

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 496**

51 Int. Cl.:

C08G 65/34 (2006.01)

C07C 41/09 (2006.01)

C07C 43/13 (2006.01)

C07C 59/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2010** **E 10825389 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014** **EP 2491069**

54 Título: **Producción de polioles a base de glicerol**

30 Prioridad:

21.10.2009 US 582827

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

26.06.2014

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**LI, XIAOJIN HARRY;
SHIH, JOANNA L.;
BODE, HEINRICH E.;
WANG, JING y
SWIECINSKI, FREDERICK J.**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 471 496 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

Producción de polioles a base de glicerol

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a métodos para producir una composición única de productos de polioliol basados en glicerol. Los productos únicos de polioles basados en glicerol incluyen polioles ramificados, cíclicos y un ácido láctico como co-producto beneficiario o sales de lactato como un agente anti-biodegradante. Los polioles basados en glicerol incluyen poligliceroles, derivados de poligliceroles y un polímero que consiste en unidades de glicerol y, al menos, otras unidades de monómero asociado a otras unidades de monómeros múltiples. El peso molecular de los polioles basados en glicerol producidos por métodos mejorados puede ser preferentemente alto pero también puede ser bajo cuando fuese necesario.

La síntesis basada en glicidol es particularmente útil en la producción de poligliceroles estructurados o hiperramificados (HBPG) y HBPG de alto peso molecular, tales como aquellos descritos en la patente de Estados Unidos 6,822,068 B2 y la aplicación publicada de los Estados Unidos 2008/282579 A1. Desafortunadamente, estas síntesis dependen del monómero de glicidol costoso que frecuentemente es tan costoso que en muchos casos su uso a escala industrial es prohibitivamente costoso.

Un número de procesos de producción se han desarrollado para la síntesis de polioles basados en glicerol, particularmente poligliceroles, a partir de monómero de glicerol no costoso. Sin embargo, estas síntesis están mayormente limitadas a la producción de poligliceroles (u oligogliceroles) lineales o, al menos, mayormente lineales, de bajo peso molecular. La patente de Estados Unidos 2,258,892 describe varias condiciones de reacción para la síntesis de poligliceroles a una temperatura de 200 a 260 grados Celsius empleando 1% en peso de cáustico o su sal como el catalizador, relativo al glicerol usado, pero solo de produjeron productos de poliglicerol oligomérico (peso molecular medio: 116 a 314 Daltons). En la patente de Estados Unidos 5,641,816 se usó 0.12% de LiOH o jabones de litio bajo atmósfera de nitrógeno. En la patente de Estados Unidos 6,620,904 B2 se usó 0.1% de hidróxido cálcico al vacío. En WO 2007/049950 A2 se usó 1% de una sal de metal alcalino de ácido débil. En cada uno de estos casos, sin embargo, sólo se produjeron poligliceroles oligoméricos.

Otra estrategia utilizada en la técnica anterior es el uso de pequeñas cantidades de bases fuertes. En EP 0719752 B1 se usó 1% de hidróxido sódico al vacío o nitrógeno. JP 3 717193 describe el uso de 0.5% de hidróxido sódico bajo nitrógeno. La solicitud de Estados Unidos 2008/306211 A1 describe el uso de 0.3% o 0.4% de KOH. Una vez más, sin embargo, el único producto principal fue poligliceroles oligoméricos o polioles basados en glicerol oligoméricos. Otros métodos se describen en las patentes de Estados Unidos 3,637,774, 4,551,561, y 5,198,532, solicitud de patente de China CN 101186696A y en el artículo científico Determination of the Optimum Conditions for the Condensation of Glycerin in the Presence of Potassium Hydroxide, D. A. Zhukov, y otros, Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 57, núm. 2, pp. 389-392 (1984). Lamentablemente, estos métodos sólo producen poligliceroles lineales sin ramificación o estructuras cicladas.

