta última aplicación es gracias a la formación compleja de polifenoles fosforilados con fibras textiles tales como poliamidas o lana. Los compuestos mencionados se proporcionan como ejemplo y no pretenden ser limitativos.

Los polifenoles fosforilados tales como los taninos o taninos sintéticos se pueden usar en la industria textil para producir floca activada. Se pueden preparar acabados más específicos para fibras tales como poliamida, viscosa, poliéster, algodón, aramida y poliolefinas, que harán que la floca de estas fibras resulte activa en un campo electrostático y que evitarán también que la floca se adhiera entre sí en paquetes y grumos, proporcionando de este modo propiedades de flujo libre durante el proceso de aplicación de la floca.

A diferencia de los procesos de activación que usan taninos no modificados, conocidos por aquellos expertos en la materia, el uso de polifenoles fosforilados tales como taninos o taninos sintéticos comunica una resistencia significativamente mejorada contra la decoloración. Se observó también que el comportamiento de tamización de la floca activada, así producida, era significativamente mejor, dando como resultado unos niveles inferiores de residuos. Además, el uso de polifenoles fosforilados tales como taninos o taninos sintéticos en esta aplicación permite reducciones significativas de los costes al usar menos agua y energía, una reducción del tiempo de los procesos y una eliminación de suavizantes de la fórmula de activación.

La preparación de floca activada usando polifenoles fosforilados tales como taninos o taninos sintéticos implica un proceso en húmedo que comprende varias adiciones de diferentes productos químicos. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas elevadas típicamente entre 30° y 100°C, preferentemente entre 50° y 80°C, y más preferentemente entre 55° y 70°C. Se pueden usar configuraciones de múltiples baños, aunque preferentemente se usará un proceso de 2 baños ó 1 baño. Las relaciones de baño están típicamente entre 1:5 y 1:40, preferentemente entre 1:10 y 1:30, y más preferentemente entre 1:15 y 1:25.

Se puede usar agua corriente común aunque se prefiere agua purificada usando una de las siguientes técnicas: intercambio iónico, destilación, ósmosis inversa u otras técnicas de purificación similares conocidas para aquellos expertos en la materia. El proceso de activación se lleva a cabo de la forma más adecuada a un pH entre 1 y 8, preferentemente entre 2 y 6, y más preferentemente entre 3 y 5. Para ajustar el pH se pueden usar ácidos orgánicos o inorgánicos tales como ácido acético, fórmico, oxálico, tartárico, sulfúrico, clorhídrico. Los compuestos mencionados se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitativos.

En una primera etapa, se adiciona una sal de metal multivalente a la suspensión de agua/floca. Típicamente se usan sales de aluminio, estaño, circonio o antimonio, aunque la presente invención no excluye otros metales multivalentes. Los ejemplos de sales metálicas usadas para este fin incluyen sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, sulfato de potasio y aluminio, cloruro de estaño (II), sulfato de estaño (II), oxiclورو de circonio, cloruro de circonio, sulfato de circonio, acetato de circonio, tartrato de antimonilo y potasio. Los compuestos mencionados se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitativos. Los niveles de dosificación están típicamente entre el 0,1 y el 3% omf (sobre el género en masa (*on mass fabric*)), preferentemente entre el 0,25 y el 2,5% omf y más preferentemente entre el 0,5 y el 2,0% omf.

En una segunda etapa de adición, se adicionan polifenoles fosforilados tales como taninos o taninos sintéticos usando niveles de dosificación de entre el 0,25 y el 7,0% omf, preferentemente entre el 0,5 y el 5,0% omf, y más preferentemente entre el 1,0 y el 4,0% omf. Con este fin se pueden usar varios polifenoles fosforilados: se pueden usar taninos sintéticos fosforilados o taninos condensados, aunque preferentemente se deberían usar taninos hidrolizables fosforilados con el fin de obtener las presiones y la estabilidad de color mejores. A medida que aumenta el grado de fosforilación, se comunica una estabilidad de color creciente a la floca activada. Para aquellos expertos en la materia resulta sencillo establecer una relación de fosforilación óptima con respecto a las prestaciones.

En una tercera etapa opcional se puede adicionar una sal de metal multivalente. Se usan típicamente sales de aluminio, estaño, circonio o antimonio, aunque la presente invención no excluye otros metales multivalentes. Entre los ejemplos de sales de metales adecuadas se incluyen sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio y potasio, cloruro de estaño (II), sulfato de estaño (II), oxiclورو de circonio, cloruro de circonio, sulfato de circonio, acetato de circonio, tartrato de antimonilo y potasio. Los compuestos mencionados se proporcionan como ejemplos y

no pretenden ser limitativos. Los niveles de dosificación están típicamente entre el 0,1 y el 3% omf (sobre el género en masa (*on mass fabric*)), preferentemente entre el 0,25 y el 2,5% omf y más preferentemente entre el 0,5 y el 2,0% omf.

