

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 854**

51 Int. Cl.:

C08G 65/332 (2006.01)

C08G 65/34 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

C07C 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2013 PCT/US2013/043506**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO2013181481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2013 E 13796798 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2855410**

54 Título: **Química y producción de tensioactivos poliméricos a base de glicerol**

30 Prioridad:

31.05.2012 US 201213484526

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

02.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LI, XIAOJIN, HARRY;
DUGGIRALA, PRASAD y
SHIH, JOANNA, L.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 614 854 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

Química y producción de tensioactivos poliméricos a base de glicerol

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de química de tensioactivos poliméricos a base de glicerol (glicerina) y a métodos de producción de composiciones de química únicas. La química de tensioactivos única es ramificada y cíclica, y tiene tanto funcionalidades de alquil éter como de éster alquílico junto con un coproducto beneficioso ácido láctico y/o sal de lactato como agente de antibiodegradación. Los productos tensioactivos a base de glicerol a partir de esta química se producen en un procedimiento continuo usando una fórmula única en un entorno atmosférico de baja actividad particular.

10 De manera convencional, las síntesis de alquil éteres y ésteres alquílicos de poliglicerol se basan en poligliceroles. Para sintetizar poligliceroles, la síntesis a base de glicidol es particularmente útil en la producción de poligliceroles estructurados o hiperramificados (HBPG) y HBPG de alto peso molecular, tales como los descritos en la patente estadounidense 6.822.068 B2 y la solicitud publicada estadounidense 2008/282579 A1. Alternativamente, el glicidol se usa para reaccionar directamente con alcoholes grasos para producir alquil éteres de poliglicerol en una etapa tal como se describe en la solicitud de patente estadounidense 2009/0239958. Desafortunadamente estas síntesis se basan en glicidol monomérico caro que a menudo es tan caro que en muchos casos su uso a escala industrial tiene costes prohibitivos.

20 Se han desarrollado varios procedimientos de producción para la síntesis de polioles a base de glicerol, particularmente poligliceroles, a partir de un glicerol monomérico barato. Sin embargo, estas síntesis se limitan principalmente a producir poligliceroles (u oligogliceroles) de bajo peso molecular, lineales o al menos en su mayoría lineales. La patente estadounidense 2.258.892 describe diversas condiciones de reacción para sintetizar poligliceroles a una temperatura de reacción de 200 a 260 grados centígrados empleando el 1% en peso de una sal o sustancia cáustica como catalizador con respecto al glicerol usado, pero sólo se produjeron productos de poliglicerol oligomérico (peso molecular medio: de 116 a 314 Dalton). En la patente estadounidense 5.641.816, se usó el 0,12% de LiOH o jabones de litio bajo atmósfera de nitrógeno. En la patente estadounidense 6.620.904 B2 se usó el 0,1% de hidróxido de calcio a vacío. En el documento WO 2007/049950 A2, se usó el 1% de una sal de metal alcalino de ácido débil. En cada uno de estos casos, sin embargo, sólo se produjeron poligliceroles oligoméricos.

30 Otra estrategia usada en la técnica anterior es el uso de pequeñas cantidades de bases fuertes. En el documento EP 0719752 B1 se usó el 1% de hidróxido de sodio a vacío o bajo nitrógeno. El documento JP 3717193 describe el uso del 0,5% de hidróxido de sodio bajo nitrógeno. La solicitud estadounidense 2008/306211 A1 describe el uso del 0,3% o el 0,4% de KOH. Sin embargo, otra vez el único producto principal fue poligliceroles oligoméricos o polioles a base de glicerol oligoméricos. Se describen otros métodos en las patentes estadounidenses 3.637.774, 4.551.561 y 5.198.532, la solicitud de patente china CN 101186696A y el artículo científico *Determination of the Optimum Conditions for the Condensation of Glycerin in the Presence of Potassium Hydroxide*, D. A. Zhukov, *et al.*, Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 57, n.º 2, págs. 389-392 (1984). Desafortunadamente estos métodos también producen únicamente poligliceroles lineales.

40 Aunque el glicerol no es caro, a menudo los procedimientos actuales para las polimerizaciones de condensación a base de glicerol son ineficaces. Los polioles resultantes son lineales y a menudo tienen pesos moleculares bastante bajos. Por tanto, la eterificación o esterificación de los poligliceroles sólo da como resultado alquil éteres o ésteres alquílicos de poligliceroles lineales y de bajo peso molecular relativo, tal como se describe en la patente estadounidense 2.023.388.

45 Adicionalmente, en técnica anterior se producen alquil éteres ramificados o hiperramificados a base de glicerol tal como se describe en la patente estadounidense 6.683.222 B2, y los productos tensioactivos estructurados son superiores con respecto a los lineales tradicionales en diversas aplicaciones. Sin embargo, la producción requiere múltiples etapas y separaciones, y el uso de peróxido de hidrógeno como reactivo de epoxidación que es un problema de seguridad a escala industrial. El problema de la seguridad y la ineficiencia del procedimiento de la síntesis son factores limitantes para su ampliación a escala. En la solicitud de patente estadounidense 2006/0286052 A1, se sintetizan ésteres ramificados de poliglicerol usando ácidos grasos ramificados, y son superiores con respecto a los ésteres lineales en aplicaciones cosméticas. Sin embargo, las estructuras ramificadas sólo se derivan de los ácidos grasos usados y por tanto los ésteres son dimensionalmente muy limitados en comparación con los ésteres sintetizados a partir de poligliceroles ramificados. Además estos métodos de la técnica anterior carecen de estructuras reticuladas, cíclicas, y de cualquier agente de antibiodegradación. Por tanto existe una clara necesidad y utilidad de un método mejorado de síntesis de productos tensioactivos poliméricos a base de glicerol.

Breve resumen de la invención

55 Al menos una realización de la invención se refiere a un método de síntesis de productos tensioactivos a base de glicerol en un procedimiento continuo en un entorno atmosférico de baja reactividad. El método comprende las etapas de: a) hacer reaccionar una masa de reacción que comprende al menos monómero de glicerol en presencia

de un catalizador de base fuerte a una concentración de más del 2% a una temperatura por encima de 200°C lo cual produce un primer producto que comprende polioles que son tanto ramificados como cíclicos, y un coproducto que comprende ácido láctico, sal láctica, y cualquier combinación de los mismos, b) esterificar el primer producto en presencia de un catalizador ácido a una concentración de más del 5% a una temperatura por encima de 115°C para producir un segundo producto, c) alquilar el segundo producto a una temperatura por encima de 115°C para formar un tercer producto, y d) reticular el tercer producto a una temperatura por encima de 115°C para formar un producto final.

