

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 146**

51 Int. Cl.:

C08L 91/06 (2006.01)

C11C 1/02 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2013 PCT/EP2013/003061**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060081**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2013 E 13780065 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2909274**

54 Título: **Materiales oxidados de cera de salvado de arroz**

30 Prioridad:

20.10.2012 DE 102012021083

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

29.03.2017

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**HERRLICH, TIMO;
WOLF, STEFANIE;
FELL, RAINER y
HOHNER, GERD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 607 146 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

Materiales oxidados de cera de salvado de arroz

5 El invento se refiere a unos materiales oxidados de cera de salvado de arroz oxidados en alto grado, en particular a unos materiales oxidados de cera de salvado de arroz con un alto índice de acidez así como a unos procedimientos para su producción. Él se refiere además a la utilización de tales materiales oxidados de cera de salvado de arroz para la producción de ésteres cerosos parcialmente sintéticos, ésteres cerosos parcialmente saponificados así como ceras ácidas saponificadas.

10 La oxidación de ceras naturales fósiles así como no fósiles con el ácido cromosulfúrico es conocida desde el comienzo del siglo 20 y se lleva a cabo a escala técnica con ayuda de ceras montánicas fósiles desde 1927, entre otros en el "procedimiento de Gersthofen" aplicado todavía hoy en día. Junto a la cera montánica fósil, con ayuda de este procedimiento basado en el ácido crómico se pueden oxidar también unas ceras naturales renovables tales como p.ej. cera de carnauba, cera de candelilla, etc. Un procedimiento para la oxidación con ácido crómico de una cera de carnauba se describió por ejemplo en el documento de patente alemana DE10231886. Unas ceras de carnauba en su estado natural auténtico (de color gris graso, tipo 4; amarillo medio, amarillo prima y "flor", tipos 3 hasta 1) y en particular una cera montánica cruda (negra) están coloreadas de un tono manifiestamente oscuro. La oxidación con ácido cromosulfúrico conduce a unos productos cerosos manifiestamente más claros hasta llegar a blancos. Además, el blanqueo con ácido crómico de las mencionadas ceras naturales, en dependencia de la cantidad empleada de ácido crómico en relación con la cera empleada, conduce a unos índices de acidez altos y definidos (típicamente: de 130 a 160 mg de KOH/g). En el caso de la oxidación con ácido crómico se llega en lo esencial a un desdoblamiento de los ésteres cerosos así como a una oxidación in situ de los resultantes alcoholes cerosos para dar unos ácidos cerosos. El nivel del índice de acidez es una medida para el contenido de ácidos cerosos libres. Los típicos grados de conversión de tales oxidaciones se sitúan en este caso en el intervalo de aproximadamente 50 a 90 % en lo que concierne a los grupos de ésteres. Las ceras naturales blanqueadas de esta manera poseen por lo tanto, adicionalmente al deseado aclaramiento del color, un índice de saponificación y un índice de acidez más altos, que están vinculados con adicionales y ventajosas propiedades de tratamiento. Las ceras ácidas obtenidas son adecuadas sobresalientemente para producir, a partir de ellas, p.ej. por una esterificación con alcoholes mono- o polivalentes, tales como por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico, etilenglicol, butilenglicol o glicerol, o por una saponificación o por una esterificación parcial en combinación con una saponificación parcial, unos productos derivados definidos con una calidad constante de los productos. Mediante tales procesos de modificación, partiendo de materias primas cerosas presentes en la naturaleza, es accesible una pluralidad de las denominadas ceras parcialmente sintéticas, que pueden ser adaptadas deliberadamente de una manera óptima a los respectivos requisitos técnicos de uso. El potencial de adaptación mediante esterificación, saponificación, etc., es en tal caso naturalmente tanto mayor cuanto más alto se ajusta el contenido de ácidos libres en el producto de oxidación primario. Unos correspondientes procesos de producción se describen por ejemplo en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000 Waxes (Ceras) así como en la cita de Vladimir Vcelák, Chemie und Technologie des Montanwachses [Química y tecnología de la cera montánica], 1959, Parte B: Refinación de la cera montánica, páginas 458 y siguientes

40 La oxidación con ácido crómico de una cera de salvado de arroz (que en lo sucesivo se denominará: cera de arroz) discurre, a diferencia del caso de las ceras naturales antes mencionadas, también en el caso de una oferta de ácido crómico desde estequiométrica hasta superior a la estequiométrica, con solamente unos bajos grados de conversión de los grupos de ésteres. En lo esencial se llega solamente a un aclaramiento del color de la cera de arroz.

45 En el documento de solicitud de patente japonesa JP-36005526 se describe la producción de masas para pulimento que contienen disolventes, en las que está contenida una cera químicamente modificada constituida sobre la base de una cera de arroz. La modificación se efectúa por oxidación de una cera de arroz cruda con trióxido de cromo o con sales de ácido crómico en presencia de ácido sulfúrico y eventualmente por una subsiguiente esterificación y/o saponificación de los grupos de ácidos que se han formado en tal caso. En tal contexto, sin embargo, se consiguen solamente unos índices de acidez hasta de como máximo 45 mg de KOH/g.

Unas ceras de arroz modificadas químicamente con unos índices de acidez situados por encima de 50 mg de KOH/g no se pudieron producir hasta ahora p.ej. por oxidación con ácido cromosulfúrico.

50 Una cera de arroz resulta en el caso del tratamiento de arroz crudo (*oryza sativa*) como producto secundario. Después de que, al trillar las plantas maduras de arroz, se hubieron retirado las glumas cubrientes adheridas a los granos y se hubieron separado otros componentes de glumas junto con otras impurezas en el molino de arroz, los granos de arroz contienen todavía el germen y están rodeados por la denominada piel plateada. El germen y la piel plateada se retiran en otra etapa de tratamiento mediante descortezado y proporcionan, juntamente con el arroz descortezado, el salvado de arroz. Éste contiene unas porciones lipídicas, que se componen en su parte predominante de aceites grasos y en un porcentaje menor de componentes cerosos. Estos últimos se encuentran en el aceite obtenido a partir del salvado por prensado o extracción con disolventes, a partir del cual ellos son aislados a causa de su difícil solubilidad a bajas temperaturas p.ej. por congelación. La disponibilidad potencial calculada de

la cera de arroz de acuerdo con Journal of Scientific & Industrial Research, 2005, Vol. 64, 866 - 882 está situada en aproximadamente 300.000 toneladas por año, si se aprovechase toda la producción mundial de arroz para obtener, juntamente con el aceite de arroz, asimismo la cera de arroz.

5 Una cera de arroz pertenece, de acuerdo con la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición. 1996, Volumen A28, página 117, a un conjunto de ceras, a las cuales hasta ahora se les atribuía sólo una importancia local o solamente un interés académico. Se describió la utilización de una cera de arroz en la industria cosmética (compárese el documento de patente europea EP-B1-1343454, véase también Bräutigam, Lexikon der kosmetischen Rohstoffe [Diccionario de las materias primas cosméticas], Norderstedt 2010, página 77), como agente auxiliar del tratamiento en materiales sintéticos (documentos de patentes japonesas JP-10007862; JP-60011553; JP-49090739; JP-60011553) así como en tintas de impresión y tóneres electrofotográficos (JP-2010020304).

15 La composición química de una cera de arroz, a pesar de numerosas investigaciones analíticas con hallazgos no coincidentes, no ha sido explicada manifiestamente por completo. Por el contrario, es segura la composición del cuerpo ceroso procedente de ésteres cerosos. Los ésteres de ceras de salvado de arroz se componen principalmente de monoésteres de ácidos grasos no ramificados, saturados de cadena larga con alcoholes alifáticos no ramificados de cadena larga. Son predominantes en la porción de ácido el ácido behénico y el ácido lignocérico con las longitudes de cadenas C_{22} y C_{24} y en la porción de alcohol las longitudes de cadenas C_{26} , C_{28} , C_{30} , C_{32} y C_{34} . Junto a ello, la cera puede contener ácidos grasos libres así como escualeno, fosfolípidos y ésteres esterilicos. El contenido de ésteres cerosos en una cera de salvado de arroz refinada y desaceitada está situado por regla general en un nivel mayor que 96 % en peso. En una cera de salvado de arroz no desaceitada el contenido de ésteres cerosos, según sea el contenido del aceite de salvado de arroz, puede estar situado también en solamente 20 50 % en peso. Otros componentes variables de la cera de salvado de arroz, que han de ser considerados como componentes cuantitativos minoritarios, son las "sustancias oscuras" no especificadas con más detalle, escualeno así como la denominada porción de "goma". Éstos conducen en la mayor parte de los casos a una calidad del producto que es fluctuante en cuanto al color y a la aplicabilidad y difícil de reproducir. Como estado actual de la técnica para el aclaramiento del color de las ceras de salvado de arroz de color pardo sirve el clásico blanqueo con peróxido de hidrógeno. Las ceras de salvado de arroz blanqueadas con peróxido de hidrógeno son amarillentas y corresponden en su contenido de ésteres y en su índice de acidez ampliamente a las ceras de partida. Tales tipos son ofrecidos en el mercado predominantemente como ceras de salvado de arroz desaceitadas y refinadas, pero muestran asimismo una fluctuante calidad del producto, puesto que los componentes cuantitativos minoritarios permanecen en el producto.

35 Existe una necesidad persistente de productos bien disponibles y sostenibles con una calidad alta y en particular constante del producto. La cera de salvado de arroz como una corriente secundaria de la obtención de arroz o respectivamente de aceite de arroz, no aparece como producto competitivo para la obtención de alimentos y a causa del más alto agotamiento del valor constituye por consiguiente una materia prima renovable especialmente sostenible. Mediante un mejorado procedimiento de oxidación con ácido cromosulfúrico y los altos índices de acidez vinculados con éste, seguidos por otra conversión química (esterificación, saponificación, etc.) se puede conseguir una calidad confiable de los productos sin las fluctuaciones de propiedades que son usuales en el caso de las ceras naturales.

40 La misión del invento consiste, por lo tanto, en poner a disposición unos materiales oxidados de cera de arroz con unas propiedades definidas y unos índices de acidez constantemente altos como una materia prima para derivatizaciones químicas. De esta manera se proporciona la posibilidad de satisfacer los requisitos técnicos de los más diferentes sectores de uso de una manera óptimamente adaptada.

45 Al contrario que en el estado actual de la técnica, se encontró por fin con sorpresa que una oxidación de una cera de arroz con ácido cromosulfúrico conduce a unos altos índices de acidez en lo referente a los ésteres y por consiguiente a unos altos índices de acidez, preferentemente > 100 mg de KOH/g cuando la cera de arroz hubo sido previamente hidrolizada en condiciones alcalinas duras (220 °C, 12 bares)

Son objeto del invento unos materiales oxidados de cera de salvado de arroz con un índice de acidez, medido de acuerdo con la norma DIN ISO 2114, que es mayor que 70 mg de KOH/g, de manera preferida mayor que 100 mg de KOH/g, de manera especialmente preferida mayor que 140 mg de KOH/g.