5 En una adición final, se pueden añadir un electrolito y opcionalmente un suavizante. Los electrolitos adecuados incluyen sulfatos, cloruros, bromuros, acetatos, fosfatos, nitratos de amonio, sodio, potasio, litio, magnesio o calcio. Más específicamente, se pueden usar sulfato de amonio, sulfato de sodio o cloruro de sodio. Los compuestos mencionados se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitativos. Los niveles de dosificación típicos están entre 2 y 20 g/l de líquido de baño, preferentemente entre 4 y 15 g/l y más preferentemente entre 6 y 10 g/l.

10 Opcionalmente se puede adicionar un suavizante; pueden resultar adecuados los suavizantes catiónicos, aniónicos, no iónicos o anfóteros, aunque se prefieren los suavizantes aniónicos. Los suavizantes adecuados pueden pertenecer a cualquiera de las siguientes clases químicas: alquil sulfatos, alquiléter sulfatos, etoxilatos de alquilfenol sulfatados, ésteres sulfonados, hidrocarburos sulfonados, alquil fosfatos, alquiléter fosfatos, sales de amonio cuaternario y derivados de ésteres de ácidos grasos de glicerol o aminoácidos. Los ejemplos de suavizantes disponibles comercialmente adecuados para este fin incluyen Softifloc NF2, Ceranine VR o Cirrasol XLN. Estos suavizantes se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitativos.

15 Los niveles de dosificación dependen de la concentración de ingredientes activos en el producto disponible comercialmente aunque de forma típica se sitúan entre el 0 y el 10% omf, preferentemente entre el 0 y el 7,5% omf y más preferentemente entre el 0 y el 5,0% omf.

20 La cascada mencionada anteriormente de etapas de procesado se puede aplicar en una configuración de múltiples baños (por ejemplo, un baño diferente para cada etapa) o en una aplicación de un solo baño. Si se usa un baño diferente para cada etapa del proceso, es posible el reciclaje de líquidos de baño. Si no se reciclan líquidos, las formas de realización preferidas son una configuración de 2 baños en la que el electrolito y la adición del suavizante se combinan en un segundo baño o un proceso de 1 baño.

25 Entre las diferentes adiciones de productos químicos, la suspensión de agua/floca se mezcla minuciosamente usando técnicas conocidas por aquellos expertos en las materias. Los tiempos de agitación están típicamente entre 5 y 30 minutos, y preferentemente entre 10 y 20 minutos.

30 Después de finalizar el proceso de activación en húmedo, según se ha explicado en los párrafos anteriores, las fibras de floca activada se separan del líquido de procesado y se secan de acuerdo con técnicas conocidas por aquellos expertos en la materia.

35 En otra forma de realización, las sales de metales multivalentes se pueden sustituir por uno de los siguientes agentes: almidón y derivados (por ejemplo, almidón cuaternizado), ciclodextrinas y derivados, proteínas tales como caseína, gelatina, proteína de soja o enzimas.

40 Los procesos proporcionados anteriormente comunican mejoras significativas con respecto a las prestaciones:

- un mejor tiempo de subida
- un comportamiento de tamización mejorado que genera menos residuos
- una mayor hidrofilia
- unas propiedades al tacto y una suavidad mejores

Y costes, suponiendo que se usa proceso de producción tal como se explica en el ejemplo 11:

- el consumo de agua se reduce en un 50%
- la producción de agua residual se reduce en un 50%
- el consumo de energía se reduce en aproximadamente un 50%
- el tiempo del proceso se reduce en entre un 40 y un 50%
- el coste de la materia prima se reduce debido a la eliminación del suavizante.

55 También se pueden usar taninos fosforilados en composiciones anti-alérgicas para personas alérgicas, por ejemplo, a los ácaros o animales de compañía, tales como gatos y perros. Estas fuentes de alérgenos se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitativas. Algunas personas tienen una reacción alérgica a proteínas liberadas por ácaros que viven en cortinas, alfombras u otros textiles. Los taninos complejan estas proteínas y por lo tanto evitan que las personas presenten la reacción alérgica. No obstante, en esta aplicación, el manchado del textil tratado debido a la oxidación de los taninos es una cuestión importante. El uso de polifenoles fosforilados supera este inconveniente.

