



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900633626
Data Deposito	30/10/1997
Data Pubblicazione	30/04/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	H		

Titolo

PROCEDIMENTO MIGLIORATO PER LA SINTESI DI ALCHILPOLIGLUCOSIDI

"PROCEDIMENTO MIGLIORATO PER LA SINTESI DI ALCHIL-
POLIGLUCOSIDI"

CONDEA AUGUSTA S.p.A.

MI 97 A 2437

Via Imperatore Federico, 60 - PALERMO -

* * * * *

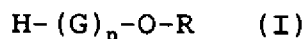
30 OTT. 1997

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento migliorato per la sintesi di alchilpoliglucosidi.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento per la sintesi di alchilpoliglucosidi caratterizzato dall'utilizzo di un acido polialchilarilsolfonico stericamente impedito o di una miscela di acidi polialchilarilsolfonici stericamente impediti come catalizzatore. Detto catalizzatore permette di avere una reazione più selettiva e, di conseguenza, un grezzo di reazione praticamente privo di sottoprodotti indesiderati.

Gli alchilpoliglucosidi sono una classe di sostanze costituite da una catena di anelli di uno zucchero collegati tra loro con legami glucosidici in cui, l'ultimo anello della catena glucosidica è acetalizzato con un alcool. La struttura generale degli alchilpoliglucosidi è rappresentata dalla seguente formula generale (I):



in cui G rappresenta una unità glucosidica, R rappresenta il radicale corrispondente all'alcool utilizzato per formare l'acetale glucosidico ed n rappresenta il grado di polimerizzazione, cioè il numero di unità glucosidiche collegate.

Particolarmente importanti dal punto di vista industriale sono gli alchilpoliglucosidi in cui n è compreso tra 1 e 5 ed R rappresenta il residuo di un alcool alifatico a catena lunga (lineare o ramificata). Gli alchilpoliglucosidi di questo tipo, infatti, sono tensioattivi non ionici che possono trovare impiego nei normali settori d'impiego dei tensioattivi ed, in particolare, nel campo della detergenza. Nel seguito, con la sigla APG, verranno indicati questi particolari oligomeri alchilglucosidici. Il controllo del valore di n può essere effettuato variando il rapporto molare alcool/saccaride nella reazione di preparazione degli APG: aumentando questo rapporto si ottengono, infatti, degli APG aventi un valore medio di n inferiore. In alternativa, è possibile effettuare una separazione della miscela degli APG ottenuti alla fine del ciclo produttivo, operando come descritto in dettaglio nel seguito.

M

Gli APG offrono, rispetto ai tensioattivi tradizionali, due vantaggi importanti: in primo luogo, sono ottenuti da fonti naturali rinnovabili costituite essenzialmente dall'amido e dall'olio estratto dalle noci di cocco; in secondo luogo, gli APG sono biodegradabili al 100%. Di conseguenza, l'interesse industriale verso detti composti è elevato ed in continuo aumento.

La preparazione degli APG è studiata da molti anni e, di conseguenza, sono note diverse vie di sintesi di detti composti che partono da diverse combinazioni dei reagenti.

Una prima possibilità è la sintesi diretta a partire dallo zucchero e dall'alcool (o dalla miscela di alcoli): il prodotto finale si ottiene utilizzando l'alcool in eccesso rispetto allo stechiometrico. In una via di sintesi alternativa, la fonte della parte glucosidica della molecola è costituita da amido ottenuto da cereali. In questo caso, il polisaccaride viene generalmente prima depolimerizzato con alcoli inferiori (metilico, o più comunemente, butilico) in presenza di un acido come catalizzatore; si ottiene, in questo modo, una miscela di APG con un gruppo R a catena corta. Successivamente, detta miscela, viene trattata sotto-

vuoto con l'alcool a catena lunga, in presenza di un acido come catalizzatore, per lo scambio del gruppo alcoolico: questa reazione viene detta di "transacetalazione" ed è favorita dall'allontanamento per evaporazione dell'alcool a catena più corta che si forma e che è più bassobollente dell'alcool a catena lunga; anche in questo caso si opera con un eccesso di alcool a catena lunga rispetto allo stechiometrico.