50 Los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento comprenden unos ácidos carboxílicos alifáticos de C_{16} hasta C_{36} libres con una distribución de longitudes de cadena que es característica para materiales oxidados de cera de salvado de arroz (véanse las Figuras 5 hasta 8). Ésta se distingue por una mayoría pronunciada de ácido lignocérico (C_{24}) y manifiestas proporciones de ácido behénico (C_{22}) y ácido melísico (C_{30}) en unas relaciones características. De manera preferida, el ácido carboxílico libre que se presenta allí con la mayor frecuencia, a saber el ácido lignocérico (ácido de C_{24}), está presente en por lo menos 10 % en peso, de manera preferida en por lo menos 15 % en peso, de manera especialmente preferida en por lo menos 20 % en peso. De acuerdo con el invento, la relación ponderal característica del ácido behénico al ácido lignocérico $C_{22}:C_{24}$ está situada para los materiales oxidados de cera de salvado de arroz en 1,0:2,0 hasta 1,0:2,8, de manera preferida en

1,0:2,1 hasta 1,0:2,4. La relación ponderal característica del ácido behénico al ácido melísico $C_{22}:C_{30}$ está situada, en el caso de los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento, entre 1,0:0,8 y 1:1,2, de manera preferida entre 1,0:0,8 y 1,0:1,05. La distribución de longitudes de cadenas así como las relaciones ponderales características se determinaron mediante una GC (cromatografía de gases).

5 En dependencia del grado de conversión de los ésteres, los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento contienen unos ésteres genuinos (de $C_{46}-C_{62}$) en unas proporciones más pequeñas que 65 % en peso, de manera preferida más pequeñas que 50 % en peso, de manera especialmente preferida más pequeñas que 40 % en peso. Por el concepto de "ésteres genuinos" se entienden en el presente caso unas proporciones residuales no abarcadas por la reacción de los ésteres cerosos contenidos originalmente en la cera cruda. Además
10 los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento contienen pequeñas proporciones de ácidos α,ω -dicarboxílicos alifáticos (de C_{10} hasta C_{32}), en dependencia del grado de conversión de 5 a 15 % en peso. Junto a esto los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento contienen también pequeñas cantidades de alcoholes alifáticos (de C_{24} hasta C_{36}).

15 Otros componentes no especificados con más detalle (p.ej. fosfolípidos, derivados de esteroides, ésteres de esteroides, orizanoles, tocotrienoles, glicolípidos, escualeno, etc.) procedentes de la materia prima de cera de salvado de arroz cruda o refinada, así como los materiales oxidados resultantes a partir de ellos, pueden aparecer en unas concentraciones cuantitativas minoritarias hasta de 12 % en peso.

20 En dependencia de la cantidad de aceites grasos (aceite de salvado de arroz), que está contenido en la materia prima de cera arroz cruda o refinada de un modo condicionado por el proceso, se presentan también unas proporciones de ácidos grasos libres cortos (de C_8 hasta C_{20}). De manera preferida, los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento abarcan por lo tanto también la proporción de ácidos grasos (de C_8 hasta C_{20}) procedente de aceites, hasta de como máximo 50 % en peso, de manera preferida hasta de como máximo 30 % en peso, de manera especialmente preferida hasta de como máximo 5 % en peso.

25 Conforme al invento los materiales oxidados de cera de salvado de arroz contienen por lo menos en 85 % en peso
a) de 40 a 97 % en peso de ácidos carboxílicos alifáticos de C_8-C_{36} libres (procedentes de ceras, aceites y/o grasas),
b) de 0 a 50 % en peso de alcoholes alifáticos de $C_{24}-C_{36}$ libres (procedentes de ceras),
c) de 3 a 15 % en peso de diácidos alifáticos de $C_{10}-C_{30}$ libres (procedentes de ceras),
d) de 0 a 65 % en peso de ésteres genuinos de $C_{44}-C_{62}$ (procedentes de ceras),
30 e) de 0 a 12 % en peso de otros componentes naturales presentes en la cera de arroz.

35 Conforme al invento los materiales oxidados de cera de salvado de arroz contienen por lo menos en 85 % en peso
a) de 60 a 97 % en peso de ácidos carboxílicos alifáticos de C_8-C_{36} libres (procedentes de ceras, aceites y/o grasas),
b) de 0 a 20 % en peso de alcoholes alifáticos de $C_{24}-C_{36}$ libres (procedentes de ceras),
c) de 5 a 15 % en peso de diácidos alifáticos de $C_{10}-C_{30}$ libres (procedentes de ceras),
d) de 0 a 50 % en peso de ésteres genuinos de $C_{44}-C_{62}$ (procedentes de ceras),
e) de 0 a 12 % en peso de otros componentes naturales presentes en la cera de arroz.

40 Conforme al invento de manera especialmente preferida, los materiales oxidados de cera de salvado de arroz contienen por lo menos en 85 % en peso
a) de 70 a 97 % en peso de ácidos carboxílicos alifáticos de C_8-C_{36} libres (procedentes de ceras, aceites y/o grasas),
b) de 0 a 5 % en peso de alcoholes alifáticos de $C_{24}-C_{36}$ libres (procedentes de ceras),
c) de 5 a 12 % en peso de diácidos alifáticos de $C_{10}-C_{30}$ libres (procedentes de ceras),
d) de 0 a 40 % en peso de ésteres genuinos de $C_{44}-C_{62}$ (procedentes de ceras),
45 e) de 0 a 12 % en peso de otros componentes naturales presentes en la cera de arroz.

Los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento se distinguen por un punto de goteo, medido de acuerdo con la norma DIN ISO 2176, comprendido entre 70 °C y 90 °C, de manera preferida entre 75 °C y 85 °C.

50 De manera preferida los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento se distinguen, en comparación con unos materiales oxidados habituales (p.ej. sobre la base de una cera montánica), por un color especialmente claro hasta blanco. El color se puede cuantificar con ayuda del índice colorimétrico de yodo medido de acuerdo con la norma DIN 6162 y, en el caso de los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento, está situado en un valor más pequeño que 20, de manera preferida más pequeño que 10, de manera especialmente preferida más pequeño que 5.

Conforme al invento, mediante la oxidación de la materia prima de cera de salvado de arroz el índice de saponificación, medido de acuerdo con la norma DIN ISO 3681, se aumenta en por lo menos 50 %, de manera preferida en por lo menos 80 %, de manera especialmente preferida en por lo menos 150 %. La elevación del índice de saponificación se puede explicar mecanísticamente por el desdoblamiento de los ésteres cerosos y la subsiguiente oxidación de los alcoholes cerosos para dar unos ácidos. Adicionalmente, una parte de los enlaces insaturados entre carbono y carbono es disociada mediante el ácido crómico y asimismo es oxidada para dar unos ácidos. De esta manera, el índice de saponificación es también un índice de medición de la oxidación que realmente ha tenido lugar en delimitación con la saponificación, en cuyo caso el índice de saponificación, tal como es sabido, no se modifica, y en delimitación con otros procedimientos de blanqueo, en cuyos casos se trata solamente de un aclaramiento del color del producto. Por ejemplo, el blanqueo de la cera de salvado de arroz con peróxido de hidrógeno no da lugar a ninguna modificación química de la cera en el sentido del invento, puesto que en el presente caso solamente se eliminan impurezas descolorantes y componentes secundarios, sin que se modifique la estructura propiamente dicha de la cera.

Los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento se producen en 2 etapas por una saponificación bajo presión (etapa 1), opcionalmente por una subsiguiente neutralización y una posterior oxidación con ácido cromosulfúrico (etapa 2). Según M. Ghosh, S. Bandyopadhyay, JAOCs, 2005, 82 (4), 229 - 231 una cera de salvado de arroz se compone de una alta proporción de componentes insaponificables. La saponificación se efectúa por lo tanto bajo presión a 1 hasta 20 bares, de manera preferida a 5 hasta 15 bares, de manera especialmente preferida a 10 hasta 15 bares y a una temperatura elevada a 80 hasta 250 °C, de manera preferida a 180 °C hasta 225 °C con un exceso molar de 0,5 hasta 1,5 veces de un reactivo de saponificación, de manera preferida un hidróxido de metal alcalino, p.ej. NaOH o KOH. Una saponificación sin presión se consigue solamente mediando un manifiesto exceso de KOH o NaOH y, como en el caso de la determinación del índice de saponificación, un adicional empleo de un disolvente (xileno). El primero provoca, en el caso de la subsiguiente neutralización, una carga con sales manifiestamente elevada. La posterior oxidación se puede llevar a cabo mediante el "procedimiento de Gersthofen" o bien de modo continuo con CrO₃ o en un proceso discontinuo con dicromato de potasio en el seno de ácido sulfúrico. Unos correspondientes procesos de producción se describen por ejemplo en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Waxes, en el documento DE-10231886 así como en la cita de Vladimir Vcelák, Chemie und Technologie des Montanwachses [Química y tecnología de la cera montánica], 1959, parte B: Veredelung des Montanwachses [Refinación de la cera montánica], páginas 458 y siguientes.

Conforme al invento se puede oxidar una cera de salvado de salvado de arroz hasta unos índices de acidez de por lo menos 70 mg de KOH/g, de manera preferida de por lo menos 100 mg de KOH/g, de manera especialmente preferida de por lo menos 140 mg de KOH/g. Asimismo, esto se consigue, por lo demás, también con otras ceras naturales difícilmente oxidables, tales como p.ej. una cera de girasol, etc.

Conforme al invento, se pueden emplear, en unas proporciones secundarias hasta de como máximo 20 % en peso, otras sustancias oxidables con ácido crómico (tales como p.ej. otras ceras, tales como por ejemplo una cera montánica, una cera de carnauba así como una cera de girasol, además ésteres, diésteres, ácidos orgánicos tales como por ejemplo ácido esteárico y ácido behénico, alcoholes grasos o aldehídos).

De manera preferida, los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento, después de haberse efectuado la oxidación con ácido crómico, independientemente de la variante de producción, se liberan de sales de cromo eventualmente por lavado o centrifugación. De manera preferida, la pureza de los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento satisface a la Farmacopea Europea para Cera montanglycoli.