60 Los polifenoles fosforilados estables en cuanto al color se pueden usar para tratar cuero. Esta aplicación se basa en la capacidad de formación de complejos de los polifenoles con proteínas, aplicada en la fabricación de cuero desde tiempos antiguos. Para un cuero de alta calidad, es decir solo ligeramente coloreado, los polifenoles fosforilados

pueden evitar que se produzca la decoloración.

Los taninos se usan en la producción de tanatos de ingredientes farmacéuticos activos (a los que se hará referencia a partir de ahora como API; por ejemplo, tanato de efedrina, tanato de clorfeniramina, tanato de carbetapentano). Los tanatos de API mencionados anteriormente se proporcionan como ejemplos y no pretenden ser limitativos. El uso de sales de tanino comunica ciertas ventajas conocidas por aquellos expertos en la materia. No obstante, se sabe también que algunos de estos compuestos son bastante sensibles a las degradaciones oxidativas. Por lo tanto, el uso de polifenoles fosforilados en tales aplicaciones puede producir una estabilidad mejorada contra dicha degradación.

Los taninos se usan también en aplicaciones médicas como agentes anticancerígenos o agentes antivirales. Se puede considerar que los taninos fosforilados son pro-fármacos de los productos descritos. No obstante, el uso de taninos de origen natural está limitado debido a su baja biodisponibilidad in vivo. Este problema se puede aliviar usando pro-fármacos tales como taninos fosforilados.

El uso de taninos, ácido fosfórico y fosfatos está bien establecido en aplicaciones anti-corrosión tales como la fosfatación, la pasivación, capas primeras de imprimación, convertidores de óxido y capas de imprimación anti-corrosión. En tales aplicaciones, el uso de polifenoles fosforilados tales como taninos o taninos sintéticos puede presentar ventajas debido a la presencia combinada de la fracción de polifenol y el grupo fosfato en una sola molécula.

El uso de fósforo y de derivados del fósforo está bien establecido en composiciones retardantes de llama y es particularmente importante en sistemas retardantes de llama intumescientes. La naturaleza química particular de los polifenoles fosforilados tales como taninos o taninos sintéticos hace que estos compuestos resulten particularmente adecuados para su aplicación en aplicaciones retardantes de llama.

Se pueden encontrar otras aplicaciones de los polifenoles fosforilados en la estabilización, y como complejantes de metales.

Ejemplos

Ejemplo comp. 1: fosforilación de pirogalol (TANFOS 167-103)

15,00 g. de pirogalol se disolvieron en 35 ml de agua a temperatura ambiente. La solución se llevó a un pH de 10 con NaOH 29%, y se adicionaron a la solución 11,1 ml de oxiclورو de fósforo durante un periodo de 2,5 horas. Durante esta adición, se adicionó más NaOH 29% para mantener el pH en 10. Después de la adición, la mezcla de la reacción se agitó durante la noche, y se analizó por HPLC.

Resultados (a/a%, HPLC):

Pirogalol:	9,3%
Pirogalil-1-fosfato:	58,4%
Pirogalil-2-fosfato:	22,3%
Pirogalil-difosfato (Suma de ambos isómeros):	9,0%

Ejemplo comp. 2: fosforilación de ácido gálico (TANFOS 167-113)

25,00 g. de ácido gálico se disolvieron en 150 ml de agua a temperatura ambiente. La solución se llevó a un pH de 10 con NaOH 29%, y se adicionaron 16,1 ml de oxiclورو de fósforo a la solución durante un periodo de 2 horas. Durante esta adición, se adicionó más NaOH 29% para mantener el pH en 10. Después de la adición, la mezcla de la reacción se agitó durante 2,5 horas, se analizó por HPLC y se acidificó con HCl 25% a un pH de 5,3.

Resultados (a/a%, HPLC):

Ácido gálico:	9,0%
Galoil-3-fosfato:	31,5%
Galoil-4-fosfato:	38,9%
Galoil difosfato:	19,6%

Ejemplo 3: fosforilación de Brewtan[®] con 2 eq. de reactivo (TANFOS 167-109)

100,0 g. de Brewtan[®] (peso molecular medio 1.502 g/mol) se disolvieron en 300 ml de agua a temperatura ambiente. La solución se llevó a un pH de 9,5 con NaOH 29%, y se adicionaron 12,6 ml de oxiclورو de fósforo a la solución durante un periodo de 3 horas. Durante esta adición, se adicionó más NaOH 29% para mantener el pH en 9.5. Después de la adición, la mezcla de la reacción se agitó durante la noche, y se analizó por HPLC.