Aunque el glicerol no es costoso, los procesos actuales para las polimerizaciones por condensación basada en glicerol son frecuentemente ineficientes. Los polioles resultantes son lineales y frecuentemente tiene bajos pesos moleculares, mayormente menores que 1000 Daltons. Adicionalmente, estos métodos de la técnica anterior carecen de cualquier agente anti-biodegradante. Así, está clara la necesidad y utilidad de un método mejorado para la síntesis de poligliceroles y de otros polioles basados en glicerol. La técnica descrita en esta sección no pretende constituir una admisión de que cualquier patente u otra información referida en la presente como "técnica anterior" con respecto a esta invención, al menos que se designe como tal. Adicionalmente, esta sección no se debe interpretar como que signifique que se haya realizado una búsqueda o ninguna otra información pertinente como se define que existe en la 37 C.F.R. § 1.56(a).

50 Resumen de la invención

La materia sujeta de la presente invención son métodos en conformidad con las reivindicaciones 1-13.

Al menos una modalidad de la invención está dirigida hacia un método de síntesis de productos de polioles basados en glicerol. El método comprende el paso de: la reacción de la masa reaccionante que comprende, al menos, un monómero de glicerol en presencia de un catalizador de base fuerte a una concentración por encima del 2%, en un medio atmosférico de baja reactividad a una temperatura por encima de 200 grados C que produce un producto que comprende polioles ramificados, cíclicos y un co-producto que comprende ácido láctico, sal de láctico, y cualquier combinación de estos. El método además puede comprender los pasos que proporcionen un catalizador por encima del 3%. El catalizador se selecciona del grupo que consiste de: NaOH, KOH, CsOH, una base más fuerte que el NaOH, y cualquier combinación de éstas. El catalizador de base fuerte en la cantidad particular puede ser usado en combinación con una base más débil que el

NaOH. El medio atmosférico es una presión atmosférica menor que 760 mm Hg y/o puede ser un flujo de gas inerte seleccionado de la lista de N₂, CO₂, He, otros gases inertes y cualquier combinación de éstos y el flujo está a una velocidad de 0.2 to 15 mol de gas inerte por hora por mol de monómero. El perfil del medio atmosférico particular aplicado puede ser fijo, con un incremento gradual, decremento gradual o cualquier combinación de éstos.

5 El método puede producir productos de polioliol basado en glicerol se seleccionan del grupo que consiste de: poligliceroles, derivados de poliglicerol, un polioliol que contiene ambas unidades de monómero de glicerol y unidades de monómero no-glicerol y cualquier combinación de éstas. Los productos de polioles basados en glicerol tienen, al menos, dos grupos hidroxilos. Al menos, una porción de los productos de polioles pueden contener, al menos, 0.1 grados de ramificación y, al menos, 0.01 grados de ciclación. El co-producto puede ser de, al menos, de 1% en peso. Los productos de polioliol basado en glicerol pueden ser de, al menos, 166 Daltons de peso molecular. Los productos de polioliol basado en glicerol pueden tener una polidispersidad de, al menos, 1.

15 El método puede hacer uso de de diferentes formas de glicerol incluyendo el puro, técnico, crudo, o cualquier combinación de éstos. El método además puede comprender otros monómeros seleccionados del grupo que consiste de polioles tales como el pentaeritritol y glicoles, aminas, otros monómeros capaces de reaccionar con el glicerol o intermediarios de polioles basados en glicerol y cualquier combinación de éstos. El (los) monómero(s) y/o catalizador(es) se pueden mezclar desde el mismo comienzo de la reacción, en cualquier momento durante la reacción y cualquier combinación de éstos. Los productos de polioliol basado en glicerol pueden ser resistentes a la contaminación biológica por, al menos, dos años después de la síntesis. El método además puede comprender los pasos de la pre-determinación del peso molecular deseado del poliglicerol producido y el ajuste del medio atmosférico para lograr el medio óptimo para producir el peso molecular deseado. El método además puede comprender los pasos de la pre-determinación del grado de ramificación deseado y el grado de ciclación deseado del poliglicerol producido y la cantidad deseada de co-producto, y el ajuste del medio atmosférico para lograr el medio óptimo para producir el grado de ramificación deseado, el grado de ciclación deseado y la cantidad de co-producto de ácido láctico y/o sal de lactato. Los polioles cíclicos, ramificados pueden estar en el intervalo de peso molecular de 2,240 a 150,000 Daltons y tienen un intervalo de polidispersidad de 1 a 30.