Al menos el 0,1% de los polioles producidos en la etapa a pueden estar: alquilados, esterificados, reticulados y cualquier combinación de los mismos. La reacción de esterificación puede esterificar al menos el 0,1% de coproducto ácido láctico con los polioles producidos. La reacción de esterificación puede lograrse añadiendo al menos un ácido de hidrocarburo C2-C50 adicional en la etapa b. La alquilación puede lograrse añadiendo al menos un alcohol de hidrocarburo C4-C50 o similar al segundo producto. El monómero de glicerol puede comprender al menos en parte glicerol a partir de glicerina en bruto y la glicerina en bruto comprende además ésteres metílicos, metanol, MONG y sales inorgánicas y agua.

El catalizador ácido puede seleccionarse del grupo que consiste en: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido orgánico, ácido de Lewis y cualquier combinación de los mismos. El catalizador básico puede seleccionarse del grupo que consiste en: NaOH, KOH, CsOH, una base más fuerte que NaOH, y cualquier combinación de los mismos. El entorno atmosférico puede ser una presión atmosférica de menos de 101,325 kPa (760 mmHg) y/o un flujo de un gas inerte seleccionado de la lista de N₂, CO₂, He, otros gases inertes y cualquier combinación de los mismos. El flujo puede ser a una velocidad de 0,2 a 15 mol de gas inerte por hora por mol de monómero(s).

Los polioles a base de glicerol producidos en la etapa a pueden seleccionarse del grupo que consiste en poligliceroles, derivados de poliglicerol, un poliol que tiene tanto unidades de monómero de glicerol como unidades de monómero distintas de glicerol y cualquier combinación de los mismos, y los polioles tienen al menos dos grupos hidroxilo. Al menos una parte de los polioles producidos en la etapa a pueden tener tanto un grado de ramificación de al menos 0,1 como un grado de ciclación de al menos 0,01, y al menos una parte del producto final tiene tanto un grado de ramificación de 0,1 como un grado de ciclación de al menos 0,01. El coproducto puede ser al menos el 1% en peso. Los polioles a base de glicerol producidos en la etapa a pueden tener un peso molecular de al menos 166 g/mol, y el producto final producido puede tener un peso molecular de al menos 500 g/mol. El producto final puede tener una polidispersidad de al menos 1. El catalizador ácido puede añadirse en porciones en la etapa b, etapa c, etapa d y cualquier combinación de las mismas. El catalizador ácido puede ser del 8,6% al 20,0%. Los productos tensioactivos poliméricos a base de glicerol pueden comprender al menos un ácido láctico, ácido graso, alcohol graso, un producto de reacción de los mismos y cualquier combinación de los mismos. Los productos tensioactivos a base de glicerol pueden producirse por las etapas a, b, c y d y cualquier combinación de las mismas.

35 Breve descripción de los dibujos

A continuación en el presente documento se describe una descripción detallada de la invención haciéndose referencia específica a los dibujos en los que:

La figura 1 es una ilustración de una reacción de polimerización de la invención.

La figura 2 es una ilustración de unidades estructurales básicas útiles con la reacción de polimerización de la invención.

La figura 3 es una ilustración de un procedimiento de polimerización continuo de la invención.

Descripción detallada de la invención

DEFINICIONES

Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo deben interpretarse términos usados en esta solicitud, y en particular las reivindicaciones. La organización de las definiciones es sólo por comodidad y no pretende limitar ninguna de las definiciones de ninguna categoría particular.

“Glicerina en bruto” significa un subproducto derivado de una reacción de transesterificación que implica triglicéridos incluyendo reacciones de transesterificación que implican procedimientos de fabricación de biodiésel, en la que el subproducto comprende glicerina y al menos un componente seleccionado de la lista que consiste en: ácidos grasos, ésteres, sal, metanol, tocoferol, esterol, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos.

“Grado de ramificación” o DB significa la fracción molar de unidades monoméricas en la base de una cadena que se ramifica a partir de la cadena de polímero principal en relación con un dendrímero perfectamente ramificado, determinada mediante ¹³C-RMN basándose en un método de la bibliografía conocido descrito en Macromolecules, 1999, 32, 4240. Las cadenas de alquilo ramificadas o unidades cíclicas derivadas de alcoholes grasos o ácidos grasos no se incluyen en el grado de ramificación. En un dendrímero perfecto el DB es de 1 o el 100%. La figura 1

ilustra un compuesto con un DB de 1/7.

“Grado de ciclación” o DC significa la fracción molar de unidades de estructura cíclica con respecto a las unidades monoméricas totales en un polímero. Las unidades de estructura cíclica pueden formarse mediante ciclación intramolecular de los polioles o cualquier otra forma de incorporar los polioles. Las unidades de estructura cíclica comprenden unidades de estructura básica (V, VI y VII de la figura 2) y los análogos de las mismas. El grado de ciclación puede determinarse mediante ^{13}C -RMN.

“Polioles a base de glicerol” significa cualquier polímero que contiene unidades de monómero de glicerol de repetición tales como poligliceroles, derivados de poliglicerol, y un polímero que consiste en unidades de monómero de glicerol y al menos otras unidades monoméricas a otras unidades monoméricas múltiples independientemente de la secuencia de disposiciones de unidades monoméricas. Estos polímeros también comprenden al menos dos o múltiples grupos hidroxilo libres.

“Hiperramificado” significa un polímero que está altamente ramificado con arquitectura dendrítica o estructuras de tipo árbol tridimensionales.

“Entorno atmosférico de baja reactividad” es un entorno atmosférico que es menos reactivo que el entorno terrestre convencional, que se consigue sustituyendo el entorno atmosférico con un gas inerte tal como nitrógeno, CO_2 , He, y cualquier combinación de los mismos, y/o reduciendo la presión atmosférica hasta menos de 101,325 kPa (760 mmHg) o incluso en condiciones a vacío.