Resultados (a/a%, HPLC):

Ácido gálico:	4,91%
Galoil-3-fosfato + Galil-4-fosfato:	1,74%
Galoil difosfato:	0,15%
Brewtan fosforilado:	92,2%

5 El producto a continuación se acidificó con HCl 25% a un pH de 3.3, se diluyó con 200 ml de agua y se aisló a través de secado por atomización para obtener un polvo de color blanquecino a ligeramente beige.

Ejemplo 4: fosforilación de Brewtan® con 9 eq. de reactivo (TANFOS 167-117)

10 100,0 g de Brewtan® (peso molecular medio 1.502 g/mol) se disolvieron en 300 ml de agua a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. La solución se ajustó a un pH 9 con NaOH 29%, y se adicionaron 55,85 ml de oxiclورو de fósforo a la solución durante un periodo de 4 horas. Durante esta adición, se añadió más NaOH 29% para mantener el pH en 9. Después de la adición, la mezcla de la reacción se agitó durante 1 hora, y se analizó por HPLC.

15 Resultados (a/a%, HPLC):

Ácido gálico:	0,58%
Galoil-3-fosfato + Galoil-4-fosfato:	1,78%
Galoil difosfato:	1,57%
Brewtan fosforilado:	95,8%

20 A continuación el producto se acidificó con HCl 25% a un pH de 3.4, y se aisló a través de secado por atomización para obtener un polvo de color blanquecino a ligeramente beige.

Ejemplo 5: fosforilación de tanino de pepita de uva (TANFOS 167-134)

25 100,0 g. de tanino de pepitas de uva extraído por Ajinomoto OmniChem se disolvió en 300 ml de agua a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. La solución se llevó a un pH de 9 con NaOH 29%, y se adicionaron 26,6 ml de oxiclورو de fósforo a la solución durante un periodo de 1,5 horas. Durante esta adición, se añadió más NaOH 29% para mantener el pH en 9. Después de la adición, la mezcla de la reacción se agitó durante la noche, y se analizó por HPLC.

30 A continuación, el producto se acidificó con HCl 25% a un pH de 3.1 y se aisló a través de secado por atomización para obtener un polvo de color rosa.

Ejemplo 6: actividad antioxidante por Trolox

35 Para demostrar que los productos fosforilados son todavía antioxidantes eficaces.

Ejemplo 7: mejora del color después de la fosforilación

40 Para someter a prueba la estabilidad del color de los productos, se expusieron a irradiación UV por medio de una lámpara de xenón en un CPS Suntest de Heraeus tanto materiales de referencia como muestras fosforiladas. Esta configuración normaliza la degradación del color en función del tiempo. Todas las muestras se irradiaron durante 42 horas. Se notificaron los siguientes resultados:

Muestra	Descripción de la muestra	Resultados
TANFOS 134	Extracto de pepita de uva completamente fosforilado	De beige a naranja, prácticamente sin decoloración
Tanino de Pepita de Uva Ajinomoto OmniChem	Material de partida TANFOS 134	Rojo terracota, decoloración severa
TANFOS 109	Brewtan, 2 grupos fosfato	Ligeramente beige
TANFOS 120	Brewtan, 4 grupos fosfato	Blanquecino, sin decoloración
TANFOS 117	Brewtan, 9 grupos fosfato	Blanquecino, sin decoloración
Brewtan® 99	Material de partida para TANFOS 109, 117, 120	Beige, decoloración

Ejemplo 8: activación tradicional de la floca usando Floctan.

45 Borra de flocado de poliamida 6.6, 0,9 dtex, longitud de corte 0,6 mm, se lavó durante 20 minutos en agua desmineralizada a 60°C usando una relación de baño de 1:20 antes de la activación.

Activación: proceso de 4 etapas y 2 baños.

Baño 1: relación de baño: 1:30

- 5 Se calienta agua desmineralizada a 60°C
- Adicionar 1% omf de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18Aq$.
- Adicionar fibras de flocado
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Adicionar 1,0% omf de Floctan 1
- Agitar 10 minutos a 60°C
- 10 Adicionar 0,5% omf de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18Aq$
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Eliminar líquido de baño por filtración

Baño 2: relación de baño: 1:30

- 15 Se calienta agua desmineralizada a 60°C
- Adicionar 8 g/l de $(NH_4)_2SO_4$
- Adicionar fibras de flocado recuperadas del baño 1
- Agitar 20 minutos a 60°C
- 20 Eliminar líquido de baño por filtración
- Secar fibras de flocado a $T \leq 60^\circ C$

El proceso descrito anteriormente se puede considerar como representativo para los procesos aplicados actualmente por todo el mundo para la producción de floca activada.