In entrambi i casi sopra descritti (sintesi di APG diretta o mediante "transacetalazione"), è necessario l'impiego di un catalizzatore acido il cui scopo è quello di favorire le reazioni che coinvolgono il legame glucosidico. Gli acidi impiegati a questo scopo nei processi industriali sono acidi minerali quali, ad esempio, H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , oppure BF_3 o, più comunemente, acidi solfonici o loro sali. La classe degli acidi solfonici impiegati è molto ampia e comprende, ad esempio, gli acidi orto-, meta- e para-toluensolfonico, gli acidi alchilbenzensolfonici, gli acidi alchil-solfonici secondari, le resine solfoniche, gli alchilsolfati, gli alchilbenzensolfonati, gli alchilsolfonati e l'acido solfosuccinico. L'utilizzo di detti acidi è descritto, ad esempio, nei brevetti DE 3,723,826,



DE 3,842,541, DE 3,900,590, US 4,950,743, EP 357,969, US 4,223,129, US 4,393,203, tutti relativi all'utilizzo dell'acido paratoluensolfonico (PTSA), che è stato a lungo il più impiegato; nel brevetto europeo EP 449,866 che è relativo all'utilizzo dell'acido dinonil naftalensolfonico; nel brevetto US 4,713,447 che è relativo all'utilizzo dell'acido dodecil benzensolfonico; nel brevetto DE 4,018,583 e nella domanda di brevetto internazionale WO 91/02742 entrambi relativi all'utilizzo dell'acido solfosuccinico; nel brevetto US 3,219,656 che è relativo all'utilizzo delle resine solfoniche.

A reazione terminata, il catalizzatore acido viene neutralizzato con una base. La base più comunemente utilizzata è l'idrossido di sodio (NaOH) ma, alcuni brevetti, rivendicano l'utilizzo di basi particolari. Ad esempio, nel brevetto US 4,713,447, è descritto l'utilizzo di alcolati di metalli alcalini, alcalino-terrosi od alluminio, oppure, in alternativa, di sali di acidi organici degli stessi metalli.

L'ultimo passaggio del procedimento di sintesi degli APG consiste nella separazione degli APG stessi dall'eccesso di alcool. Detta separazione viene effettuata, in genere, per distillazione

/M

sotto vuoto, preferibilmente su film sottile, a temperature dell'ordine di 150°C-180°C; eventualmente, per facilitare detta separazione, si può operare in presenza di fluidificanti come, ad esempio, glicerina o glicoli, oppure 1,2-dioli a catena lunga (C_{12} - C_{18}), come descritto, ad esempio, nel brevetto US 4,889,925. Un'altra tecnica impiegata per separare gli APG dall'alcool in eccesso, è l'estrazione con solvente quale, ad esempio, acqua, acetone, oppure CO_2 ipercritica. La scelta dell'una o dell'altra tecnica di separazione permette anche di controllare il "taglio" degli APG che si ottengono: infatti, per distillazione, si recupera tutta la miscela degli APG ottenuti caratterizzata, generalmente, da un valore medio di n compreso nell'intervallo 1,2-1,7; mentre, per estrazione con solvente, le frazioni a più basso peso molecolare, costituite sostanzialmente dagli alchilmonoglucosidi, rimangono in soluzione, e nel solido si concentrano le frazioni a più alto peso molecolare, caratterizzate da un valore medio di n superiore ad 1,7, generalmente compreso tra 1,7 e 2,5. Detta tecnica di separazione per estrazione con solvente è descritta, ad esempio, nel brevetto US 3,547,828 e nella domanda di brevetto europea EP 92,355.