“MONG” significa material orgánico distinto de glicerol y normalmente consiste en jabones, ácidos grasos libres y otras impurezas.

“Sólidos” significa todos los materiales de partida usados en la reacción excepto por disolventes y agua. Los sólidos incluyen, pero no se limitan a, productos, coproductos o subproductos y cualquier material de partida.

“Acilo” significa un grupo o radical que tiene la fórmula general de RCO- derivado a partir de un ácido orgánico, en el que R es un sustituyente a base de hidrocarburo.

En el caso de que las definiciones anteriores o una definición mencionada en otra parte de esta solicitud sea incompatible con un significado (explícito o implícito) que se use comúnmente, en un diccionario, o se mencione en una fuente incorporada por referencia en esta solicitud, se entiende que los términos de la solicitud y las reivindicaciones en particular deben interpretarse según la definición en esta solicitud, y no según la definición común, definición de diccionario, o la definición que se incorporó como referencia.

En al menos una realización el polioliol a base de glicerol usado como estructura principal de la química de polímeros tensioactivos se sintetiza según los métodos y las composiciones descritos en la solicitud de patente estadounidense 12/582.827. Tal como se ilustra en la figura 1, en al menos una realización, se produce una composición única de polioliol a base de glicerol a partir de glicerol usando un método mejorado. El polioliol comprende una estructura que incluye al menos dos unidades de repetición seleccionadas de al menos una de las estructuras enumeradas en la figura 2 incluyendo, pero sin limitarse a, las estructuras I y II, estructuras ramificadas III, IV y VIII, estructuras cíclicas V, VI, VII y cualquier combinación de las mismas. Cualquier estructura en la figura 2 puede combinarse con cualquier estructura o estructuras, incluyendo ellas mismas, a través de cualquier funcionalidad de grupo hidroxilo libre en la estructura. Los enlaces cíclicos de cualquier estructura cíclica básica de la figura 2 pueden contener cualquier estructura o estructuras como parte o partes de uniones. En la figura 1, la figura 2 y la figura 3, los números m, m', n, n', o, o', p, p', q, q', r y r' de cada estructura puede ser independientemente indicador numérico 0, 1, 2, ...m, m'...r, o r'. En la figura 1, R y R' son $(\text{CH}_2)_n$ y n puede ser independientemente 1 ó 0, y M puede ser H, metal u otro contraión.

En al menos una realización, una composición única de polioliol a base de glicerol se produce a partir de glicerol y al menos uno o más de otros monómeros. Monómeros adecuados son cualquier polioliol o compuesto activo de hidrógeno tales como los descritos en el documento US 6.822.068 B2, tales como pentaeritritol, glicoles, aminas, etc. que pueden reaccionar con glicerol o cualquiera de las estructuras de poliglicerol.

En al menos una realización, las composiciones únicas de productos de polioliol a base de glicerol producidas mediante el método mejorado comprenden unidades de estructura ramificadas, cíclicas en el polioliol y coproducto ácido láctico o sal de lactato. En al menos una realización, los polioles a base de glicerol tienen un grado de ramificación de al menos 0,1, de forma preferente de desde 0,2 hasta 0,5, y un grado de ciclación de al menos 0,01, de forma preferente de 0,02 a 0,19. En al menos una realización el coproducto valioso ácido láctico o/y sal de lactato producido en la invención es de al menos el 1%, de forma preferente del 5% al 30%, en peso en los sólidos de producto. En al menos una realización el coproducto valioso se usa posteriormente para esterificación para producir los productos tensioactivos poliméricos a base de glicerol. El ácido láctico o sal láctica producido es particularmente útil ya que protege los polioles a base de glicerol de la degradación bacteriana y fúngica. Las pruebas experimentales de exposición biológica muestran que los productos de poliglicerol no son susceptibles a infestación biológica tal como de bacterias u hongos. Las muestras producidas experimentalmente han durado más de 2 años sin degradación o infestación biológica.

5 En al menos una realización el método de la invención comprende una concentración particular de una base fuerte como catalizador en un entorno de destilación particular a alta temperatura de reacción durante un tiempo de reacción deseado. En al menos una realización la base fuerte es CsOH, KOH, NaOH, cualquier otra base fuerte más fuerte que NaOH o cualquier combinación de las mismas en la cantidad de más del 2%, preferiblemente más del 3%. En al menos una realización, el entorno de destilación particular es velocidades de flujo de gas inerte de más de 0,2 mol de gas inerte por hora por mol de monómero usado. En al menos una realización el gas inerte es nitrógeno, dióxido de carbono, cualquier otro gas inerte, o cualquier combinación de los mismos. En al menos una realización el entorno de destilación particular es presión de vacío de menos de 101,325 kPa (760 mmHg).

10 En al menos una realización la temperatura de reacción es de más de 200 y menos de 300 grados centígrados. En al menos una realización la temperatura de reacción es de desde 230 hasta 260 grados centígrados. La reacción se realiza a lo largo de 2 horas hasta un número de horas que se desee.

15 En al menos una realización, los polioles producidos de reacción tienen una polidispersidad de al menos 1. En al menos una realización, los polioles producidos de reacción tienen una polidispersidad dentro del intervalo de 1 a 30. Para los fines de esta solicitud el término "polidispersidad" es un término de la técnica cuya definición exacta se proporciona en Principles of Polymerization, 4ª edición, de George Odion Wiley-InterScience (2004), Introduction, páginas 18-25.

20 En al menos una realización el polioli se produce al menos en parte a partir de la polimerización de glicerina en bruto. La glicerina en bruto se deriva de una reacción de transesterificación que implica triglicéridos. El biodiésel se produce normalmente a través de un procedimiento químico denominado transesterificación en el que el aceite vegetal o las grasas animales se transforman en ésteres alquílicos de ácido graso y subproducto de glicerina en bruto. Los ácidos grasos y ésteres alquílicos de ácido graso pueden producirse a partir de aceites y grasas mediante transesterificación catalizada por base del aceite, esterificación catalizada por ácido directa del aceite y conversión del aceite en ácidos grasos y esterificación posterior para dar biodiésel.

25 La mayoría de ésteres alquílicos de ácido graso se producen mediante el método catalizado por base. En general, puede usarse cualquier base como catalizador usado para la transesterificación del aceite para producir biodiésel, sin embargo se usan hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en la mayoría de los procedimientos comerciales.