Breve descripción de los dibujos

30 Una descripción detallada de la invención se describe a continuación con referencia específica hecha a los dibujos en que:

La FIG. 1 es una ilustración de una inventiva de reacción de polimerización.

La FIG. 2 es una ilustración de las unidades estructurales básicas útiles con la reacción de polimerización de la inventiva.

35 Descripción detallada de la invención

Definiciones

40 Para los propósitos de esta aplicación la definición de estos términos es como sigue:

"Polioles basados en glicerol" significa cualquier polímero que contiene unidades de monómero de glicerol repetitivas, tales como los poligliceroles, derivados de poliglicerol, y un polímero que consiste de unidades de monómero de glicerol y, al menos, otras unidades de monómero asociado a unidades de monómeros múltiples de la secuencia del arreglo de unidades of monómero. Estos polímeros también comprenden, al menos, dos o múltiples grupos hidroxilos libres.

45 "Grado de Ramificación" o DB significa la fracción molar de unidades de monómero en la base de una cadena de ramificación separada de la cadena principal del polímero relativa a un dendrímero perfectamente ramificado, determinada por RMN de ¹³C basado en la literatura conocida del método descrita en Macromolecules, 1999, 32, 4240. Las unidades cíclicas no se incluyen en el grado de ramificación. En un dendrímero perfecto el DB es 1 o 100%. La FIG. 1 ilustra un compuesto con un DB de 1/7.

50 "Hiperrramificado" significa un polímero, que está altamente ramificado con estructuras tridimensionales en forma de árbol o arquitectura dendrítica.

55 "Grado de ciclación" o DC significa la fracción molar de las unidades de estructura cíclica relativa al total de unidades de monómero en un polímero. Las unidades de estructura cíclica pueden estar formadas por la ciclación intramolecular de los polioles o de cualquier otra forma de incorporarse en los polioles. Las unidades de estructura cíclica comprenden unidades estructurales básicas (V, VI y VII de la FIG. 2) y los análogos de éstos. El grado de ciclación se puede determinar por RMN de ¹³C.

60

"Medio atmosférico de baja reactividad" es un medio atmosférico que es menos reactivo que el medio estándar de la tierra, que se logra por la sustitución del medio atmosférico con un gas inerte tal como el nitrógeno, CO₂, He, y cualquier combinación de éstos, o por la reducción de la presión atmosférica por debajo de 760 mm Hg.

5 "Sólidos" significan todos los materiales de partida usados en la reacción excepto los disolventes y el agua. Sólidos, incluyen pero no se limitan a los productos, co-productos o subproductos y cualesquiera materiales de partida.

10 En el caso en que las definiciones anteriores o una definición planteada en otro lugar sea inconsistente con un significado (explícito o implícito) que se use comúnmente, en un diccionario, o se plantee en una fuente incorporada como referencia dentro de esta aplicación, la aplicación y los términos de la reivindicación en particular se entienden ser interpretadas para estar en concordancia con la definición de esta aplicación, y no en concordancia con la definición común, la definición de diccionario, o la definición que se incorporó por la referencia.

15 La FIG. 1 describe un poliol basado en glicerol producido de glicerol. El poliol comprende una estructura que incluye, al menos, dos unidades repetitivas seleccionadas de, al menos, una de las estructuras listadas en la FIG. 2 incluyendo las estructuras I a II, las estructuras ramificadas III, IV, y VIII, las estructuras cíclicas V, VI, VII y cualquier combinación de éstas. Cualquier estructura en la FIG. 2 se puede combinar con cualquier estructura o estructuras incluyendo la propia a través de cualquier funcionalidad de grupos hidroxilos libres en la estructura. Las uniones cíclicas de cualesquiera estructuras cíclicas básicas en la FIG. 2 pueden contener cualquier estructura o estructuras como una parte o partes de las uniones. En las FIG. 20 1 y FIG. 2 los números m, n, n', o, p, q y r en cada estructura pueden independientemente ser cualquier número numérico 0, 1, 2,...m...o r. En la FIG. 1 R y R' son (CH₂)_n y n puede ser independientemente 1 o 0, y M puede ser H, metal o cualquier otro contraión.