Ejemplo 9: activación de floca usando Tanfos.

Borra de flocado de poliamida 6.6 Full Dull 1,9 dtex, longitud de corte 1,2 mm, se lavó durante 20 minutos en agua desmineralizada a 60°C usando una relación de baño de 1:37 antes de la activación.

Activación: proceso de 4 etapas y 2 baños.

Baño 1: relación de baño: 1:30

- 35 Se calienta agua desmineralizada a 60°C
- Adicionar 1% omf de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18Aq$.
- Adicionar fibras de flocado
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Adicionar 1,2% omf de Tanfos 167-120
- Agitar 10 minutos a 60°C
- 40 Adicionar 0,5% omf de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18Aq$
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Eliminar líquido de baño por filtración

Baño 2: relación de baño: 1:30

- 45 Se calienta agua desmineralizada a 60°C
- Adicionar 8 g/l de $(NH_4)_2SO_4$
- Adicionar fibras de flocado recuperadas del baño 1
- Agitar 20 minutos a 60°C
- 50 Eliminar líquido de baño por filtración
- Secar fibras de flocado a $T \leq 60^\circ C$

Propiedades del flocado:

Propiedades después del acondicionamiento	Ref Floctan 1 (Ejemplo 8)	Tanfos 167-120
Contenido de humedad	4,9%	4,8%
Mahlo	84	82
Tiempo de subida	17 s	19 s
Observaciones	OK	OK
Residuo de tamización después de 60 rotaciones	45%	30%
Humectación	1 min 30 s	2 s

Los valores tabulados muestran claramente que la floca activada preparada con Tanfos 167-120 es superior al material de referencia preparado con un tanino hidrolizable no modificado, con respecto al comportamiento de tamización y las propiedades de humectación. Otras propiedades son similares.

Para evaluar la estabilidad del color se prepararon muestras flocadas. No se halló ninguna diferencia significativa en la densidad del flocado entre la referencia y las muestras tratadas con Tanfos 190-102.

Estabilidad del color	Ref Floctan 1 (Ejemplo 8)	Tanfos 167-120
30 min @ 150°C - horno eléctrico Ciel*a*b dE	6,6	3,9
4 horas atmósfera NH ₃ saturada	8,4	4,5
184 horas exposición a arco de Xenón	5,0	1,8
19 días envejecimiento de tiempo real	6,4	2,5

5 Todas las mediciones de color se realizaron por triplicado y a continuación se promediaron. Los valores de dE tabulados se refieren a la diferencia de color hallada en muestras después de someterlas a esfuerzo, usando el color antes de la prueba de esfuerzo como referencia.

10 Los experimentos de envejecimiento de tiempo real se llevaron a cabo en una zona de fumadores dedicada orientada al sur, garantizando niveles elevados de exposición al humo de cigarros y a la luz del sol.

15 Los valores tabulados muestran claramente que la floca activada con un tanino hidrolizable fosforilado (Tanfos 167-120) presenta una solidez del color significativamente mejorada en comparación con el material activado usando un tanino hidrolizable, no modificado, aunque similar en otros aspectos (Floctan 1).

Ejemplo 10: activación de la floca usando Tanfos - sin suavizante.

20 Borra de flocado de poliamida 6.6, 0,9 dtex, longitud de corte 0,6 mm, se lavó durante 20 minutos en agua desmineralizada a 60°C usando una relación de baño de 1:20 antes de la activación.

Activación: proceso de 4 etapas y 2 baños.

25 Baño 1: relación de baño: 1:30

- Se calienta agua desmineralizada a 60°C
- Adicionar 1% omf de Al₂(SO₄)₃.18Aq.
- Adicionar fibras de flocado
- Agitar 10 minutos a 60°C
- 30 Adicionar 1,2% omf de Tanfos 167-120
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Adicionar 0,5% omf de Al₂(SO₄)₃.18Aq
- Agitar 10 minutos a 60°C
- 35 Eliminar líquido de baño por filtración

Baño 2: relación de baño: 1:30

- 40 Se calienta agua desmineralizada a 60°C
- Adicionar 8 g/l de (NH₄)₂SO₄
- Adicionar fibras de flocado recuperadas del baño 1
- Agitar 20 minutos a 60°C
- Eliminar líquido de baño por filtración
- Secar fibras de flocado a T≤60°C

45 Se preparó una muestra de referencia de acuerdo con el mismo proceso usando 1,0% omf de Floctan 1 en lugar de Tanfos 167-120. En el segundo baño, se usó adicionalmente 0,8% omf de Softifloc NF2 como suavizante en la muestra de referencia.