30 Los ejemplos adecuados de glicerina en bruto y su fabricación pueden encontrarse, entre otros lugares, en la solicitud de patente estadounidense 12/246.975. En el procedimiento de fabricación de biodiésel, pueden filtrarse los aceites y grasas y procesarse previamente para retirar agua y contaminantes. Si están presentes ácidos grasos libres, pueden retirarse o transformarse en biodiésel usando tecnologías de tratamiento previo especiales, tales como esterificación catalizada por ácido. Los aceites y grasas previamente tratados pueden mezclarse entonces con un alcohol y un catalizador (por ejemplo base). La base usada para la reacción es normalmente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, disuelto en el alcohol usado (normalmente etanol o metanol) para formar el correspondiente alcóxido, con agitación convencional o mezclado. Debe apreciarse que puede usarse cualquier base adecuada. Entonces puede cargarse el alcóxido en un recipiente de reacción cerrado y se añaden los aceites y grasas. Entonces puede cerrarse el sistema, y mantenerse a aproximadamente 71°C (160°F) durante un periodo de aproximadamente 1 a 8 horas, aunque en algunos sistemas se recomienda que las reacciones tengan lugar a temperatura ambiente.

40 Una vez que se completan las reacciones se hidrolizan las moléculas oleosas (por ejemplo triglicéridos) y se producen dos productos principales: 1) una fase de ésteres alquílicos de ácido graso en bruto (es decir fase de biodiésel) y 2) una fase de glicerina en bruto. Normalmente, la fase de éster alquílico de ácido graso en bruto forma una capa encima de la fase de glicerina en bruto más densa. Debido a que la fase de glicerina en bruto es más densa que la fase de biodiésel, pueden separarse las dos por gravedad. Por ejemplo, la fase de glicerina en bruto puede simplemente extraerse de la parte inferior de un recipiente de decantación. En algunos casos, puede emplearse una centrífuga para acelerar la separación de las dos fases.

45 La fase de glicerina en bruto normalmente consiste en una mezcla de glicerol, ésteres metílicos, metanol, MONG y sales inorgánicas y agua. Los ésteres metílicos normalmente están presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 por ciento en peso.

50 En al menos una realización, el metanol puede estar presente en la glicerina en bruto en una cantidad mayor de aproximadamente el 5 por ciento en peso a aproximadamente el 30 por ciento en peso. En al menos una realización, la glicerina en bruto comprende de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 95 por ciento en peso de glicerol.

55 El método de la invención tiene varios beneficios. Una ventaja es la alta proporción de ácido láctico o sal de lactato valioso presente en el producto de reacción. En al menos una realización, se ha observado que el ácido láctico es de hasta al menos del 11% al 22% en peso del producto de reacción. El ácido láctico producido es particularmente útil ya que protege el poliglicerol de la degradación bacteriana y fúngica. Las muestras producidas experimentalmente han durado más de 2 años sin degradación o infestación biológica.

En al menos una realización el grado de ciclación del polioli resultante es de 0,15 a 0,18.

En al menos una realización, al menos del 30 al 35% de los poligliceroles producidos son poligliceroles ramificados o hiperramificados. La ramificación o hiperramificación es particularmente útil ya que facilita un peso molecular aumentado de los poligliceroles. Además, tal como se describe en la solicitud publicada estadounidense 2009/0130006 A1, los poligliceroles ramificados e hiperramificados también pueden reducir la formación de incrustaciones en licor de Bayer durante el procesamiento de aluminio.

En al menos una realización la composición de la invención de polioles puede usarse como sustituto de otras composiciones que se usan para ayudar a abordar varios problemas industriales. A modo de ejemplo: la composición de la invención puede usarse como sustituto de o aditivo para el humectante para un recubrimiento Yankee según los métodos y procedimientos descritos en la patente estadounidense 8.101.045 B2. En al menos una realización la composición de la invención puede usarse como sustituto de o aditivo para el agente blanqueante de papel según los métodos y procedimientos descritos en la solicitud de patente estadounidense 12/499916.

Sin limitarse a la teoría se cree que los efectos beneficiosos del procedimiento de la invención son un resultado de las condiciones únicas en las que se produce la reacción de polimerización. En polimerizaciones de condensación a base de glicerol de la técnica anterior no se usa catalizador, se usan bases débiles o sales de ácido orgánico de metales alcalinos o se usa una carga de catalizador baja de una base fuerte como catalizador, normalmente de desde el 0,1 hasta el 2%. Esto da como resultado polioles a base de glicerol lineales o en su mayoría lineales, y a menudo polioles a base de glicerol de bajo peso molecular. Por el contrario, el proceso de la invención usa una cantidad mayor de una base fuerte como catalizador en un entorno de destilación particular para producir eficazmente los polioles a base de glicerol ramificados, ciclados en un amplio intervalo de pesos moleculares con un coproducto beneficioso ácido láctico o lactato como agente de antibiodegradación. Además, el entorno atmosférico de baja reactividad elimina el agua que se forma como subproducto de reacción, lo cual impide que el agua inhiba las reacciones de polimerización.

En referencia ahora a la figura 3 se muestra una realización en la que se usan los polioles para producir productos tensioactivos poliméricos a base de glicerol que comprenden adicionalmente estructuras reticuladas y funcionalidades de alquil éter y éster. En al menos una realización la esterificación, alquilación y reticulación se producen en presencia de una cantidad particular de ácido(s) como catalizador en un entorno atmosférico de baja reactividad particular. En al menos una realización la cantidad particular de catalizador ácido es al menos de más del 5%. En al menos una realización el catalizador ácido es del 8,6% al 20,0%. En al menos una realización el catalizador ácido comprende ácido sulfúrico, ácido fosfórico, otros ácidos inorgánicos, ácido p-toluenosulfónico, otros ácidos orgánicos, ácido de Lewis y cualquier combinación de los mismos. En al menos una realización se esterifican los poligliceroles con una parte de coproducto, ácido láctico. En al menos una realización los poligliceroles se esterifican con ácido láctico, ácidos grasos añadidos y cualquier combinación de los mismos. En al menos una realización más del 1% del coproducto ácido láctico o su sal de metal permanece en el producto final como agente de antibiodegradación. En al menos una realización se añaden ácidos a base de hidrocarburos C2-C50 y se esterifican con polioles a base de glicerol. En al menos una realización la esterificación se produce a más de 115°C y menos de 200°C. En al menos una realización la esterificación se produce a una temperatura de hasta 200°C o superior. Los ejemplos adecuados de polioles incluyen glicerol y glicerina en bruto que se han sometido a policondensación catalizada por ácido o base o a partir de glicidol que se ha sometido a polimerización viva catalizada por ácido o base. El glicerol, glicerina en bruto y/o polirol puede someterse a alquilación.