25 En al menos una modalidad, se produce una composición única del poliol basado en glicerol y, al menos, uno o más de otros monómeros. Monómeros adecuados son cualesquiera polioles o compuestos de hidrógeno activo tales como los descritos en US 6,822,068 B2, tales como el pentaeritritol, glicoles, aminas, etc. capaces de reaccionar con glicerol o cualesquiera otras estructuras de poliglicerol.

30 Los productos de poliol basado en glicerol producidos por el presente método comprenden unidades estructurales ramificadas, ciclizadas en el poliol y el co-producto de ácido láctico o sal de lactato. En al menos una modalidad los polioles basados en glicerol tienen, al menos, 0.1 grados de ramificación, preferentemente de 0.2 a 0.5, y un grado de ciclación de al menos 0.01, preferentemente de 0.02 a 0.19. En al menos una modalidad el valioso co-producto de ácido láctico o sal de lactato producido en la invención es de al menos de 1%, preferentemente de 5% a 30%, en peso en los sólidos del producto. El ácido láctico producido es particularmente útil ya que protege los polioles basados en glicerol del daño bacteriano y fúngico. Las pruebas experimentales de biodesafíos muestran que los productos de poligliceroles no son susceptibles a la infestación biológica tal como de bacterias u hongos. Muestras producidas experimentalmente han sobrepasado los 2 años sin infestación o daño biológico.

40 La ramificación es particularmente útil al facilitar un incremento en el peso molecular de los polioles basados en glicerol y construir polioles estructurados de ellos como se describe en Aplicación Publicada de Estados Unidos 2009/0130006 A1 los polioles ramificados basados en glicerol son capaces de reducir las escalas en el licor de Bayer durante el procesamiento de aluminio. Como se describe en la aplicación de patente de Estados Unidos, número de aplicación 12/499, 916, los polioles basados en glicerol incrementan efectivamente el brillo y blancura de sustratos de papel recubierto sin afectarse por el efecto enverdecedor.

45 En al menos una modalidad el método de la inventiva comprende la concentración particular de una base fuerte como catalizador bajo un medio de destilación particular a alta temperatura de reacción para un tiempo de reacción deseado. La base fuerte es CsOH, KOH, NaOH, y cualquiera otra base más fuerte que el NaOH o cualquiera otra combinación de ellas en una cantidad por encima de 2%, preferiblemente por encima de 3%. En al menos una modalidad, el medio de destilación particular es la velocidad de flujo de gas inerte de más de 0.2 moles de gas inerte por hora por mol de monómero usado. En al menos una modalidad el gas inerte es nitrógeno, dióxido de carbono, cualquier otro gas inerte, o cualquier combinación de éstos. En al menos una modalidad, el medio de destilación particular es una presión de vacío de menos de 760 mm Hg. La temperatura de reacción está por encima de 200 y por debajo de 300 grados Celsius. En al menos una modalidad temperatura de reacción es de 230 a 260 grados Celsius. La reacción se lleva a cabo más de 2 horas a un número de horas si lo desea.

50 En al menos una modalidad, los polioles producidos por la reacción tienen una polidispersidad de al menos 1. En al menos una modalidad, los polioles producidos por la reacción tienen una polidispersidad dentro del intervalo de 1 a 30. Para los propósitos de esta aplicación el término "polidispersidad" es un término de la técnica cuya definición precisa se ofrece en Principles of Polymerization, 4ta Edición, por George Odion Wiley-InterScience (2004), Introducción páginas 18-25.

El método de la inventiva tiene un número de beneficios. Una ventaja es la alta proporción de ácido láctico valioso o sales de lactato presentes en el producto de la reacción. En al menos una modalidad, se ha observado que el ácido láctico es de tanto como al menos del 11% al 22% en peso del producto de la reacción. El ácido láctico producido es particularmente útil ya que protege el poliglicerol del daño bacteriano y fúngico. Muestras experimentalmente producidas han sobrepasado 2 años sin infestación o daño biológico.

En al menos una modalidad el grado de ciclación del polioliol resultante es de 0.15 a 0.18.