Un grave inconveniente, comune a tutti i procedimenti di sintesi degli APG noti nell'arte, è la formazione, come sottoprodotto, di polisaccaridi: infatti, i monosaccaridi più comuni impiegati nella sintesi degli APG sono polialcoli con cinque o sei gruppi alcolici che possono competere con l'alcool alchilico a catena lunga nella formazione del legame glucosidico. Nel caso più comune, cioè lavorando con glucosio o con un suo precursore, questa reazione secondaria porta alla formazione di poliglucosio. Questo effetto è indesiderato in quanto, oltre a sottrarre reagenti alla reazione principale, il poliglucosio che si forma è un prodotto solido la cui presenza nella miscela dei prodotti ottenuti, anche in piccola percentuale, causa l'aumento della viscosità di detta miscela e la precipitazione dei prodotti in forma gelatinosa. Come conseguenza, tutte le operazioni seguenti del procedimento di sintesi degli APG, cioè la separazione del prodotto desiderato, il recupero e l'eventuale riciclo di alchilglucosidi ed alcoli non reagiti, diventano estremamente difficili.

Per superare questo inconveniente, è possibile lavorare con elevati rapporti alcool/glucosio: detta soluzione comporta, però, l'impiego di eleva-

ti volumi di alcool, con conseguenti problemi relativi alla sicurezza ed al sovradimensionamento degli impianti di produzione degli APG.

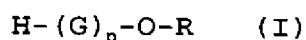
Come possibilità ulteriore di limitare la formazione del poliglucosio è stato proposto il controllo del catalizzatore acido: è stato infatti osservato che il tipo di catalizzatore utilizzato ha influenza sulla composizione del grezzo di reazione. Operando, ad esempio, come descritto nel brevetto europeo EP 132,043, con un rapporto molare alcool/glucosio di 2 a 1, in presenza di H_2SO_4 come catalizzatore, si ottiene una percentuale di poliglucosio superiore al 20% nel prodotto finale dopo separazione dell'alcool in eccesso, mentre, in presenza di acido paratoluensolfonico, detta percentuale è ridotta a circa l'11%. Utilizzando alchilsolfonati alcalini od acidi benzensolfonici come catalizzatori, detta percentuale viene ulteriormente ridotta al 9,2%. Nel brevetto europeo EP 449,866, viene descritta una nuova classe di acidi solfonici ad alta lipofilia i quali, operando con un rapporto molare alcool/glucosio di 5 a 1, permettono di abbassare il contenuto di poliglucosio al 2,2% sempre calcolato sul prodotto finale dopo distillazione dell'alcool in eccesso; detti cata-

MY

lizzatori hanno, però, un costo elevato. Nel brevetto US 5,432,269, utilizzando un catalizzatore binario costituito dall'accoppiamento di una base debole e di un acido organico forte si ottiene, operando con un rapporto alcool/glucosio di 5 a 1, una percentuale di poliglucosio dello 0,7%.

La Richiedente ha ora trovato che una nuova classe di catalizzatori, costituita da un acido polialchilarilsolfonico stericamente impedito o da una miscela di acidi polialchilarilsolfonici stericamente impediti, permette di ridurre la formazione di poliglucosio nel procedimento di sintesi degli APG, anche nel caso in cui si operi con bassi rapporti alcool/glucosio.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un procedimento per la sintesi di alchilpoliglucosidi aventi formula generale (I):



in cui:

- R rappresenta un radicale alchilico lineare o ramificato, saturo od insaturo, avente un numero di atomi di carbonio compreso tra 8 e 20, estremi inclusi;
- G rappresenta un radicale risultante dalla rimozione di una molecola di H_2O da un

MM

monosaccaride, tipicamente un esoso avente formula $C_6H_{12}O_6$ od un pentoso avente formula $C_5H_{10}O_5$;

- n è un numero intero compreso tra 1 e 5, estremi inclusi;

detto procedimento comprendendo la reazione di un alcool con un monosaccaride od un suo equivalente, che può essere un alchilglucoside od un composto capace di generare "in situ" il monosaccaride, caratterizzato dal fatto che, detta reazione viene condotta in presenza di un catalizzatore costituito da un acido polialchilarilsolfonico stericamente impedito o da una miscela di acidi polialchilarilsolfonici stericamente impediti.

Acidi polialchilarilsolfonici utili allo scopo della presente invenzione sono quelli aventi almeno un gruppo alchilico, lineare o ramificato, con un numero di atomi di carbonio ≥ 10 , in posizione orto rispetto al gruppo solfonico (SO_3H).