En la figura 3 la alquilación puede producirse continuamente mediante reacción de los ésteres de poliglicerol con alcoholes grasos, u otros alcoholes de hidrocarburos y otros nucleófilos a base de hidrocarburos en un entorno atmosférico de baja actividad particular. En al menos una realización se añade cantidad adicional de catalizador ácido en la etapa de alquilación. En al menos una realización la alquilación se produce a más de 115°C y menos de 200°C. En al menos una realización la alquilación se produce a una temperatura de hasta 200°C o superior. En al menos una realización la alquilación se logra mediante la alcoxilación y/o la oxialquilación (con oxialquenos) del glicerol, glicerina en bruto, y/o el polirol. En al menos una realización los oxialquenos o alcoholes de hidrocarburos son reactivos de hidrocarburos C4-C50.

En la figura 3 la reacción de reticulación puede producirse de manera continua con o sin un reactivo de reticulación en un entorno atmosférico de baja reactividad particular. En al menos una realización la reticulación se produce a una temperatura de más de 115°C y menos de 200°C. En al menos una realización la reticulación se produce a una temperatura de hasta 200°C o superior. En al menos una realización se añade catalizador ácido adicional para la reacción de reticulación. En al menos una realización la reticulación añade estructuras reticuladas y aumenta el grado de ramificación. En al menos una realización la reticulación aumenta el peso molecular del producto final.

La figura 3 ilustra al menos una realización en la que la composición de la invención se sintetiza mediante, en primer lugar, policondensación de unidades monoméricas adecuadas, en segundo lugar esterificación del polímero, en tercer lugar alquilación del polímero y finalmente reticulación. Después de la policondensación, se forma un coproducto de lactato (tal como lactato de sodio). En al menos una realización la esterificación se produce a una temperatura de al menos 130°C y forma un éster de poliglicerol-lactato. En al menos una realización el éster de poliglicerol-lactato se somete entonces a alquilación con alcoholes grasos a una temperatura de al menos 150°C. En al menos una realización los alquil éteres y ésteres alquílicos de poliglicerol se reticulan a una temperatura de al menos 150°C para formar productos tensioactivos de alto peso molecular más estructurados.

En al menos una realización los productos de polímero de tensioactivo únicos se producen en un procedimiento continuo que comprende policondensación, esterificación, alquilación y reticulación sin ninguna separación. En al menos una realización los productos de polímero de tensioactivo únicos se producen mediante un procedimiento que comprende policondensación, esterificación, alquilación, reticulación y cualquier combinación de los mismos.

- 5 Una ventaja de la invención es que los productos tensioactivos resultantes tienen tanto funcionalidades éster como alquilo. La naturaleza de diferentes polaridades a partir de ambas funcionalidades es una matriz para ajustar la tensioactividad para mejorar las actividades de rendimiento en aplicaciones objetivo. Otra ventaja de esta invención son las estructuras cíclicas. La rigidez de las estructuras cíclicas en la estructura principal del polímero extiende de manera única las dimensiones moleculares y aumenta el volumen hidrodinámico, para presentar una mejor acción en interfase. La naturaleza lipófila de las estructuras cíclicas con respecto al monómero de glicerol equilibra mejor la propiedad tensioactiva en la estructura principal del polímero. Otra ventaja de esta invención es la reticulación que aumenta el peso molecular y el grado de ramificación.

En al menos una realización el producto tensioactivo tiene tanto funcionalidades éster como alquilo.

- 15 Una ventaja de tener funcionalidades éster y alquilo es que proporciona un intervalo deseable de polaridades para interacciones en superficie particulares.

El grado de esterificación puede ser del 0,1% al 99%. El grado de alquilación puede ser del 0,1% al 99%. Además de los productos tensioactivos de la invención, el producto final resultante puede contener residuos de los componentes añadidos, y coproductos tales como ésteres de lactato de hidrocarburo.

- 20 En al menos una realización el producto de reacción se usa como un aditivo de digestión para la fabricación de pasta de madera tal como se describe por ejemplo en la solicitud de patente estadounidense 12/720973. Esto se debe a que los tensioactivos poliméricos a base de glicerol alquilados están estructurados y tienen un buen equilibrio lipófilo e hidrófilo, y por tanto son eficaces tanto en la penetración en masas de fibras a base de madera como en la reducción de la lignina nativa en las fibras a base de madera.

Ejemplos

- 25 Lo anterior puede entenderse mejor mediante referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención:

Se crearon varias muestras de la composición de la invención usando diversas permutaciones del concepto inventivo.

Procedimiento experimental general:

- 30 Se añadieron 100 unidades (o usando diferentes cantidades) de glicerol a un recipiente de reacción seguido por el 3,6% de NaOH activo con respecto a la mezcla de reacción. Se agitó esta mezcla y entonces se calentó gradualmente hasta 240°C en un entorno atmosférico de baja reactividad particular. Se mantuvo esta temperatura durante al menos tres horas para conseguir la composición de poliglicerol deseada, mientras se agitaba en un entorno atmosférico de baja reactividad particular. Se extrajo una muestra de poliglicerol en proceso para el análisis de composición/peso molecular. Entonces se dejó enfriar el recipiente, y se añadió del 4 al 20% de ácido(s) activo(s). Se calentó la muestra gradualmente otra vez hasta 130°C-150°C y se mantuvo durante al menos 35 30 minutos en un entorno atmosférico de baja reactividad particular, para conseguir la esterificación deseada. Entonces se añadió una cantidad del 5 al 40% de alcoholes C10-C16 y se calentó la mezcla hasta 150°C y se mantuvo en un entorno atmosférico de baja reactividad particular durante al menos 30 minutos para conseguir la alquilación deseada. Se agitó la mezcla de reacción resultante a 150°C en un entorno atmosférico de baja reactividad particular durante al menos 30 minutos para conseguir la reticulación para producir el producto final deseado. Se usaron de 3 a 16 horas de tiempo de reacción para la esterificación, alquilación y reticulación. Se disolvió el producto en agua en una concentración deseada y se ajustó el pH según fue necesario. Durante todo el procedimiento se extrajeron muestras en proceso cada de 30 minutos a 2 horas según fue necesario para 45 monitorizar el avance de la reacción en cada etapa y determine la composición según fue necesario.