Como sustancia de partida de cera de arroz para la producción de materiales oxidados de cera de salvado de arroz en el sentido conforme al invento se pueden emplear unos componentes cerosos obtenidos a partir de salvado de arroz mediante procedimientos arbitrarios de separación. Son preferidas en este caso las porciones cerosas aisladas a partir de un aceite de salvado de arroz de manera conocida, p.ej. por congelación o extracción. Éstas se pueden emplear tal como están y/o después de una purificación mecánica o respectivamente física y/o después de un blanqueo mediante peróxido de hidrógeno. De manera preferida, los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento se producen por una saponificación seguida por una oxidación con ácido crómico de acuerdo con los procedimientos que más arriba se han descrito, facultativamente a partir de una cera de salvado de arroz cruda, no refinada o refinada. Conforme al invento, la cera de salvado de arroz contiene desde trazas hasta unas proporciones manifiestas de un aceite de salvado de arroz, de como máximo 50 % en peso, de manera preferida de como máximo 30 % en peso, de manera especialmente preferida de como máximo 5 % en peso.

Otro objeto del invento es la utilización de los materiales oxidados de cera de salvado de arroz para la producción de ceras ésteres sintéticas mediante esterificación con alcoholes mono- o polivalentes (tales como p.ej. alcohol metílico, alcohol etílico, etilenglicol, butilenglicol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol, etc.). Unas prescripciones típicas de producción se exponen por ejemplo en la cita de Vladimir Vcelák, Chemie und Technologie des Montanwachses [Química y tecnología de la cera montánica], 1959, Parte B: Veredelung des Montanwachses

[Refinación de la cera montánica], páginas 510 - 516 a modo de ejemplo para ésteres de ceras montánicas del tipo E, del tipo O, o del tipo KPS conocidos pertinentemente, así como en el documento DE-2432215. Facultativamente a los materiales oxidados de cera de salvado de arroz se les pueden añadir, antes de o respectivamente durante la esterificación, otros ácidos mono- y/o dicarboxílicos alifáticos o aromáticos. De manera preferida los productos de esterificación, junto con por la base de materia prima renovable se distinguen por un color especialmente claro, medido como índice colorimétrico de yodo de acuerdo con la norma DIN 6162, más pequeño que 10, de manera especialmente preferido más pequeño que 5.

Otro objeto del invento es la utilización de los materiales oxidados de cera de salvado de arroz para la producción de derivados de cera de salvado de arroz completamente saponificados mediante una saponificación casi equimolar con hidróxidos metálicos de carácter básico (p.ej. NaOH (s), KOH (s), Ca(OH)₂ y Zn(OH)₂ (s), etc.), óxidos metálicos (p.ej. CaO, etc.), carbonatos metálicos (Na₂CO₃, CaCO₃) o con lejías acuosas (tales como p.ej. NaOH (aq.), KOH (aq.), etc.). Unas correspondientes prescripciones de producción se encuentran a modo de ejemplo en el documento DE-4019167. De manera preferida los productos de esterificación, junto con por la base de una materia prima renovable, se distinguen por un color especialmente más claro en comparación con los jabones de ceras montánicas análogos, medido como índice colorimétrico de yodo de acuerdo con la norma DIN 6162 más pequeño que 20, de manera especialmente preferida más pequeño que 10.

Otro objeto del invento es la utilización de los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento para la preparación de unos ésteres de salvado de arroz parcialmente saponificados mediante una esterificación parcial con alcoholes polivalentes (tales como p.ej. etilenglicol, butilenglicol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, etc.) y una subsiguiente saponificación de los ácidos libres con hidróxidos metálicos de carácter básico (p.ej. NaOH (s), KOH (s), Ca(OH)₂ y Zn(OH)₂ (s), etc.), óxidos metálicos (p.ej. CaO, etc.), carbonatos metálicos (Na₂CO₃, CaCO₃) o con lejías acuosas (tales como p.ej. NaOH (aq.), KOH (aq.), etc.). Unas correspondientes prescripciones de preparación se encuentran a modo de ejemplo en el documento EP-1010728B1. Facultativamente, a los materiales oxidados de cera de salvado de arroz se les pueden añadir, antes o respectivamente durante la esterificación parcial, otros ácidos mono- y/o dicarboxílicos alifáticos o aromáticos. De manera preferida los productos de esterificación parcialmente saponificados junto con por la base de materia prima renovable se distinguen por un color especialmente claro, medido como índice colorimétrico de yodo de acuerdo con la norma DIN 6162 más pequeño que 10, de manera especialmente preferida más pequeño que 5.

Tanto los materiales oxidados de cera de salvado de arroz conformes al invento como también los derivados preparados a partir de ellos, como se ha descrito, por esterificación, saponificación, saponificación parcial, etc., se pueden utilizar técnicamente de múltiples maneras, p.ej. como aditivos en el tratamiento de materiales sintéticos (agentes de deslizamiento internos y externos, agentes de separación, agentes auxiliares del desmoldeo, agentes auxiliares del dispersamiento para pigmentos), como componente de productos para el cuidado (pastas, pulimentos, emulsiones) o de preparaciones cosméticas, como aditivos para tintas de impresión, p.ej. para el mejoramiento de la protección contra el refregado, como aditivo para barnices con el fin de realizar el mateado o el mejoramiento de la resistencia a los arañazos.

Ejemplos:

A continuación se describen a modo de ejemplo la producción de materiales oxidados de ceras de salvado de arroz así como de unos derivados de ceras de salvado de arroz. El procedimiento se efectúa en 2 etapas, por una saponificación en la primera etapa, seguida por la oxidación en la segunda etapa. Los derivados de ceras de salvado de arroz se producen a partir de los correspondientes materiales oxidados de ceras de salvado de arroz.

Caracterización de las sustancias:

Los métodos clásicos expuestos a continuación en la Tabla 1, que se usan por lo general para la caracterización de ceras y grasas, sirven para la determinación de los índices característicos de ceras de salvado de arroz y de derivados de ceras de salvado de arroz.

Tabla 1:

		Método
Índice de acidez	[mg KOH/g]	ISO 2114
Índice de saponificación	[mg KOH/g]	ISO 3681
Punto de goteo	[°C]	ISO 2176
Punto de fusión por DSC	[°C]	DIN EN ISO 11357-1
Entalpía de fusión a través de DSC	[J/g]	DIN EN ISO 11357-1
Contenido de aceites		AOCS Ja 4-46
Pérdida de masa a través de TGA	[% en peso, 300°/+30 min]	DIN EN ISO 11358
Índice colorimétrico de yodo		DIN 6162

Distribuciones de longitudes de cadenas:

5 Las distribuciones de longitudes de cadenas de las ceras crudas de salvado de arroz (Figuras 1-4) se determinaron mediante separaciones en GF/UV. Para esto, las ceras de salvado de arroz se saponificaron en primer lugar en condiciones definidas, la porción de UV (material insaponificable) se extrajo, la porción de GF (ácidos grasos totales) se lavó hasta quedar libre de sales y ambas porciones se investigaron por separado por una cromatografía de gases.

10 Como sustancias comparativas sirvieron unos ácidos cerosos y unos alcoholes cerosos con unas longitudes de cadenas de carbono comprendidas entre C₆ y C₃₆. Unos ésteres cerosos con C₄₄ hasta C₅₈ se prepararon por combinación de las sustancias de modelo.

Con el fin de identificar los picos de las GC de las ceras de salvado de arroz, a una muestra de cera se le añadió en cada caso una cantidad definida de los componentes individuales y se observó un manifiesto aumento del área de la superficie del correspondiente pico.

15 Las distribuciones de longitudes de cadenas de las ceras de salvado de arroz oxidadas (Figuras 5 – 8) fueron determinadas asimismo mediante una cromatografía de gases. Una precedente saponificación no es necesaria en este caso, puesto que una gran parte de los ésteres ya se presentan en forma desdoblada mediante la reacción con ácido cromosulfúrico.

20 La Tabla 2 muestra las condiciones en las que se produjeron los cromatogramas de gases de las ceras de salvado de arroz y de los derivados de las ceras de salvado de arroz.

Tabla 2: Condiciones de las GC

Columna	Agilent Technologies HP-1 (DB-1) Longitud 15 m D.I 0,25 mm Película 0,10 µm
Detector	310 °C FID
Inyector	300 °C Split 1:100
Gas portador	Helio
Disolvente	Tolueno
Concentración	30 mg/ml
Cantidad inyectada	1 µl
Programa de Temperaturas	Desde 40 hasta 320 °C; 5 °K/min; mantener durante 50 min a 320 °C

Las siguientes ceras sirvieron como materias primas para los materiales oxidados de cera de salvado de arroz y para los derivados de las ceras de salvado de arroz (cera de arroz tipos 1-4) o respectivamente como sustancias comparativas

Tabla 3: Materias primas y sustancias comparativas utilizadas

Materia prima	Índice de acidez [mg KOH/g]	Índice de saponificación [mg KOH/g]	Índice de éster [mg KOH/g]	Punto de goteo [°C]	Punto de fusión (DSC) [°C]	Entalpia de fusión (DSC) [J/g]	Contenido de aceites [%]	TGA (Pérdida de masa) [% en peso 300°C/+30min]	Índice colorimétrico de yodo
Cera de arroz Tipo 1 (refinada, desaceitada)	6,3	81,4	75,1	78	80	-206	1,2	4,2 / 14,6	13,5
Cera de arroz Tipo 2 (refinada, desaceitada)	8,1	88,2	80,1	78	79	-183	5	5,9 / 20,7	14
Cera de arroz Tipo 3 (cruda, desaceitada)	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	79	-192	1,5	1,2 / 6,4	>120
Cera de arroz Tipo 4 (cruda)	1,2	110	108,8	77	n.d.	n.d.	31	2,7 / 12,6	>120
Cera montánica cruda desresinificada	28,0	80,9	52,9	86	n.d.	n.d.	-	n.d.	
Material oxidado de cera montánica cruda desresinificada, producido con ácido crómico	135	163	28	84	n.d.	n.d.	-	n.d.	
Cera de abejas Sintética (Croda)	7,3	171	163,7	72	58	-134	-	3,95 / 10,6	

n.d. = no determinado

Ejemplo 1: Saponificación en un autoclave:

Tanda:

Cera de salvado de arroz	500 g
NaOH	35 g
Agua	300 g

5 Realización:

En un recipiente a presión con una capacidad de 1,5 l, provisto de un agitador y de un sensor de la temperatura, se disponen previamente agua, NaOH y una cera de salvado de arroz. El autoclave se cierra y la mezcla de reacción se calienta a 220 °C, se ajusta presión de alrededor de 12 bares. Después de 6 h, se deja que el reactor a presión se enfríe a 80 °C en el estado cerrado y a continuación se saca la mezcla de reacción.

10

La mezcla de reacción se reúne a 80 °C en porciones con ácido sulfúrico (conc.) hasta llegar a un pH = 3 y se enfría. La fase acuosa se separa. La fase orgánica se funde de nuevo y se lava con agua hasta que el agua de lavado muestre una reacción a un pH neutro.