Propiedades del flocado:

50

Propiedades después del acondicionamiento	Ref Floctan 1	Tanfos 167-120
Contenido de humedad	3,4%	3,5%
Mahlo	70	71
Tiempo de subida	18 s	13 s
Observaciones	Se ralentiza, piel de cebolla	OK - sin observaciones
Residuo de tamización después de 60 rotaciones	17%	4%
Humectación	20 s	<1 s
Propiedades al tacto		Menos crispadas que la ref. Tacto más suave que la ref.

Los valores tabulados muestran claramente que la floca activada preparada con Tanfos 167-120 es en muchos

aspectos superior al material de referencia preparado con un tanino hidrolizable no modificado:

- Mejor tiempo de subida
- comportamiento de tamización mejorado que genera menos residuos
- mayor hidrofilia
- propiedades al tacto y suavidad mejores

Para evaluar la estabilidad del color se prepararon muestras flocadas. No se halló ninguna diferencia significativa en la densidad de flocado entre la referencia y las muestras tratadas con Tanfos 190-192.

Estabilidad del color	Ref Floctan 1	Tanfos 167-120
30 min @ 150°C - horno eléctrico CieL*a*b dE	6,8	4,4
4 horas atmósfera NH ₃ saturada	4,5	2,5
137 horas exposición a arco de Xenón	6,1	2,8

Todas las mediciones de color se realizaron por triplicado y a continuación se promediaron. Los valores de dE tabulados se refieren a la diferencia de color hallada en muestras después de someterlas a esfuerzo, usando el color antes de la prueba de esfuerzo como referencia.

Los valores tabulados muestran claramente que la floca activada con un tanino hidrolizable fosforilado (Tanfos 167-120) presenta una solidez de color significativamente mejorada en comparación con el material activado usando un tanino hidrolizable, no modificado, con que por otro lado similar (Floctan 1).

Ejemplo 11: activación de la floca usando Tanfos - proceso rentable.

Borra de flocado de poliamida 6.6, 0,9 dtex, longitud de corte 0,6 mm, se lavó durante 20 minutos en agua desmineralizada a 60°C usando una relación de baño de 1:20 antes de la activación.

Activación: proceso de 3 etapas y 1 baño.

Baño 1: relación de baño: 1:30

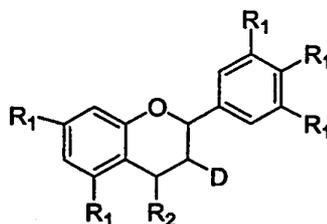
- Se calienta agua desmineralizada a 60°C
- Adicionar 8 g/l de (NH₄)₂SO₄
- Adicionar 1% omf de Al₂(SO₄)₃.18Aq
- Adicionar fibras de flocado
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Adicionar 1,2% omf de Tanfos 167-120
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Adicionar 0,5% omf de Al₂(SO₄)₃.18Aq
- Agitar 10 minutos a 60°C
- Eliminar líquido de baño por filtración
- Secar fibras de flocado a T≤60°C

Este proceso proporciona una reducción significativa de los costes en comparación con el proceso descrito en el Ejemplo 8 suponiendo que no se use ningún lavado tal como es el caso habitualmente en la práctica industrial:

- el consumo de agua se reduce en un 50%
- la producción de agua residual se reduce en un 50%
- el consumo de energía se reduce en aproximadamente un 50%
- el tiempo del proceso se reduce en entre un 40 y un 50%
- el coste de la materia prima se reduce debido a la eliminación del suavizante.

REIVINDICACIONES

1. Tanino condensado fosforilado según la Fórmula (III)



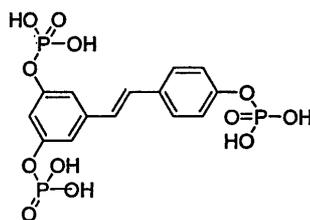
Fórmula (III)

5

en la que

- 10 - R₁ es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa, un grupo O-alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono o un grupo fosfato seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O)(OH)₂, OP(O)(OH)OP(O)(OH)₂, OP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)₂ y una sal metálica de dichos grupos fosfato, siendo un grupo fosfato por lo menos uno de R₁.
- 15 - D es hidróxido, O-glucosa o un residuo de galofilo con 0 a 3 grupos de fosfato según se define para R₁
- R₂ es un hidrógeno u otro componente de Fórmula (III)

2. Tanino condensado fosforilado correspondiente a la fórmula



20

o una sal del mismo.