Ejemplo I

Se realizó siguiendo el procedimiento general. Se usó el 13,50% de ácido sulfúrico. El tiempo de reacción para la esterificación, alquilación y reticulación fue de 3 horas.

Ejemplo II

- 50 Se realizó siguiendo el procedimiento general. Se usó el 15,00% de ácido sulfúrico. El tiempo de reacción para la esterificación, alquilación y reticulación fue de 4 horas.

Ejemplo III

Se realizó siguiendo el procedimiento general. Se usó el 15,00% de ácido sulfúrico. El tiempo de reacción para la

esterificación, alquilación y reticulación fue de 5 horas.

Tabla 1: Resumen de ejemplos de la invención

Ejemplos	PM de poliglicerol*	% de H ₂ SO ₄	% de PTSA***	PM de los productos tensioactivos**
Ejemplo I	8600	13,50%		17.000
Ejemplo II	7800	15,00%		18.000
Ejemplo III	3.800	15,00%		21.000

Nota: *peso molecular promedio en peso determinado mediante el método de SEC con borato acuoso y calibrado con patrones de PEO/PEG; ** peso molecular promedio en peso determinado mediante el método de SEC usando una columna de PLgel Guard Mixed-D y DMSO como fase móvil, y calibrado con patrones de polisacárido; ***ácido p-toluenosulfónico.

EJEMPLOS COMPARATIVOS

Ejemplo comparativo I

Se realizó siguiendo el procedimiento general, excepto porque todos los materiales de partida de la reacción se mezclaron juntos en primer lugar a 100°C y después se calentaron gradualmente hasta 150°C. Se usaron el 2% de ácido sulfúrico y el 2% de PTSA. El tiempo de reacción para la esterificación, alquilación y reticulación fue de 8 horas.

Ejemplo comparativo II

Se realizó siguiendo el procedimiento general, excepto porque todos los materiales de partida de la reacción se mezclaron juntos en primer lugar a 100-110°C y después se calentaron gradualmente hasta 150°C. Se usaron el 1,92% de ácido sulfúrico y el 1,81% de PTSA durante las primeras cuatro horas, seguido por otra adición del 2,75% de sulfúrico durante 12 horas más. El tiempo de reacción para la esterificación, alquilación y reticulación fue de 16 horas.

Tabla 2: Resumen de los ejemplos comparativos

Ejemplos comparativos	PM de poliglicerol*	% de H ₂ SO ₄	% de PTSA***	PM de los productos tensioactivos**
Ejemplo comparativo I	6.100	2,00%	2,00%	7.200
Ejemplo comparativo II	4.000	1,92% + 2,75%	1,81%	4.300

Nota: *peso molecular promedio en peso determinado mediante el método de SEC con borato acuoso y calibrado con patrones de PEO/PEG; **peso molecular promedio en peso determinado mediante el método de SEC usando una columna PLgel Guard Mixed-D y DMSO como fase móvil, y calibrado con patrones de polisacárido; ***ácido p-toluenosulfónico.

Los ejemplos demuestran que una cantidad particular de catalizador ácido en la fórmula de reacción y unas condiciones entorno atmosférico de baja reactividad particulares son únicas para dar como resultado los productos tensioactivos únicos (tabla 1) de manera eficaz, mientras que las condiciones de la técnica anterior son inferiores incluso con un catalizador ácido orgánico adicional y un tiempo de reacción prolongado (tabla 2).

Aunque esta invención puede realizarse de muchas formas diferentes, en el presente documento se describen en detalle realizaciones específicas preferidas de la invención. La presente divulgación es un ejemplo de los principios de la invención y no se pretende que limite la invención a las realizaciones particulares ilustradas.

Además, la invención abarca cualquier posible combinación de algunas o todas de las diversas realizaciones descritas en el presente documento y/o incorporadas en el presente documento. Además, la invención abarca cualquier posible combinación que también excluye específicamente una cualquiera o más de las diversas realizaciones descritas en el presente documento y/o incorporadas en el presente documento.

Se pretende que la divulgación anterior sea ilustrativa y no exhaustiva. Esta descripción le sugerirá muchas variaciones y alternativas a un experto en esta técnica. Las composiciones y métodos dados a conocer en el presente documento pueden comprender, consistir en o consistir esencialmente en los componentes o las etapas indicados. Tal como se usa en el presente documento el término "que comprende" significa "que incluye, pero no se limita a". Tal como se usa en el presente documento el término "que consiste esencialmente en" se refiere a una composición o método que incluye los componentes o las etapas dados a conocer y cualquier otro componente o etapa que no afecta sustancialmente a las características novedosas y básicas de las composiciones o los métodos. Por ejemplo, las composiciones que consisten esencialmente en componentes indicados no contienen componentes

adicionales que afectarán a las propiedades de esas composiciones. Los expertos en la técnica pueden reconocer otros equivalentes a las realizaciones especificadas descritas en el presente documento, equivalentes que también se pretende que queden abarcados por las reivindicaciones.

5 Se entiende que todos los intervalos y parámetros dados a conocer en el presente documento abarcan todos y cada uno de los subintervalos incluidos en los mismos, y todos los números entre los puntos finales. Por ejemplo, debe considerarse que un intervalo mencionado de "1 a 10" incluye todos y cada uno de los subintervalos entre medias (e incluyendo) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más, (por ejemplo de 1 a 6,1), y que terminan con un valor máximo de 10 o menos (por ejemplo de 2,3 a 9,4, de 3 a 8, de 4 a 7), y finalmente cada número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 contenido dentro del intervalo.