En al menos una modalidad, al menos el 30 al 35% de los poligliceroles producidos son ramificados o poligliceroles hiperramificados. La ramificación o hiperramificación es particularmente útil al facilitar un incremento del peso molecular de los poligliceroles. Además, como se describe en la Aplicación Publicada de los Estados Unidos 2009/0130006 A1 los poligliceroles ramificados e hiperramificados son capaces de reducir la escala en el licor de Bayer durante el procesamiento de aluminio.

Sin estar limitado a la teoría, se cree que los efectos beneficiosos de proceso de la inventiva son el resultado de condiciones únicas bajo las cuales ocurre la reacción de polimerización. En una técnica anterior de polimerizaciones por condensación basadas en glicerol ni se usó catalizador, ni bases débiles orgánicas o sales de metales alcalinos, ni se usó carga de catalizador baja de base fuerte como catalizador, típicamente de 0.1 a 2%. Esto da como resultado polioles lineales o mayormente lineales basados en glicerol, y frecuentemente polioles basados en glicerol de bajo peso molecular. En contraste, el proceso de la inventiva usa una mayor cantidad de una base fuerte como catalizador bajo un medio de destilación particular para efectivamente producir los polioles basados en glicerol ramificados ciclizados en una amplio intervalo de pesos moleculares con un co-producto beneficioso de ácido láctico o lactato como agente anti-biodegradante. Además, el medio atmosférico de baja reactividad retira el agua que se forma como un subproducto de la reacción, que previene que el agua inhiba las reacciones de polimerización.

Ejemplos

Lo precedente puede ser mejor entendido por la referencia a los siguientes Ejemplos, que se presentan con el propósito de ilustración y no se intenta que limite el alcance de la invención:

Un procedimiento general descrito aquí fue seguido por los ejemplos. Una mezcla de reacción de glicerol (500.0 partes) y una base fuerte en una cantidad particular (% en peso del activo relativo al peso total de sólidos de la reacción) se agitaron y calentaron gradualmente hasta 230 a 260 grados Celsius bajo velocidades de flujo de gas inerte particulares. La mezcla de reacción se agitó a esta temperatura por un tiempo de reacción deseado (en horas), y se extrajeron muestras durante el proceso después de dos o cuatro horas y cada una o dos horas después de eso, para las caracterizaciones del producto. Las velocidades de flujo de gas inerte particular se aplicaron a partir del tiempo de reacción entre 0 y 4 horas hasta el fin de la reacción para retirar el agua y otros posibles volátiles de la mezcla de reacción y la polimerización por condensación.

Todas las muestras en esta invención se analizaron con el método SEC (cromatografía por exclusión de tamaño) "borato" estándar y los pesos moleculares reportados (MW) son pesos moleculares promedios basados en el sistema de calibración de estándares de bajo MW de PEG/PEO. Para un tiempo de reacción menor que 8 horas el límite de integración de exclusión se fijó justo antes del monómero glicerol (excluyendo el glicerol), y para un tiempo de reacción de 8 o más horas la exclusión se fijó justo antes del pico del co-producto de lactato de sodio (excluyendo al lactato de sodio). Los análisis de composición se condujeron por RMN de ^{13}C y GC-FID.

Como se muestra en las Tablas 1, 2 y 3, un espectro de productos de polioliol basados en glicerol únicamente deseables se produjeron con esta invención. En la Tabla 1 los pesos moleculares de los poligliceroles se incrementaron eficientemente con el tiempo de reacción, y alcanzaron miles de Daltons después de un tiempo de reacción de 8 horas.

Tabla 1: Pesos moleculares de los poligliceroles durante el tiempo de reacción*

Tiempo Rxn, horas	Ejemplo 1 NaOH, 3.6%		Ejemplo 2 KOH, 5.0%		Ejemplo 3 CsOH, 12.3%	
	Comp.	PM	Comp.	PM	Comp.	PM
4	1	185	8	330	12	300
6	2	430	9	650	13	690
8	3	2,500	10	2,100	14	3,500
10	4	3,600	11	3,000	15	5,900

Tiempo Rxn, horas	Ejemplo 1 NaOH, 3.6%		Ejemplo 2 KOH, 5.0%		Ejemplo 3 CsOH, 12.3%	
	Comp.	PM	Comp.	PM	Comp.	PM
12	5	6,200	-	-	-	-
14	6	7,800	-	-	-	-
16	7	9,100	-	-	-	-

* Cpd es una identidad de una muestra o de un compuesto, y es consistentemente usada en las otras Tablas 2 y 3.