25 3. Tanino hidrolizable fosforilado que comprende por lo menos un grupo fosfato enlazado covalentemente seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O)(OH)₂, OP(O)(OH)OP(O)(OH)₂ y OP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)₂ o una sal metálica de dichos grupos fosfato.

30 4. Tanino hidrolizable fosforilado según la reivindicación 3, en el que el tanino hidrolizable es 1,2,3,4,6-pentagalailglucosa.

5. Tanino fosforilado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tanino a fosforilar se aísla a partir de fuentes naturales.

35 6. Uso de taninos fosforilados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para la preparación de floca activada usada en el flocado textil.

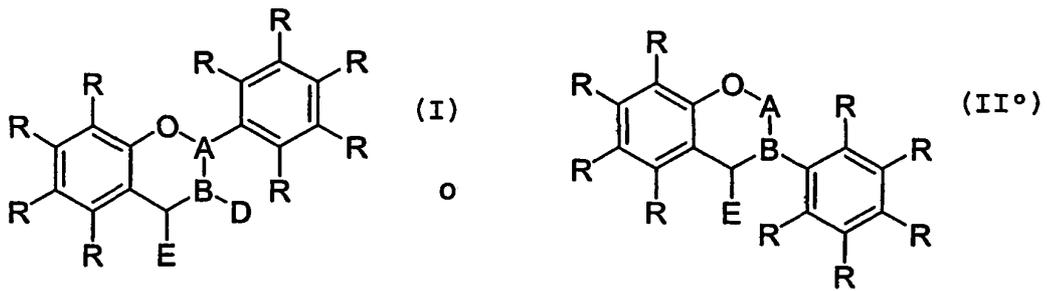
7. Uso de taninos fosforilados según la reivindicación 6 en un sistema de un solo baño.

40 8. Uso de taninos fosforilados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como vehículos para productos farmacéuticos.

45 9. Uso de un tanino condensado fosforilado que comprende por lo menos un grupo fosfato enlazado covalentemente seleccionado de entre el grupo constituido por OP(O)(OH)₂, OP(O)(OH)OP(O)(OH)₂ y OP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)₂ o una sal metálica de dichos grupos fosfato para la preparación de floca activada usada en el flocado textil.

10. Uso de un tanino condensado fosforilado según la reivindicación 8 en un sistema de un solo baño.

50 11. Uso de un tanino condensado fosforilado correspondiente a la fórmula general:



en la que:

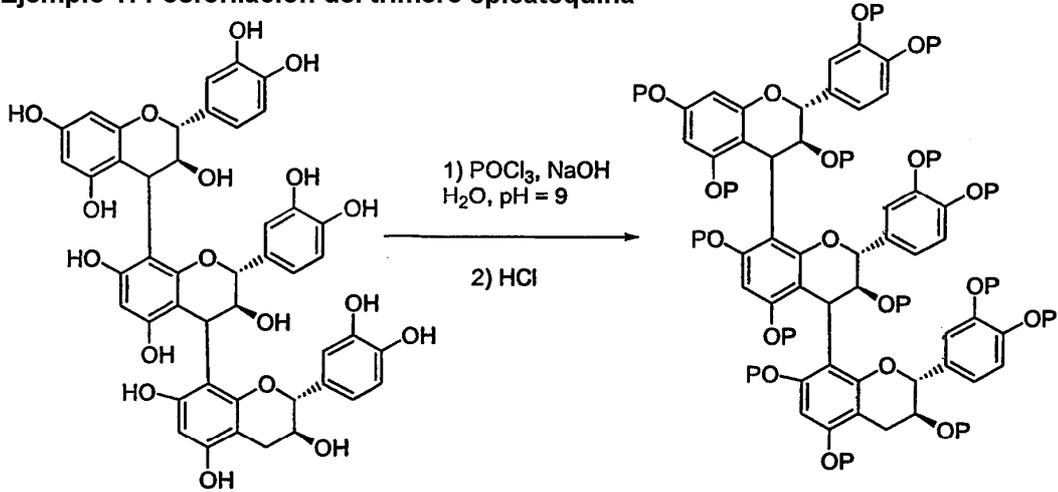
- 5 - A y B son átomos de carbono conectados mediante un enlace simple o mediante uno doble
- D es hidrógeno, hidróxido, o un hidróxido esterificado con ácido gálico o ácido elágico
- 10 - E es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa u otro tanino condensado correspondiente a la Fórmula (I) o (II)
- R es hidrógeno, hidróxido, O-glucosa, un grupo O-alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono o un grupo fosfato seleccionado de entre el grupo constituido por $OP(O)(OH)_2$, $OP(O)(OH)OP(O)(OH)_2$, $OP(O)(OH)OP(O)(OH)OP(O)(OH)_2$ y una sal metálica de dichos grupos fosfato, siendo por lo menos uno de R un grupo fosfato,