10 En el presente documento se supone que todos los valores numéricos están modificados por el término "aproximadamente", tanto si se indica explícitamente como si no. El término "aproximadamente" hace referencia generalmente a un intervalo de números que un experto en la técnica considerará equivalente al valor mencionado (es decir, que tiene la misma función o resultado). En muchos casos, el término "aproximadamente" puede incluir números que están redondeados a la cifra significativa más próxima. El porcentaje en peso, por ciento en peso, % en peso, % p, y similares son sinónimos y se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido entre el peso de la composición y multiplicado por 100.

20 Tal como se usan en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una" y "el/la" incluyen referentes en plural a menos que el contenido indique claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la referencia a una composición que contiene "un compuesto" incluye una mezcla de dos o más compuestos. Tal como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, el término "o" se emplea generalmente en su sentido de que incluye "y/o" a menos que el contenido indique claramente lo contrario.

Esto completa la descripción de las realizaciones preferidas y alternativas de la invención. Los expertos en la técnica pueden reconocer otros equivalentes a la realización específica descrita en el presente documento, equivalentes que se pretende que queden abarcados por las reivindicaciones adjuntas al presente documento.

25

REIVINDICACIONES

1. Método de síntesis de productos tensioactivos a base de glicerol en un procedimiento continuo en un entorno atmosférico de baja reactividad, que comprende las etapas de:
 - 5 a) hacer reaccionar una masa de reacción que comprende al menos monómero de glicerol en presencia de un catalizador de base fuerte a una concentración de más del 2% a una temperatura por encima de 200°C lo cual produce un primer producto que comprende polioles que son tanto ramificados como cíclicos, y un coproducto que comprende ácido láctico, sal láctica y cualquier combinación de los mismos,
 - b) esterificar el primer producto en presencia de un catalizador ácido a una concentración de más del 5% a una temperatura por encima de 115°C para producir un segundo producto, y
 - 10 c) alquilar el segundo producto a una temperatura por encima de 115°C para formar un tercer producto, y
 - d) reticular el tercer producto a una temperatura por encima de 115°C para formar un producto final.
2. Método según la reivindicación 1 en el que al menos el 0,1% de los polioles producidos en la etapa a están: alquilados, esterificados, reticulados y cualquier combinación de los mismos.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 en el que la reacción de esterificación esterifica al menos el 0,1% del coproducto ácido láctico a los polioles producidos, o en el que la reacción de esterificación se logra añadiendo al menos un ácido de hidrocarburo C2-C50 adicional en la etapa b.
4. Método según la reivindicación 1 en el que la alquilación se logra añadiendo al menos un alcohol de hidrocarburo C4-C50 o similar al segundo producto.
- 20 5. Método según la reivindicación 1 en el que el monómero de glicerol es al menos en parte glicerol a partir de glicerina en bruto y la glicerina en bruto comprende además ésteres metílicos, metanol, MONG y sales inorgánicas y agua.
6. Método según la reivindicación 1 en el que el catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido orgánico, ácido de Lewis y cualquier combinación de los mismos, o en el que el catalizador básico se selecciona del grupo que consiste en: NaOH, KOH, CsOH, una base más fuerte que NaOH y cualquier combinación de los mismos.
- 25 7. Método según la reivindicación 1 en el que el entorno atmosférico es una presión atmosférica de menos de 101,325 kPa (760 mmHg), o en el que el entorno atmosférico es un flujo de un gas inerte seleccionado de la lista de N₂, CO₂, He, otros gases inertes y cualquier combinación de los mismos y el flujo es a una velocidad de 0,2 a 15 mol de gas inerte por hora por mol de monómero(s).
- 30 8. Método según la reivindicación 1 en el que los polioles a base de glicerol producidos en la etapa a se seleccionan del grupo que consiste en poligliceroles, derivados de poliglicerol, un polioliol que tiene tanto unidades de monómero de glicerol como unidades de monómero distintas de glicerol y cualquier combinación de los mismos, los polioles tienen al menos dos grupos hidroxilo.
9. Método según la reivindicación 1 en el que al menos una parte de los polioles producidos en la etapa a tienen tanto un grado de ramificación de al menos 0,1 como un grado de ciclación de al menos 0,01, y al menos una parte del producto final tiene tanto un grado de ramificación de 0,1 como un grado de ciclación de al menos 0,01, en el que el grado de ramificación y el grado de ciclación se determinan según el método proporcionado en la descripción.
- 35 10. Método según la reivindicación 1 en el que el coproducto es al menos el 1% en peso.
- 40 11. Método según la reivindicación 1 en el que los polioles a base de glicerol producidos en la etapa a tienen un peso molecular de al menos 166 g/mol, y el producto final producido tiene un peso molecular de al menos 500 g/mol.
12. Método según la reivindicación 1 en el que los polioles a base de glicerol y el producto final tienen una polidispersidad de al menos 1.
- 45 13. Método según la reivindicación 1 en el que el catalizador ácido se añade en porciones en la etapa b, etapa c, etapa d y cualquier combinación de las mismas, o en el que el catalizador ácido es del 8,6% al 20,0%.
14. Método según la reivindicación 1 en el que los productos tensioactivos poliméricos a base de glicerol comprenden al menos un ácido láctico, ácido graso, alcohol graso, un producto de reacción de los mismos y cualquier combinación de los mismos.
- 50 15. Método según la reivindicación 1 en el que los productos tensioactivos a base de glicerol se producen

mediante las etapas a, b, c y d y cualquier combinación de las mismas.