Detti acidi polialchilarilsolfonici si ottengono per solfonazione, tramite SO_3 gassosa in un reattore a film, degli alchilati pesanti, lineari o ramificati, presenti nel residuo di distillazione proveniente dalla sintesi dei monoalchilbenzeni lineari condotta a partire da olefine e/o cloro-

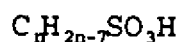
11/1

paraffine in presenza di un eccesso di benzene ed in presenza di un catalizzatore di Friedel-Crafts: detta sintesi è descritta, ad esempio, nel brevetto US 5,574,198.

Esempi preferiti di acidi polialchilarilsolfonici, che possono essere utilizzati da soli od in miscela tra loro, nel procedimento oggetto della presente invenzione, sono quelli ottenuti per solfonazione dell'ALCHISOR HD[®] della Condea Augusta S.p.A., che costituisce il residuo di distillazione proveniente dalla sintesi dell'alchilbenzene lineare a partire da benzene ed olefine dove, dette olefine, sono ottenute per deidrogenazione di n-paraffine. Detto residuo contiene:

- polialchilbenzeni ($\geq 80\%$ molare) aventi formula generale C_nH_{2n-6} in cui n rappresenta un numero intero compreso tra 16 e 45, estremi inclusi;
- dialchilbenzeni ($\geq 60\%$ molare) aventi formula generale C_nH_{2n-6} in cui n rappresenta un numero intero compreso tra 20 e 33, estremi inclusi.

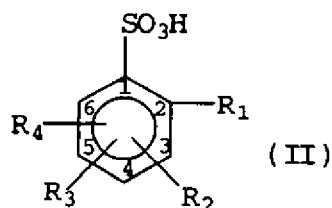
Gli acidi polialchilarilsolfonici sopra descritti possono essere definiti dalla seguente formula molecolare:



in cui n rappresenta un numero intero compreso tra

16 e 45, estremi inclusi.

Oppure, detti acidi polialchilarilsolfonici, possono essere definiti dalla seguente formula generale (II):



in cui:

- R_1 rappresenta un gruppo alchilico $C_{10}-C_{15}$ lineare o ramificato, saturo od insaturo;
- R_2 rappresenta gruppo alchilico C_1-C_{15} lineare o ramificato, saturo od insaturo, in posizione orto (posizione 3 dell'anello benzenico) o meta (posizione 4 o 6 dell'anello benzenico) o para (posizione 5 dell'anello benzenico) rispetto al sostituyente R_1 ;
- R_3 ed R_4 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure un gruppo alchilico lineare o ramificato, saturo od insaturo, avente un numero di atomi di carbonio tale che la somma degli atomi di carbonio dei sostituenti R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 , sia uguale ad $(n-6)$ in cui n rappresenta un numero intero compreso tra 16 e 45, estremi inclusi.

M

Preferibilmente, allo scopo della presente invenzione, viene utilizzata una miscela di acidi dialchilbenzensolfonici, ottenuta dalla solfonazione dell'ALCHISOR HD[®] che sarà di seguito indicata come DABS.

Nel procedimento oggetto della presente invenzione, la reazione tra un monosaccaride od un suo equivalente ed un alcool, viene condotta ad una temperatura compresa tra 110°C e 130°C sotto vuoto, con allontanamento continuo dell'acqua che si forma.

Monosaccaridi che possono essere convenientemente utilizzati nel procedimento oggetto della presente invenzione sono, ad esempio, glucosio, mannosio, galattosio, arabinosio, xilosio, ribosio, e simili. Tra questi, preferito, è il glucosio per il suo basso costo e l'ampia disponibilità.

Alla suddetta definizione di composto equivalente del monosaccaride, corrispondono sia gli alchilglucosidi di alcoli inferiori quali, ad esempio, i butilglucosidi; sia gli zuccheri superiori od i saccaridi che, nelle condizioni di reazione, possono essere idrolizzati a monosaccaridi quali, ad esempio, l'amido, il maltosio, il saccarosio, il lattosio, ecc. Tra i precursori

preferiti del monosaccaride citiamo, ad esempio, i butilpoliglucosidi ottenuti dalla alcolisi dello amido od il "corn syrup".