15 Ejemplo 2: Saponificación sin presión

Tanda:

Cera de salvado de arroz	500 g
NaOH	75 g
Agua	750 g

Realización

En un recipiente de vidrio con una capacidad de 3 l, provisto de un agitador, un sensor de la temperatura y un refrigerante de reflujo, se disponen previamente agua y NaOH, y se calienta a 70 °C. A continuación se añade en porciones la cera de salvado de arroz fundida. La mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se agita durante 8 h o respectivamente 22 h.

20

La mezcla de reacción se reúne a 80 °C en porciones con ácido sulfúrico (conc.) hasta llegar a un pH = 3 y se enfría. La fase acuosa se separa. La fase orgánica se funde de nuevo y se lava con agua hasta que el agua de lavado muestre una reacción a un pH neutro.

25

La Tabla 4 muestra que los índices de acidez que se alcanzan en el caso de una saponificación a presión elevada están situados manifiestamente por encima de los que se alcanzan en el caso de una saponificación sin presión.

Tabla 4: Saponificaciones de una cera de salvado de arroz bajo presión elevada o respectivamente a presión normal.

Número del ensayo		1	2	3	4	5	6
Cera de arroz del tipo 1	[g]	500				500	
Cera de arroz del tipo 2	[g]		500				500
Cera de arroz del tipo 3	[g]			500			
Cera de arroz del tipo 4	[g]				500		
NaOH	[g]	35	35	35	35	70	70
Adiciones							
Agua	[g]	300	300	300	300	600	600
Ácido sulfúrico, conc.		49,7	49,7	49,7	49,7	100	100
Condiciones							
Duración de la reacción	[h]	6	6	6	6	8	22
Temperatura	[°C]	220	220	220	220	90	90
Presión	[bares]	12	12	12	12	atm.	atm.
Resultados de los ensayos							
Índice de acidez	[mg de KOH/g]	76	72	74	78	24	34

5 Ejemplo 3: Oxidación de una cera de salvado de arroz saponificada

Tanda:

Cera de salvado de arroz saponificada	500 g
Ácido cromosulfúrico (100 g de CrO ₃ /l)	4.960 ml

Realización

10 En un recipiente de reacción con una capacidad de 5 l, provisto de un agitador, un sensor de la temperatura, un embudo de goteo y un refrigerante de reflujo se dispone previamente ácido cromosulfúrico y se calienta a 90 °C. A continuación se añade en porciones una cera de salvado de arroz fundida. La mezcla de reacción se agita a 110 °C durante 12 h. Se ajustan el calentamiento así como la agitación. Tan pronto como se han separado las fases, se retira la fase acuosa.

15 La fase orgánica se lava con una solución acuosa de ácido oxálico y ácido sulfúrico así como agua hasta quedar libre de cromo, se descarga en vasos de centrifuga calientes y se centrifuga.

La Tabla 5 muestra los productos de la oxidación de una cera de salvado de arroz saponificada (procedente de la Tabla 4). El índice de acidez alcanzado y por consiguiente el grado de conversión de los ésteres es más alto que el índice de acidez que se consigue en el caso de la oxidación en 1 etapa de una cera montánica cruda.

ES 2 607 146 T3

Tabla 5: Oxidación de una cera de salvado de arroz saponificada y ensayo comparativo

Número del ensayo		7 (s.inv.)	8 (s.inv.)	9 (s.inv.)	10 (s.inv.)	11 (comp.)	12 (comp.)
Cera de arroz saponificada Tipo 1	[g]	500					
Cera de arroz saponificada Tipo 2	[g]		500				
Cera de arroz saponificada Tipo 3	[g]			500			
Cera de arroz saponificada Tipo 4	[g]				500		
Cera montánica cruda desresinificada	[g]					155	
Cera de arroz Tipo 3							500
Adiciones							
Ácido cromosulfúrico (100 g de CrO ₃ /l)	[ml]	4.960	4.960	4.960	4.960	2.480	4.960
Condiciones							
Duración de la reacción	[h]	12	12	12	12	12	12
Temperatura	[°C]	110	110	110	110	110	110
Resultados de los ensayos							
Índice de acidez	[mg de KOH/g]	144	136	156	168	135	32
Índice de saponificación	[mg de KOH/g]	193				163	
Punto de goteo	[°C]	76				84	
Punto de fusión	[°C]	73,3		75			
Entalpía de fusión	[J/g]	-198,5		-195			
TGA	[% en peso, 300°/+30min]	36,4 / 75		45 / 87			
Índice colorimétrico de yodo		1,0		0,8		2	

Ejemplos 4 – 8: Ceras ésteres y ceras ésteres parcialmente saponificadas, constituidas sobre la base de una cera de salvado de arroz oxidada

Ejemplo 4: Cera éster sintética (tipo E)

5	Tanda:	
	Cera de salvado de arroz oxidada (tipo 1)	500 g
	Etilenglicol	42,7 g
	Ácido metanosulfónico	1,1 g

Realización:

En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 l, provisto de un agitador, un sensor de la temperatura, un embudo de goteo y un refrigerante de reflujo se funde el material oxidado de cera de salvado de arroz bajo una atmosfera de nitrógeno. A continuación, se añaden etilenglicol y ácido metanosulfónico. La mezcla de reacción se agita hasta que se alcance un índice de acidez de 16 mg de KOH/g a 120 °C.

10 A continuación se añade en primer lugar NaOH y, después de otros 5 minutos, peróxido de hidrógeno. Se aplica un vacío durante 10 minutos, con el fin de abstraer el agua desde la mezcla de reacción, y a continuación la mezcla de reacción se filtra a presión en el estado caliente.

Ejemplo 5: Cera éster sintética (tipo KSL)

15	Tanda:	
	Cera de salvado de arroz oxidada (tipo 1)	250 g
	Etilenglicol	19,3 g
	Ácido metanosulfónico	0,55 g

Realización:

En un recipiente de reacción con una capacidad de 1 l, provisto de un agitador, un sensor de la temperatura, un embudo de goteo y un refrigerante de reflujo se funde el material oxidado de cera de salvado de arroz bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación se añaden etilenglicol y ácido metanosulfónico. La mezcla de reacción se agita hasta que se alcance un índice de acidez de 30 mg de KOH/g a 120 °C.

20

A continuación se añade en primer lugar NaOH, y luego, después de 5 minutos, peróxido de hidrógeno. Se aplica un vacío durante 10 minutos, con el fin de abstraer el agua desde la mezcla de reacción, y a continuación la mezcla de reacción se filtra a presión en el estado caliente.

Ejemplo 6: Cera éster sintética como reemplazo de una cera de abejas

- 5 Tanda:
 Mezcla de ácidos (que se compone de una cera de salvado de arroz (tipo 1),
 ácido behénico, ácido esteárico y ácido palmítico) 273 g
 Glicerol 27 g
 Ácido metanosulfónico 0,6 g

Realización

- 10 En un recipiente de reacción con una capacidad de 1 l, provisto de un agitador, un sensor de la temperatura, un embudo de goteo y un refrigerante de reflujo se funde la mezcla de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno.. A continuación se añaden ácido metanosulfónico y glicerol. La mezcla de reacción se agita a 120 °C hasta que se alcance un índice de acidez de 7 mg de KOH/g.
 Después de que la solución de reacción se hubo enfriado a 110 °C, se neutraliza con NaOH y a continuación se añade peróxido de hidrógeno. Se aplica un vacío durante 10 minutos, con el fin de abstraer el agua desde la mezcla de reacción y a continuación la mezcla de reacción se filtra a presión en el estado caliente.

- 15 Ejemplo 7: Cera éster parcialmente saponificada (tipo OP)

Tanda:

Cera de salvado de arroz oxidada (tipo 1)	500 g
Butanodiol-1,3	38,3 g
Cal	12,2 g
Ácido metanosulfónico	1,1 g

Realización:

- 20 En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 l, provisto de un agitador, un sensor de la temperatura, un embudo de goteo y un refrigerante de reflujo se funde el material oxidado de cera de salvado de arroz bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación se añaden butanodiol y ácido metanosulfónico. La mezcla de reacción se agita a 120 °C hasta que se alcance un índice de acidez de 50 mg de KOH/g. A continuación se añade en primer lugar NaOH, después de 5 minutos peróxido de hidrógeno y, después de otros 10 minutos, hidróxido de calcio. La mezcla de reacción se agita hasta que se alcance el índice de acidez de 14. Se aplica un vacío durante 10 minutos con el fin de abstraer el agua desde la mezcla de reacción y a continuación la mezcla de reacción se filtra a presión en el estado caliente.

Ejemplo 8: Cera éster sintética (éster metílico):

Tanda:

Cera de salvado de arroz oxidada (tipo 1)	500 g
Metanol	2.500 ml
Ácido metanosulfónico	5 g

Realización:

- 30 En un recipiente de reacción con una capacidad de 5 l, provisto de un agitador, un sensor de la temperatura, un embudo de goteo y un refrigerante de reflujo el material oxidado de cera de salvado de arroz se funde bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación se añaden metanol y ácido metanosulfónico. La mezcla de reacción se agita hasta que se alcance un índice de acidez de 8 mg de KOH/g a 70 °C. A continuación, el metanol en exceso se separa por destilación a 80 °C, así como a continuación se aplica un vacío durante 20 minutos con el fin de eliminar completamente el metanol.
- 35 A continuación se añade en primer lugar NaOH y, después de otros 5 minutos, peróxido de hidrógeno. Se aplica un vacío durante 10 minutos, con el fin de abstraer el agua desde la mezcla de reacción y a continuación la mezcla de reacción se filtra a presión en el estado caliente.