15

para la preparación de floca activada usada en el flocado textil.

12. Uso de un tanino condensado fosforilado según la reivindicación 11 en un sistema de un solo baño.

Ejemplo 1: Fosforilación del trimero epicatequina



Número de grupos de fosfato = 1-15
 P = $-\text{PO}(\text{OH})_2$ o $-\text{PO}(\text{OH})(\text{ONa})$ o
 $-\text{PO}(\text{ONa})_2$ o H

Ejemplo 2: Fosforilación de pentagalioilglucosa

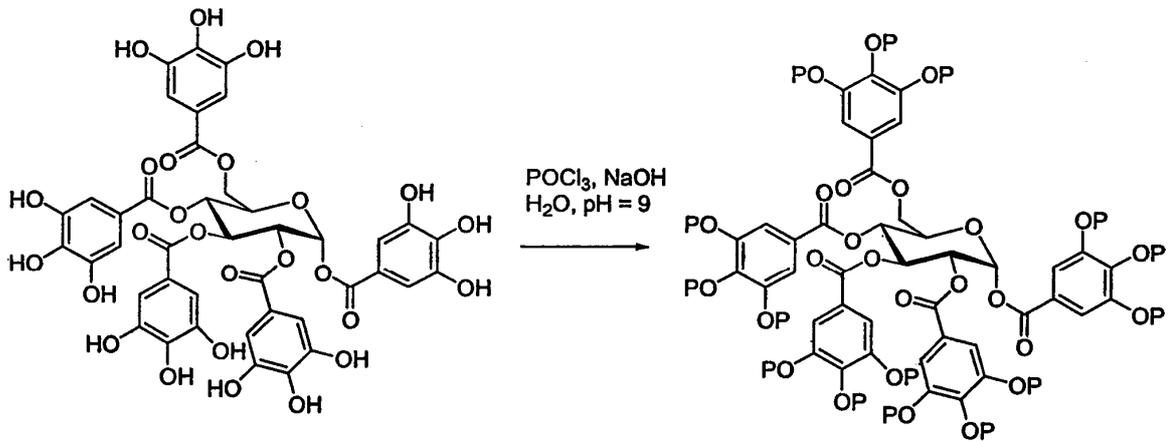


Fig. 1

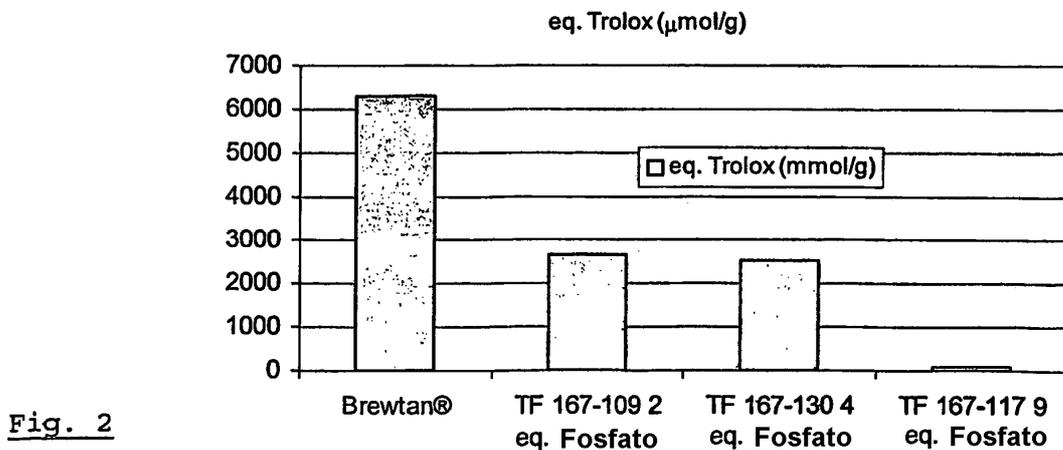


Fig. 2