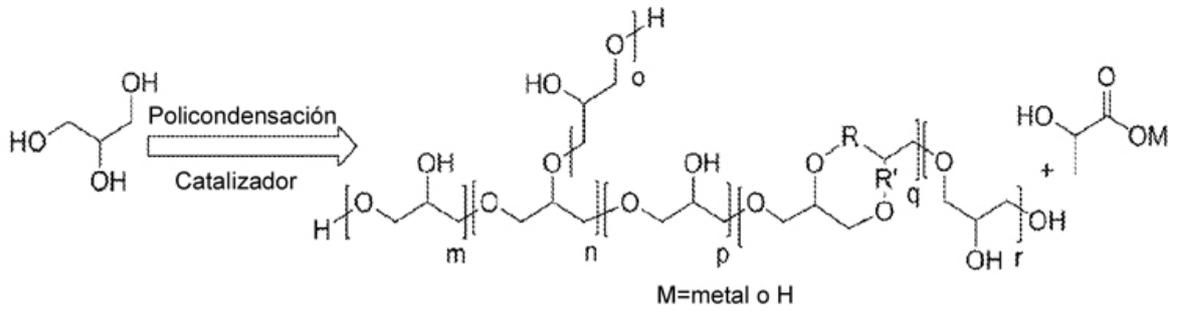


FIG. 1

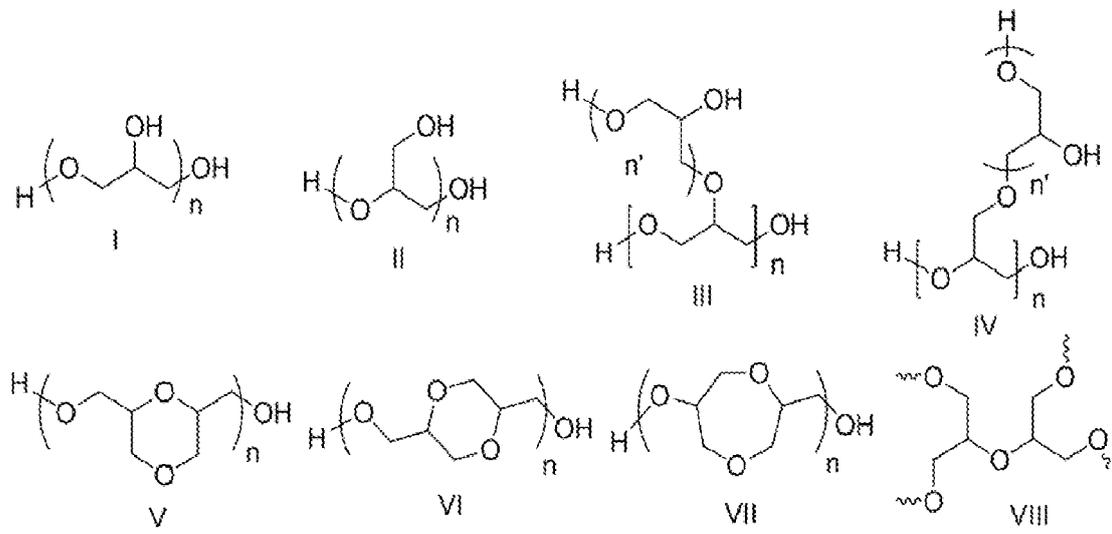


FIG. 2

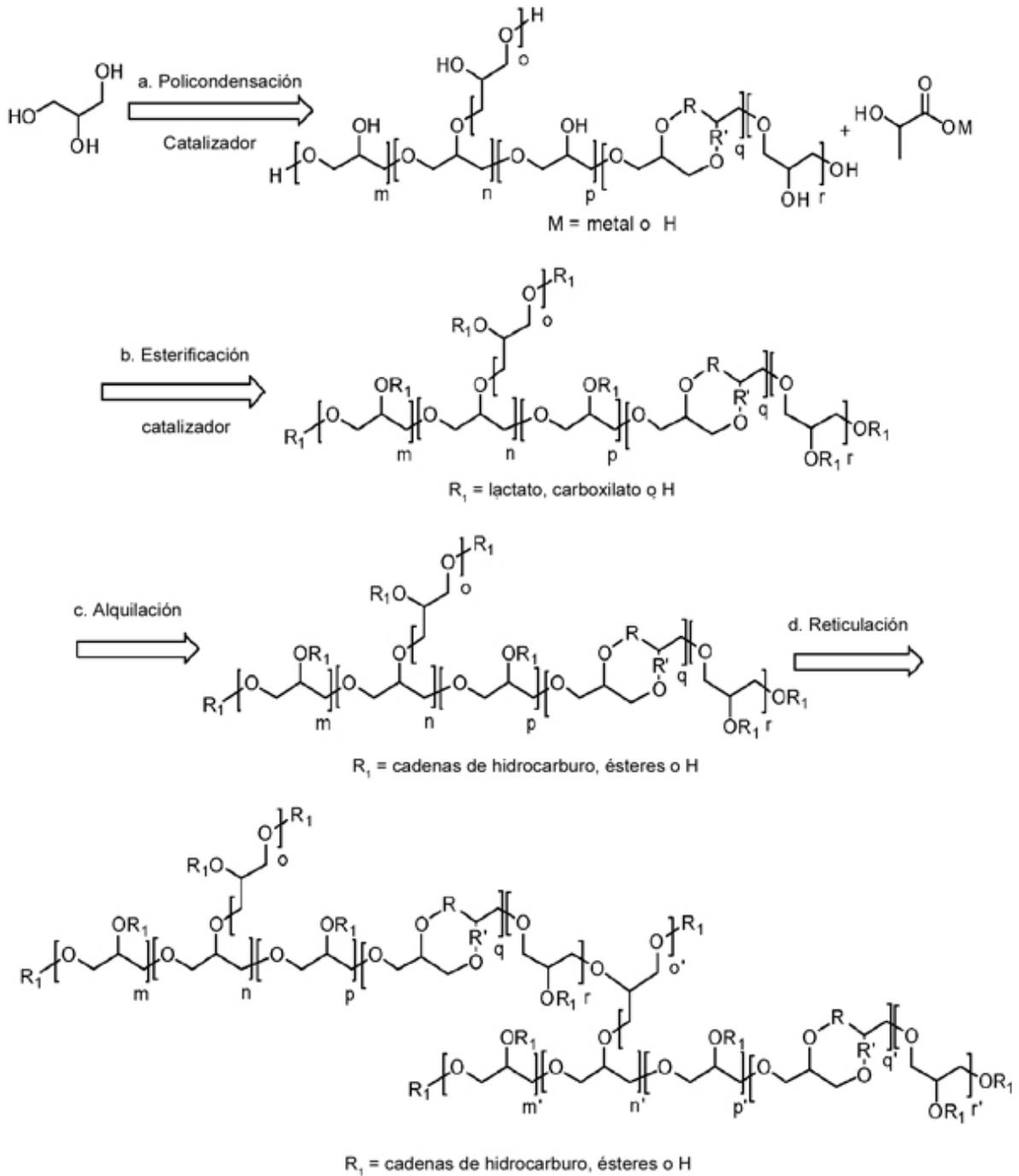


FIG. 3