Tabla 6: Ceras ésteres y ceras ésteres parcialmente saponificadas constituidas sobre la base de una cera de salvado de arroz oxidada

Número del ensayo	13 (s.inv.) Tipo E	14 (s.inv.) Tipo E	15 (s.inv.) Cera de abejas sintética	16 (s.inv.) Tipo OP	17 (s.inv.) Éster metílico	Cera de abejas sintética (Croda) (comp.)
Cera de arroz saponificada y oxidada Tipo 1 (Nº del ensayo 7)	[g] 500	250		500	500	
Mezcla de ácidos que se basa en una cera de arroz saponificada y oxidada Tipo 1 (Nº del ensayo 7)	[g]		273			
Etilenglicol	[g] 42,7	19,3				
Glicerol	[g]		27			
Butanodiol	[g]			38,3		
Cal	[g]			12,2		
Metanol	[ml]				2.500	
Adiciones						
Ácido metanosulfónico, al 70 %	[g] 1,1	0,55	0,6	1,1	5	
Condiciones						
Duración de la reacción	[h] 1,1		0,55			0,6
Temperatura	[°C] 120	120	120	120	T0	
Resultados de los ensayos						
Índice de acidez	[mg de KOH/g] 17,9	29	7,3	15	8	7,3
Índice de saponificación	[mg de KOH/g] 182	111	190	149	173	171
Punto de goteo	[°C] 76	82	70	109	64	72
Punto de fusión	[°C] 77,3	76,7	58,3		60,1	6 8
Entalpía de fusión	[J/g] -196,3	-197	-152		-169,5	-134
TGA	[% en peso, 300°/+30 min] 9,9 /25,8	10,3 /23	5 /11,8	3,6 /15,2	94,8 / 97,5	3,95 / 10,6
Índice colorimétrico de yodo		4,6	7,4		19,6	8,3
Contenido de Ca	[% en peso]				1,16	

5

- Composición de la mezcla de ácidos: 56,04 % CSA saponificada y oxidada Tipo 1 (Ejemplo 9), 23,08 % ácido behénico 18,79 % ácido esteárico, 2,09 % ácido palmítico

REIVINDICACIONES

1. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz, caracterizados por que éstos tienen un índice de acidez, medido de acuerdo con la norma DIN ISO 2114, de por lo menos 70 mg de KOH/g.
- 5 2. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que éstos contienen en por lo menos 85 % en peso los siguientes componentes:
 - a) de 40 a 97 % en peso de ácidos carboxílicos alifáticos de C_8-C_{36} libres
 - b) de 0 a 50 % en peso de alcoholes grasos alifáticos de $C_{24}-C_{36}$ libres,
 - c) de 3 a 15 % en peso de diácidos alifáticos de $C_{10}-C_{30}$ libres,
 - d) de 0 a 65 % en peso de ésteres genuinos de $C_{44}-C_{62}$,
 - 10 e) de 0 a 12 % en peso de otros componentes naturales presentes en la cera de arroz.
3. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que éstos contienen en por lo menos 85 % en peso los siguientes componentes:
 - a) de 60 a 97 % en peso de ácidos carboxílicos alifáticos de C_8-C_{36} libres,
 - b) de 0 a 20 % en peso de alcoholes grasos alifáticos de $C_{24}-C_{36}$ libres,
 - 15 c) de 5 a 15 % en peso de diácidos alifáticos de $C_{10}-C_{30}$ libres,
 - d) de 0 a 50 % en peso de ésteres genuinos de $C_{44}-C_{62}$,
 - e) de 0 a 12 % en peso de otros componentes naturales presentes en la cera de arroz.
4. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que éstos contienen en por lo menos 85 % en peso los siguientes componentes:
 - a) de 70 a 97 % en peso de ácidos carboxílicos alifáticos de C_8-C_{36} libres,
 - 20 b) de 0 a 5 % en peso de alcoholes grasos alifáticos de $C_{24}-C_{36}$ libres,
 - c) de 5 a 12 % en peso de diácidos alifáticos de $C_{10}-C_{30}$ libres,
 - d) de 0 a 40 % en peso de ésteres genuinos de $C_{44}-C_{62}$
 - e) de 0 a 12 % en peso de otros componentes naturales presentes en la cera de arroz.
- 25 5. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por que éstos contienen otros componentes no especificados con más detalle (componentes naturales en la cera de arroz) procedentes de la materia prima de una cera de salvado de arroz cruda o refinada así como eventualmente los materiales oxidados resultantes a partir de ésta en unas concentraciones de no más que 15 % en peso.
- 30 6. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por que éstos contienen ácido lignocérico (ácido de C_{24}) en por lo menos 10 % en peso.
7. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por que las relaciones ponderales de ácido lignocérico de C_{24} , ácido behénico de C_{22} y ácido melísico de C_{30}) forman las siguientes relaciones características:
 - a) de ácido behénico a ácido lignocérico $C_{22}:C_{24}$ en 1,0:2,0 hasta 1:2,8;
 - 35 b) de ácido behénico a ácido melísico de $C_{22}:C_{30}$ en 1,0:0,8 hasta 1:1,2.
8. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por que la proporción de ésteres genuinos (de $C_{46}-C_{62}$) está situada en unas proporciones más pequeñas que 65 % en peso.
 - 40
9. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por que éstos tienen un punto de goteo medido de acuerdo con la norma DIN ISO 2176 comprendido entre 70 °C y 90 °C.
10. Materiales oxidados de ceras de salvado de arroz de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizados por que éstos tienen un índice colorimétrico de yodo medido de acuerdo con la norma DIN 6162 en un valor más pequeño que 20.
 - 45
11. Procedimiento para la producción de materiales oxidados de ceras de salvado de arroz, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, por saponificación de una cera de salvado de arroz cruda o refinada, seguida por una oxidación con ácido cromosulfúrico mediando elevación del índice de saponificación.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que la saponificación a presión elevada se lleva a cabo a 1 hasta 20 bares y a una temperatura de 80 hasta 250 °C.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que la oxidación de la cera de salvado de arroz saponificada y lavada a neutralidad se efectúa en ácido sulfúrico acuoso mediando adición en porciones o continua de un dicromato o por oxidación continua con ácido cromosulfúrico mediando tratamiento electrolítico del ácido cromosulfúrico consumido.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que la elevación del índice de saponificación medido de acuerdo con la norma DIN ISO 3681 se efectúa en como mínimo un 50 %.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque a la materia prima de partida se le añaden facultativamente otras sustancias oxidables con ácido cromosulfúrico en unas cantidades secundarias.
- 10 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que el producto final se lava y opcionalmente se trata ulteriormente.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que el producto final se libera de jabones al cromo todavía presentes.
18. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la materia prima de partida contiene como máximo 50 % en peso de un aceite de salvado de arroz.
- 15 19. Una utilización de materiales oxidados de cera de salvado de arroz de las reivindicaciones 1 hasta 10, para la producción de ceras de ésteres sintéticas por una esterificación con uno o varios alcoholes mono- o polivalentes.
20. Una utilización de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizada por que a los materiales oxidados de cera de salvado de arroz se les añaden otros ácidos mono- o dicarboxílicos alifáticos o aromáticos antes de la esterificación.
- 20 21. Una utilización de acuerdo con las reivindicaciones 19 y/o 20, caracterizada por que los productos de esterificación tienen un índice colorimétrico de yodo más pequeño que 10.
22. Una utilización de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones 19 hasta 21, para la preparación de derivados de ceras de salvado de arroz plenamente saponificados mediante saponificación con hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos de carácter básico, o con lejías acuosas.
- 25 23. Una utilización de acuerdo con una o varias de las precedentes reivindicaciones 19 hasta 22, para la preparación de ésteres de ceras de salvado de arroz parcialmente saponificadas mediante una esterificación parcial con uno o varios alcoholes polivalentes y una subsiguiente saponificación con hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos de carácter básico, o con lejías acuosas.
24. Una utilización de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizada por que a los materiales oxidados de ceras de salvado de arroz se les añaden antes de la esterificación otros ácidos mono- o dicarboxílicos alifáticos o aromáticos.
- 30 25. Una utilización de acuerdo con la reivindicaciones 23 y 24, caracterizada por que los productos de esterificación tienen un índice colorimétrico de yodo más pequeño que 10.
- 35 26. Una utilización del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por oxidar con ácido cromosulfúrico unas ceras naturales difícilmente oxidables, tales como una cera de salvado de arroz o una cera de girasol, hasta unos índices de acidez medidos de acuerdo con la norma DIN ISO 2114 de por lo menos 70 mg de KOH/g.

Figura 1: Distribución de longitudes de cadenas de la cera de salvado de arroz de tipo 1.

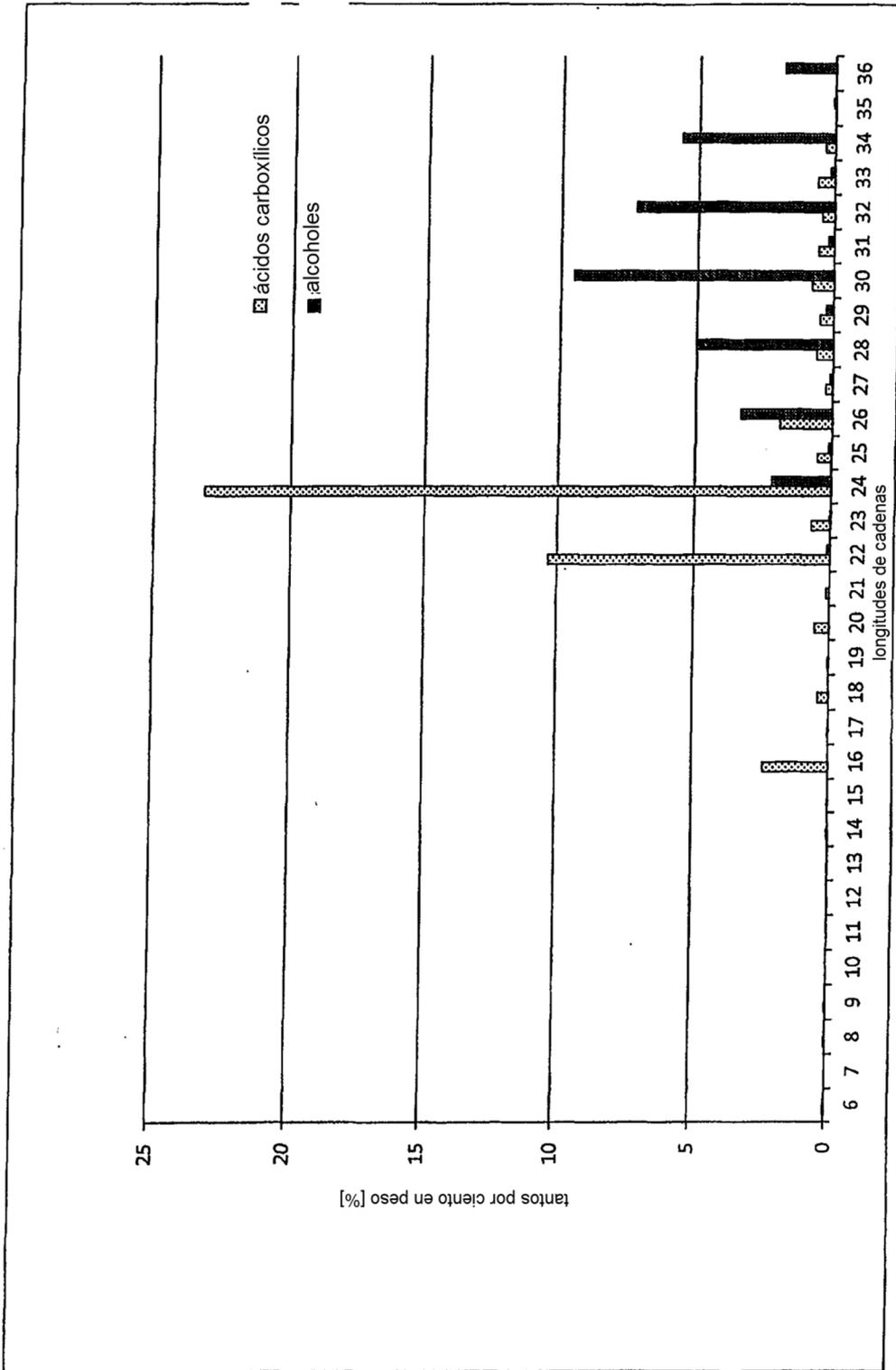


Figura 2 Distribución de longitudes de cadenas de la cera de salvado de arroz de tipo 2