Tabla 2: Análisis de composición por RMN de ¹³C para poligliceroles*

Comp.	L%	DB	Comp.	L%	DB	Comp.	L%	DB
1	2	0.15	8	8	0.21	12	7	0.21
2	6	0.24	9	12	0.29	13	12	0.29
3	10	0.30	10	14	0.31	14	15	0.33
4	14	0.32	11	14	0.32	15	16	0.34
5	15	0.34	-	-	-	-	-	-
6	13	0.34	-	-	-	-	-	-
7	13	0.33	-	-	-	-	-	-

* L%, se determina como sal (sódica) de lactato y se calcula como ácido láctico en peso; DB, grado de ramificación por la fracción molar basado en el método conocido en la literatura citado en la sección de definiciones.

Tabla 3: Análisis del glicerol residual por GC-FID*

Comp.	Glicerol %	Comp.	Glicerol %	Comp.	Glicerol %
2	5.1	9	2.9	13	2.3
4	0.2	11	<0.1	15	<0.1

* El glicerol se determina por el peso relativo a los sólidos del producto en el instrumento HP 5890 Series II (columna DB-cera, programa de temperatura de 60 a 250 grados Celsius) y calibrado con glicerol puro.

5

En esta invención los efectos del medio de destilación particular sobre los pesos moleculares de poligliceroles se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Dependencia de la velocidad de Flujo de Nitrógeno de la Polimerización basada en glicerol*

Tiempo Rxn	Ejemplo 4 N ₂ velocidad de flujo 0.19	Ejemplo 5 N ₂ velocidad de flujo 0.93	Ejemplo 6 N ₂ velocidad de flujo 1.86	Ejemplo 7 velocidad de flujo 3.72	Ejemplo 8 N ₂ velocidad de flujo 7.45
Horas	MW	MW	MW	MW	MW
8	570	1,200	2,100	3,100	4,100
10	730	2,200	3,500	6,400	6,700
16	1,200	4,700	6,800	9,300	6,700

* La unidad de velocidad de flujo de nitrógeno es de mol de gas nitrógeno por hora por mol de monómero o monómeros; las condiciones de reacción para todos los ejemplos son idénticas excepto la velocidad de flujo de nitrógeno (3.6% NaOH usado).

10

La resistencia de los polioles producidos al daño biológico se demostró con el experimento siguiente:

Se prepararon suspensiones de células turbias en TSB para cultivos de bacterias y 0.5 ml de esta suspensión de células se inocularon en 10 ml de las disoluciones de poliol producidas. La densidad de células final en los productos inoculados fueron estimadas en aproximadamente 5×10^6 cfu/ml. Se usó una suspensión de esporas en búfer fosfato para el aislado fúngico y 0.5 ml de la suspensión de esporas se inocularon en 10 ml de las muestras del producto. La densidad de esporas final en el producto inoculado se estimó en aproximadamente 5×10^4 esporas/ml. La viabilidad de los cultivos de prueba se confirmó mediante la inoculación de 0.5 ml de la suspensión célula/espora en 10 ml TSB. No se observó crecimiento en las muestras de producto inoculado (Tabla 5). Para confirmar que los cultivos no eran viables, se colocaron 0.1 ml de muestras del producto en agar TGE para aislados de pruebas bacterianas y en PDA para aislados de pruebas fúngicas. Los resultados demostraron que estos productos de poliol no sustentan fácilmente el crecimiento/viabilidad de bacterias u hongos.

Tabla 5: Examen de las muestras medio/producto inoculados después de 7 días de incubación a temperatura ambiente.

Prueba del Medio	<i>B. cereus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>K. pneumoniae</i>	Hongo PAE
Control TSB	Crecimiento	Crecimiento	No crecimiento	Crecimiento
Producto de Poliol	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento
Producto de Poliol	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento

Tabla 6: Observaciones del crecimiento sobre TGE/PDA con muestras de producto inoculado después de 5 días de incubación a temperatura ambiente.