Alcoli che possono essere convenientemente utilizzati nel procedimento oggetto della presente invenzione sono gli alcoli monoidrici primari o secondari, lineari o ramificati, saturi od insaturi, contenenti da 8 a 20 atomi di carbonio, e loro miscele.

Esempi dei suddetti alcoli sono: l'ottanolo, il decanolo, l'alcool laurilico, l'alcool miristilico, l'alcool oleilico, e gli alcoli derivanti da ossintesi aventi un rapporto lineare/ramificato pari a 45/55 quali, ad esempio, i LIAL 111[®], LIAL 123[®], LIAL 145[®], o loro miscele quale, ad esempio, il LIAL 125[®] (tutti commercializzati dalla Condea Augusta S.p.A.), oppure frazioni di alcoli lineari ottenuti per cristallizzazione frazionata dei suddetti LIAL quali, ad esempio, ALCHEM 111[®], ALCHEM 123[®], ALCHEM 145[®], o loro miscele. E' da notare che i catalizzatori utilizzati nel procedimento oggetto della presente invenzione rendono industrialmente conveniente l'utilizzo delle suddette miscele che contengono alcoli totalmente ramificati quali, ad esempio, ISALCHEM 123[®],

/ / / / /

ISALCHEM 145[®], o loro miscele (tutti commercializzati dalla Condea Augusta S.p.A.).

Nel procedimento oggetto della presente invenzione l'alcool viene utilizzato in quantità superiore rispetto allo stechiometrico e, precisamente, con un rapporto molare tra l'alcool ed il monosaccaride compreso tra 1 e 7, preferibilmente tra 1,5 e 3,3. L'alcool svolge anche la funzione di solvente di reazione.

Il catalizzatore può essere impiegato in quantità compresa tra 0,001 e 0,1 moli per mole di monosaccaride (o di un suo equivalente) e, preferibilmente, in quantità compresa tra 0,001 e 0,01 moli per mole di monosaccaride.

La reazione tra il monosaccaride od un suo equivalente e l'alcool sopra descritta, può essere condotta in discontinuo (batch) oppure in continuo.

Al termine della reazione gli APG possono essere separati da grezzo mediante distillazione o per trattamento con un solvente in cui gli APG siano quasi totalmente insolubili.

La distillazione viene condotta secondo metodi noti nell'arte (ad esempio, distillazione sotto vuoto).

Nel caso del trattamento con solvente quale, ad

NMF

esempio, acetone, si ottengono due frazioni: una frazione insolubile costituita essenzialmente da APG aventi un grado di oligomerizzazione medio $> 1,7$, ed una frazione solubile che resta nel solvente ed è costituita essenzialmente da APG aventi un grado di oligomerizzazione medio compreso, generalmente, tra 1 ed 1,2, dall'alcool in eccesso e da, praticamente, tutto il catalizzatore. La separazione del precipitato può avvenire operando secondo metodi noti nell'arte come, ad esempio, per decantazione o per centrifugazione.

I vantaggi dell'utilizzo dei catalizzatori della presente invenzione, sono particolarmente evidenti in questa fase. Infatti, utilizzando i catalizzatori dell'arte nota, dopo precipitazione della miscela di reazione con solvente si ottiene, sempre, un precipitato di APG gelatinoso, ad elevato contenuto di polisaccaridi. Di conseguenza, tutti i passaggi di separazione e purificazione del precipitato risultano lunghi e difficili. Ad esempio, utilizzando acido paratoluensolfonico quale catalizzatore, si ottiene un prodotto gelatinoso il cui lavaggio per filtrazione su setto poroso richiede tempi intorno alle 10 ore ed, inoltre,