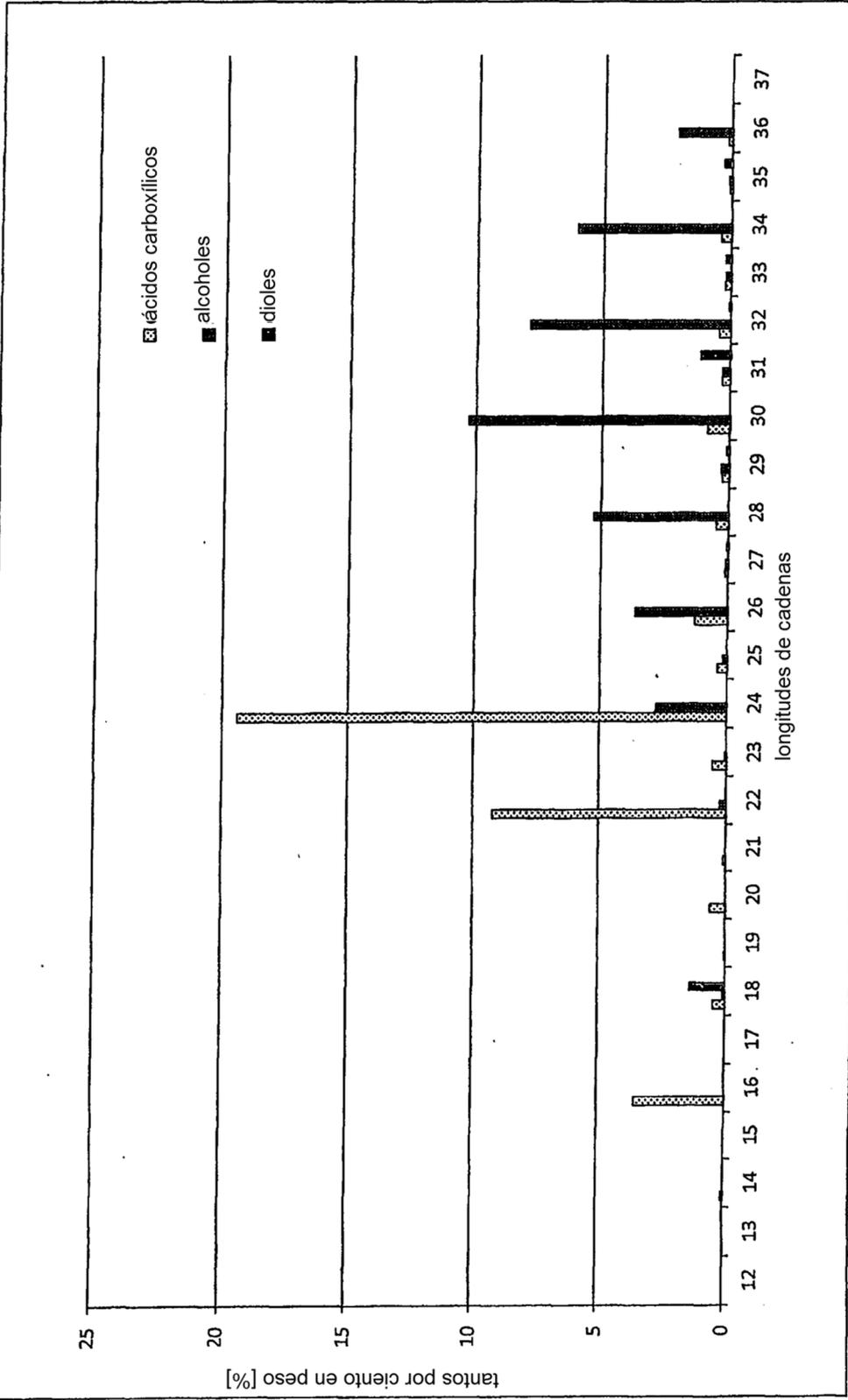


Figura 3: Distribución de longitudes de cadenas de la cera de salvado de arroz de tipo 3

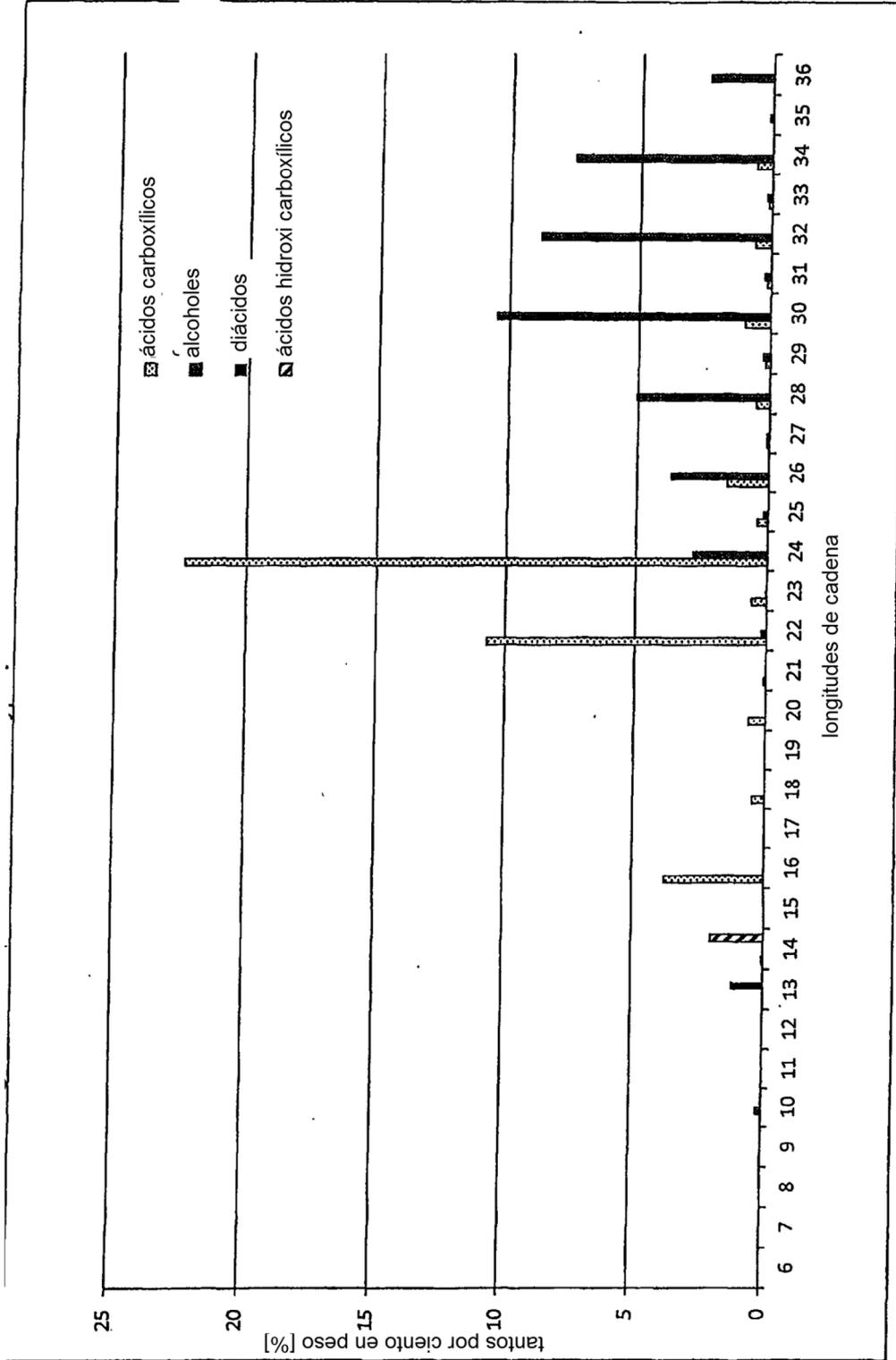


Figura 4: Distribución de longitudes de cadenas de la cera de salvado de arroz de tipo 4