Prueba del Medio	<i>B. cereus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>K. pneumoniae</i>	Hongo PAE
Producto de Poliol	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento
Producto de Poliol	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento	No crecimiento

Aunque esta invención puede expresarse de muchas formas diferentes, se han mostrado en los dibujos y descrito en detalle en la presente las modalidades preferidas específicas de la invención. La presente descripción es una ejemplificación de los principios de la invención y no se intenta limitar la invención a las modalidades particulares ilustradas. Todas las patentes, aplicaciones de patentes, artículos científicos, y cualesquiera otros materiales de referencia mencionados en la presente se han incorporado por referencia en su totalidad. Además, la invención abarca cualquier posible combinación de algunas o todas las varias modalidades descritas en la presente e incorporadas a la presente.

Todos los intervalos y parámetros descritos en la presente se entienden como abarcadores de cualquiera y todos los subintervalos sumados a la presente, y cada número entre los puntos finales. Por ejemplo, un intervalo dado de "1 a 10" debe ser considerado que incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; esto es, todos los subintervalos comenzando con el valor mínimo de 1 o más, (p.ej. 1 a 6.1), y terminando con el valor máximo de 10 o menos, (p.ej. 2.3 a 9.4, 3 a 8, 4 a 7), y finalmente a cada número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y 10 contenido dentro del intervalo.

Se intenta que la descripción anterior sea ilustrativa y no exhaustiva. Esta descripción sugerirá muchas variaciones y alternativas a un experto en esta técnica. Se intenta que todas estas alternativas y variaciones se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones donde el término "que comprende" significa "incluyendo, pero no limitado a". Aquellos familiarizados con la técnica pueden reconocer otros equivalentes a las modalidades específicas descritas en la presente cuyos equivalentes también se intenta sean abarcados por las reivindicaciones.

Esto completa la descripción de las modalidades preferidas y alternativas de la invención. Aquellos con experiencia en la técnica pueden reconocer otros equivalentes a las modalidades específicas descritas en la presente cuyos equivalentes se intenta sean abarcados por las reivindicaciones adjuntadas en la presente.

Reivindicaciones

1. Un método de síntesis de productos de polioliol basado en glicerol que comprende los pasos de:
 - 5 la reacción de una masa reaccionante que comprende, al menos, un monómero de glicerol en presencia de un catalizador básico seleccionado de NaOH, KOH, CsOH, una base más fuerte que NaOH, o cualquier combinación de éstas, de una concentración por encima de 2% en peso (relativo al peso total de los sólidos de la reacción, en donde sólidos significa los materiales de partida usados en la reacción excepto los disolventes y el agua), en un medio a una presión atmosférica menor que 760 mm Hg y/o en atmósfera de gas inerte seleccionado de N₂, CO₂, He u otros gases inertes, o cualquier combinación de ellos, a una temperatura por encima de 200°C y por debajo de 300°C que produce un producto que comprende polioles basados en glicerol que comprenden unidades estructurales ramificadas y ciclizadas, y un co-producto que comprende ácido láctico y/o sal de lactato.
 - 10
 - 15 2. El método de la reivindicación 1 además comprende los pasos que proveen el catalizador por encima del 3% en peso.
 3. El método de la reivindicación 1 en que el medio atmosférico es un flujo de gas inerte seleccionado de la lista de N₂, CO₂, He, otros gases inertes y cualquier combinación de éstos y el flujo está a una velocidad de 0.2 a 15 mol de gas inerte por hora por mol de monómero(s).
 - 20 4. El método de la reivindicación 1 en que los productos de polioliol basado en glicerol se seleccionan del grupo que consiste de poligliceroles, derivados de poliglicerol, un polioliol que tiene ambas unidades de monómero de glicerol y unidades de monómero de no-glicerol y cualquier combinación de éstos, en donde los polioles tienen, al menos, dos grupos hidroxilos.
 - 25 5. El método de la reivindicación 1 en que al menos una porción de los polioles producidos tiene, al menos, un 0.1 grado de ramificación y, al menos, un 0.01 grado de ciclación.
 - 30 6. El método de la reivindicación 1 en que el co-producto está al menos en un 1% en peso.
 7. El método de la reivindicación 1 en que los productos de polioliol basado en glicerol son de al menos 166 Daltons en peso.
 - 35 8. El método de la reivindicación 1 en que los productos de polioliol basado en glicerol tienen una polidispersidad de al menos 1.
 9. El método de la reivindicación 1 en que el glicerol es puro, técnico, crudo, o cualquier combinación de ellos.
 - 40 10. El método de la reivindicación 1 además comprende otros monómeros seleccionados del grupo de polioles tales como pentaeritritol y glicoles, aminas, otros monómeros capaces de reaccionar con glicerol o intermediarios de polioles basados en glicerol y cualquier combinación de éstos.
 - 45 11. El método de la reivindicación 1 además comprende los pasos de la pre-determinación del peso molecular deseado de los poligliceroles producidos y el ajuste del medio atmosférico para lograr el medio óptimo para producir el peso molecular deseado.
 - 50 12. El método de la reivindicación 1 además comprende los pasos de la pre-determinación del grado de ramificación deseado y el grado de ciclización deseado del poliglicerol producido y la cantidad de co-producto deseado, y el ajuste del medio atmosférico que logre el medio óptimo para producir el grado de ramificación deseado, el grado de ciclización deseado y la cantidad de co-producto de ácido láctico y/o sal de lactato deseada.
 13. El método de la reivindicación 1 en que los polioles ramificados, cíclicos, en un intervalo de peso molecular de 2,240 a 150,000 Daltons y con un intervalo de polidispersidad de 1 a 30.

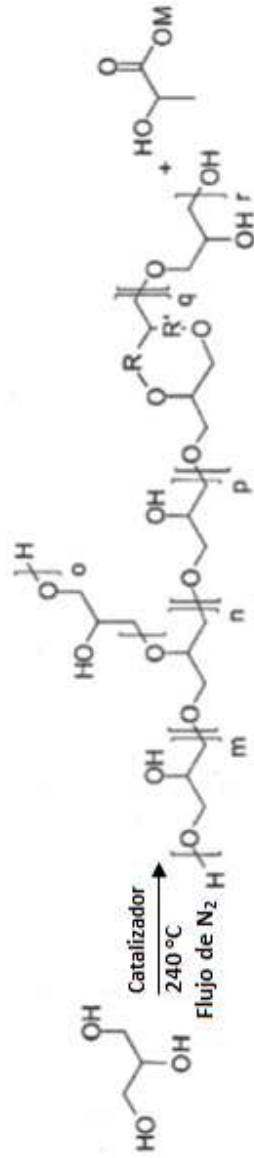


FIGURA 1

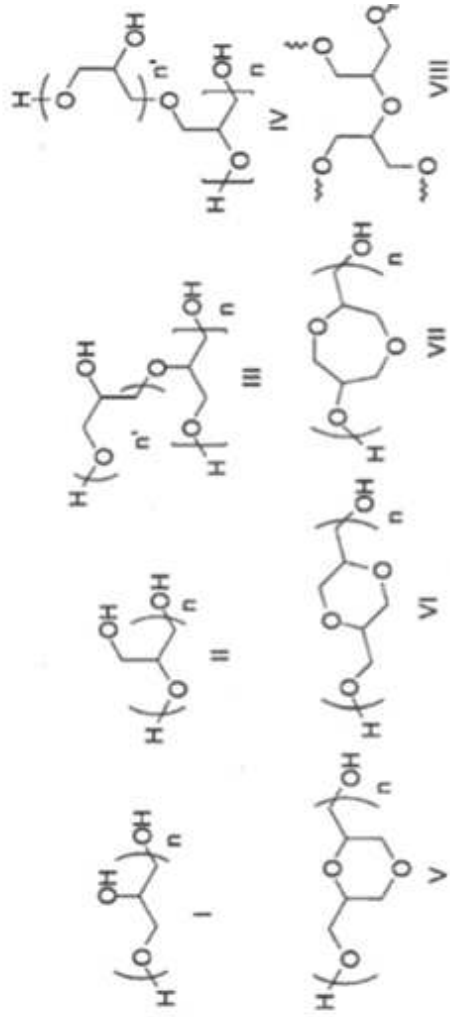


FIGURA 2