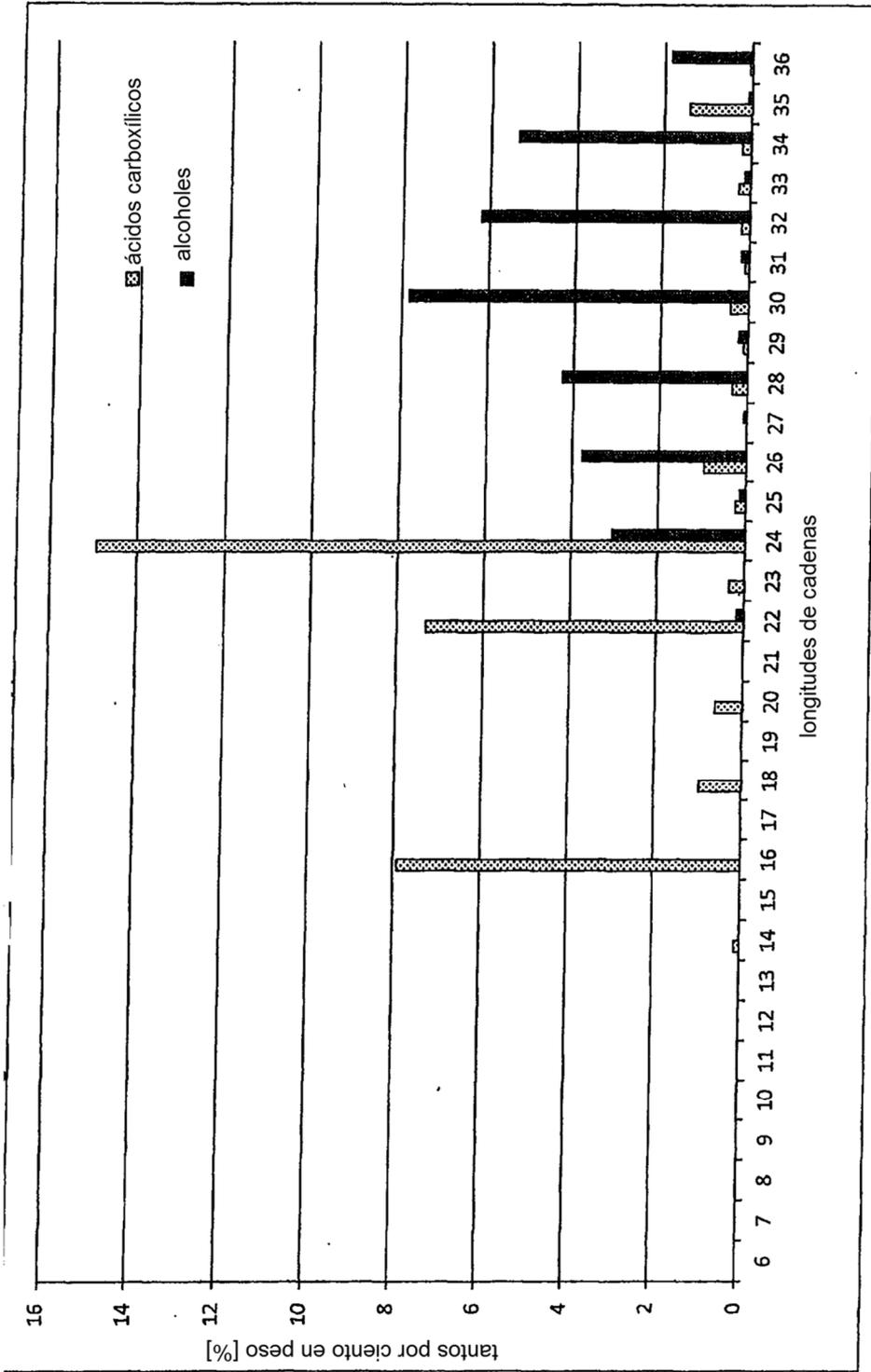


Figura 5: Distribución de longitudes de cadenas de un material oxidado de una cera de salvado de arroz (nº del ensayo 7)

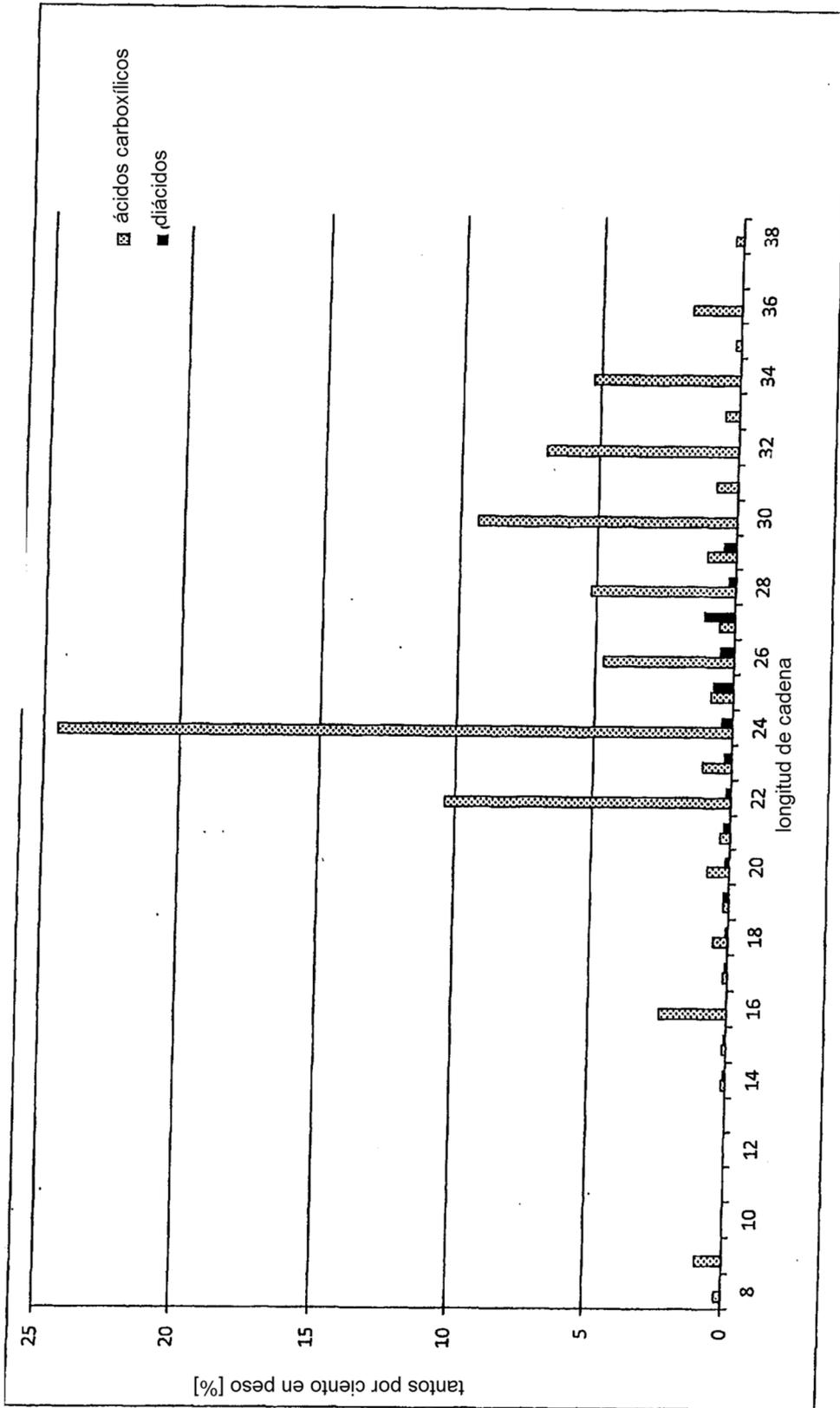


Figura 6: Distribución de longitudes de cadenas de un material oxidado de una cera de salvado de arroz (nº del ensayo 8)

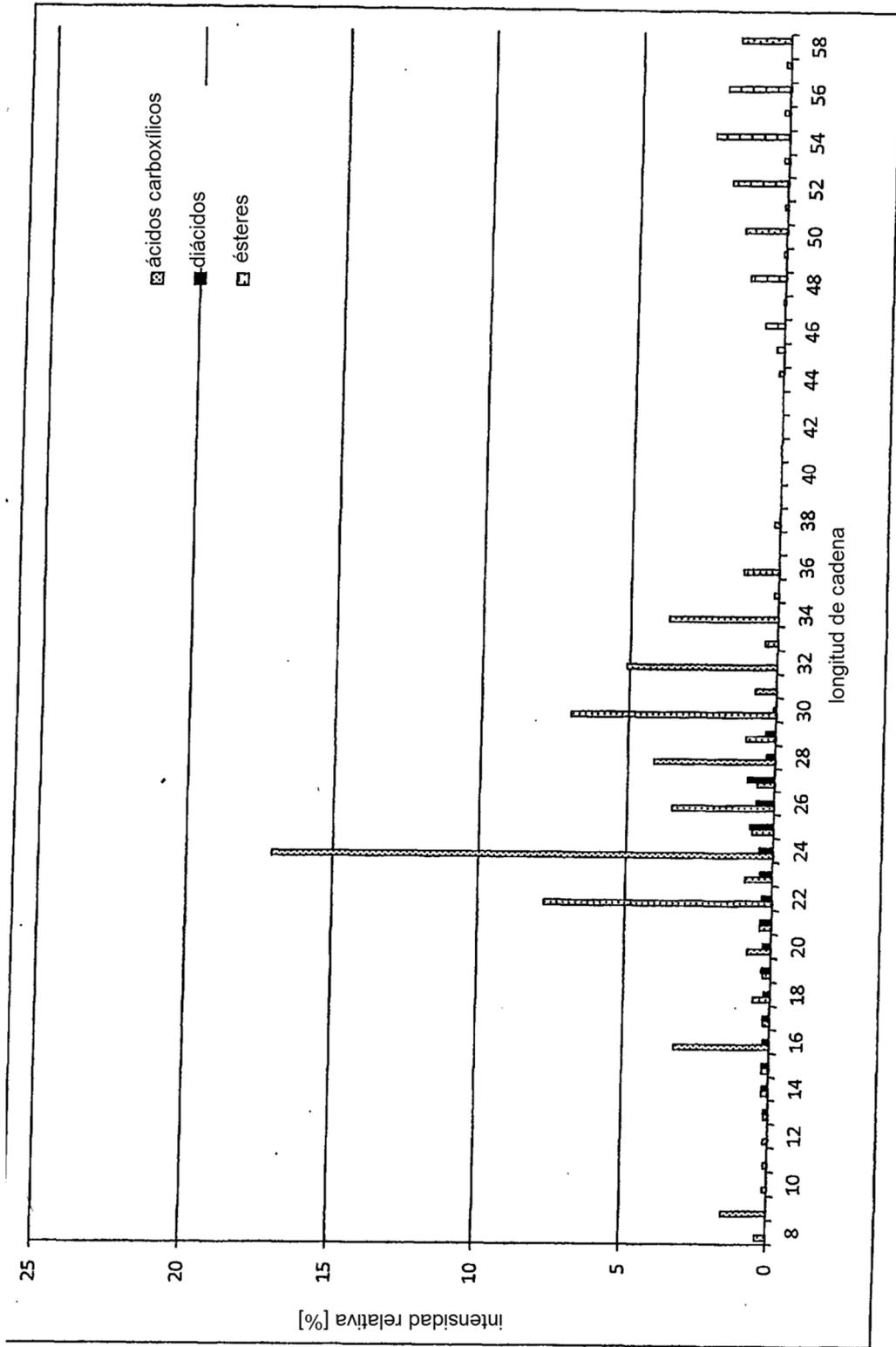


Figura 7: Distribución de longitudes de cadenas de un material oxidado de una cera de salvado de arroz (n° del ensayo 9)

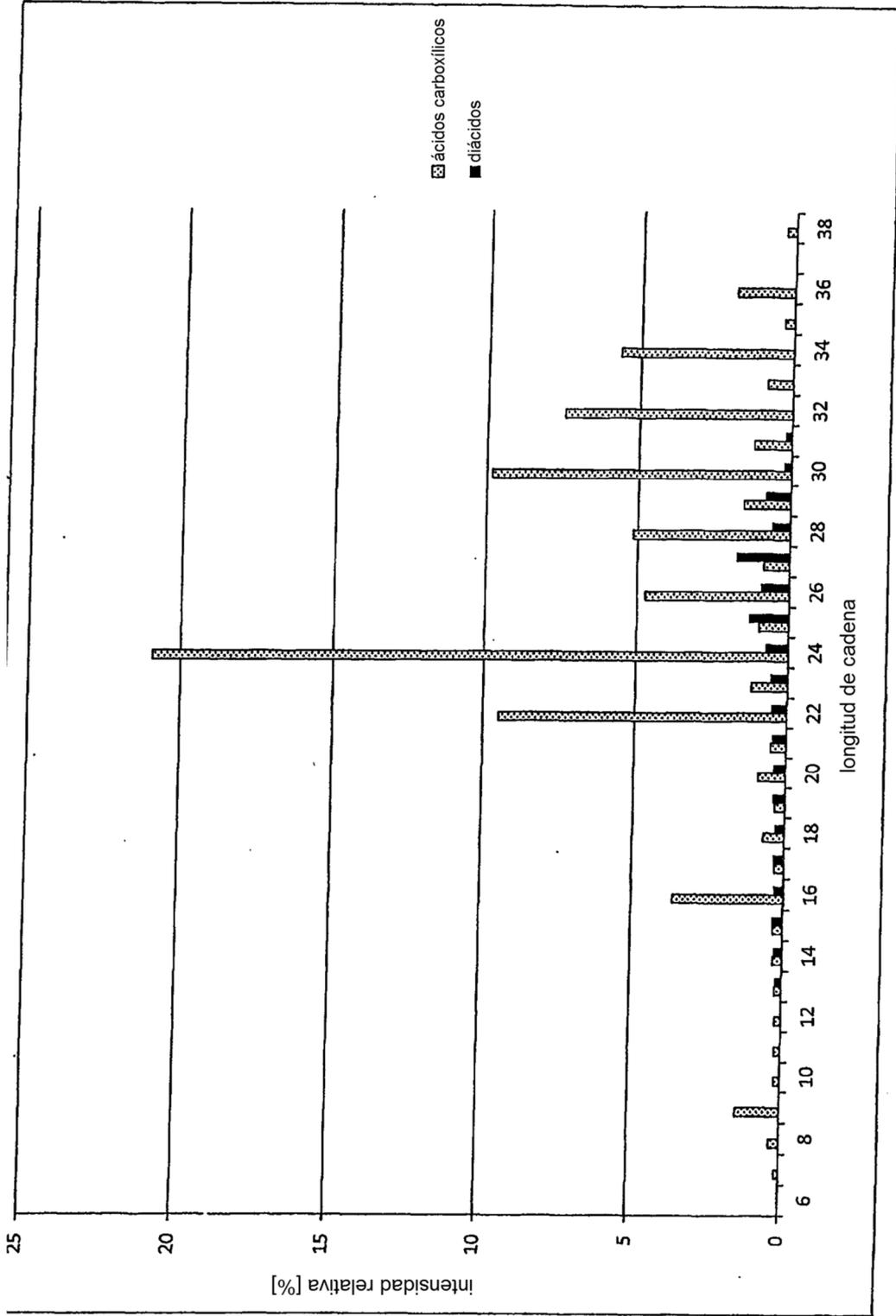


Figura 8: Distribución de longitudes de cadenas de un material oxidado de una cera de salvado de arroz (nº del ensayo 10)

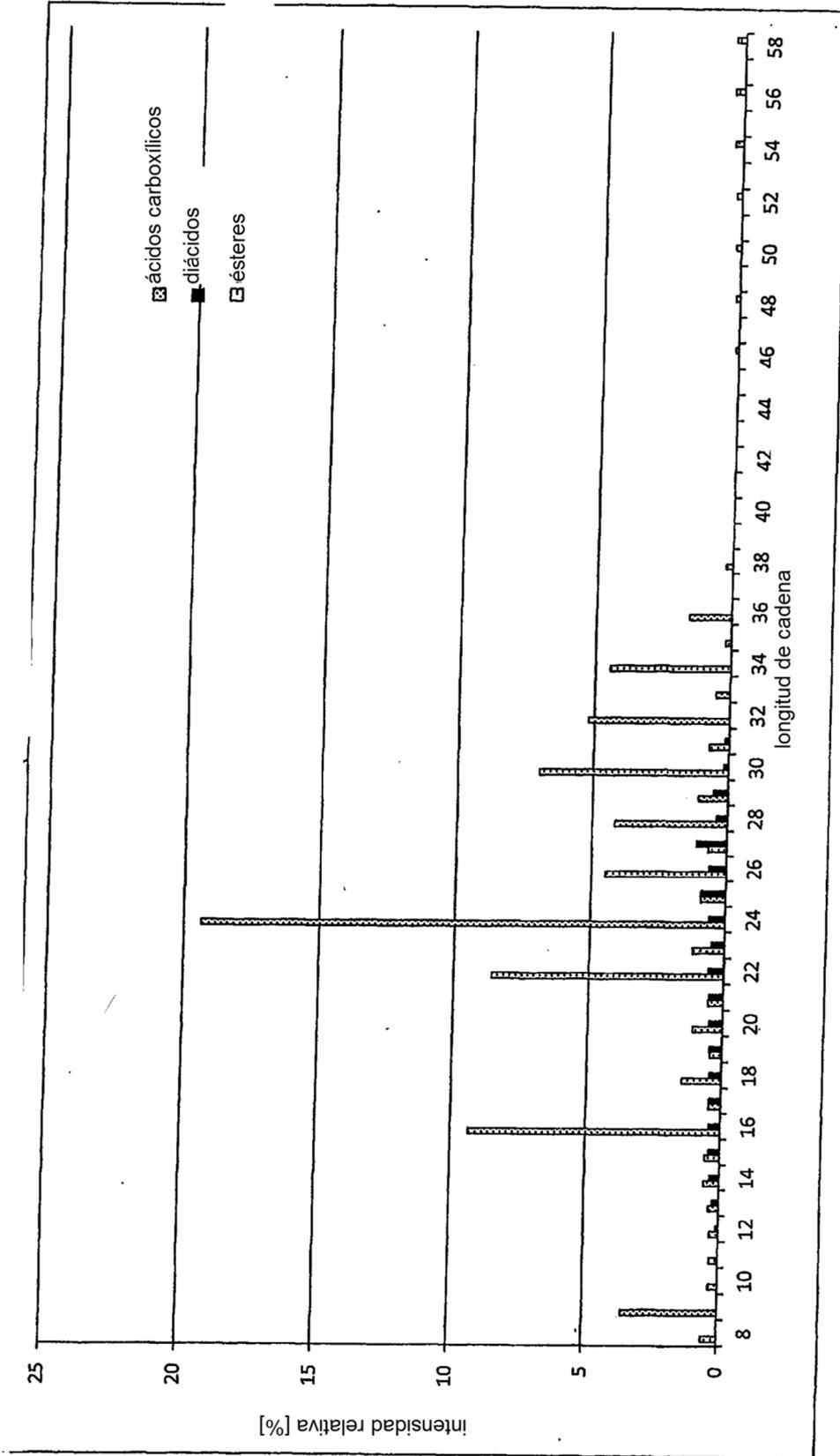


Figura 9: Cera de abejas sintética sobre la base de una cera de salvado de arroz (nº del ensayo 15)

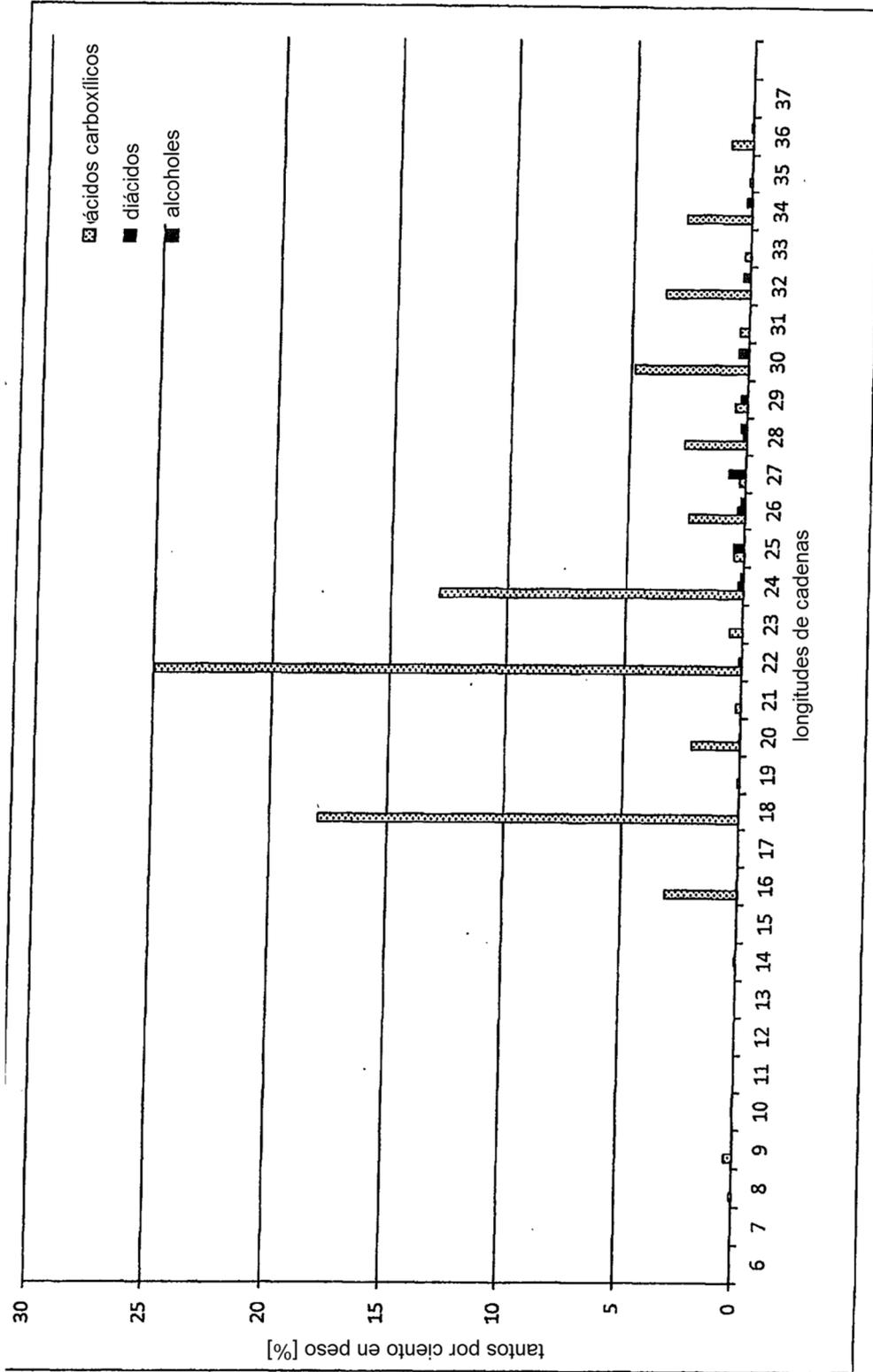


Figura 10: Cera de abejas sintética (Croda)