data la natura gelatinosa del prodotto, i lavaggi non sono mai completi e parte dell'alcool e del catalizzatore rimangono inglobati nel prodotto. Al contrario, con i catalizzatori utilizzati nella presente invenzione, il contenuto di polisaccaride viene quasi completamente eliminato e, per aggiunta del solvente, si ottiene un precipitato di APG il cui lavaggio per filtrazione su setto poroso richiede solo un'ora ed in cui gli altri componenti del grezzo di reazione non rimangono inglobati nel prodotto finale, se non in tracce. Questa caratteristica rappresenta un altro importante vantaggio del procedimento oggetto della presente invenzione: infatti, il liquido di lavaggio può essere riunito alla fase liquida ottenuta nella precedente operazione di separazione degli APG dal grezzo di reazione; detta fase liquida, che contiene l'alcool in eccesso, gli alchilmonosaccaridi e, praticamente, tutto il catalizzatore, può essere riciclata alla reazione dopo evaporazione del solvente. Non è necessaria, operando in questo modo, la neutralizzazione con basi del catalizzatore acido che deve essere fatta in molti dei procedimenti noti nell'arte. La perdita di catalizzatore, dovuta all'inglobamento dello stesso negli APG, è

11/1

estremamente contenuta: lavorando in continuo, in condizioni ottimali di precipitazione e col processo a regime, si hanno perdite di catalizzatore dell'ordine di 0,5 g - 1 g per 1 kg di prodotto finito.

I vantaggi sopra illustrati diventano particolarmente evidenti nel caso in cui si operi con bassi rapporti alcool/monosaccaride; l'operare in queste condizioni è, ovviamente, desiderabile perchè permette di ridurre i volumi di alcool necessari alla reazione ottenendo, in questo modo, vantaggi in termini economici, di sicurezza della lavorazione (gli alcoli sono infatti infiammabili) e di dimensioni complessive dei reattori utilizzati. Inoltre, come già sopra descritto, un elevato rapporto alcool/monosaccaride porta alla sintesi di APG aventi un basso valore medio di n , limitando quindi il campo di prodotti ad una frazione di quelli possibili.

Anche nel caso in cui si effettui la distillazione, l'utilizzo dei catalizzatori della presente invenzione rispetto a quelli dell'arte nota, permette di ottenere APG in cui il contenuto in polisaccaride viene quasi completamente eliminato.

Allo scopo di meglio comprendere la presente

invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

ESEMPIO 1

800 g di LIAL 123[®] (4,12 moli; LIAL 123[®] è una miscela di oxo-alcoli lineari e ramificati C₁₂-C₁₃ avente un peso molecolare medio pari a 194) e 408 g di glucosio monoidrato (2,06 moli) vengono caricati in un pallone da 2 litri dotato di agitatore, termometro e distillatore in testa; il rapporto molare alcool/glucosio è 2.

La massa di reazione viene scaldata a 115°C e, successivamente, dopo aver allontanato l'acqua di reazione, si introducono 3,6 g (0,0078 moli) di DABS; il rapporto molare catalizzatore/glucosio è 0,0038.

Il pallone di reazione è collegato ad una pompa da vuoto che mantiene la pressione interna del sistema a circa 25 mm/Hg. Si prosegue la reazione, a temperatura costante (115°C) e sottovuoto, fino a conversione completa del glucosio (circa 6 ore), l'acqua di reazione che si forma viene convogliata in una trappola mantenuta a circa -80°C.

Il prodotto finale che si ottiene è una massa

viscosa chiara avente un contenuto di poliglucosio, determinato tramite cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC), pari al 7%.

ESEMPIO 2

La reazione viene condotta operando come descritto nell'Esempio 1, utilizzando però come catalizzatore 6,9 g (0,015 moli) di DABS; il rapporto molare catalizzatore/glucosio è 0,0073. Il tempo di reazione, determinato dalla completa conversione del glucosio, è di circa 5 ore.

Il prodotto finale che si ottiene è una massa viscosa chiara avente un contenuto di poliglucosio, determinato tramite cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC), pari al 6%.

ESEMPIO 3

800 g di ALCHEM 123[®] (4,12 moli; ALCHEM 123[®] è una miscela di oxo-alcoli lineari C₁₂-C₁₃ avente un peso molecolare medio pari a 194) e 408 g di glucosio monoidrato (2,06 moli) vengono caricati in un pallone da 2 litri dotato di agitatore, termometro e distillatore in testa; il rapporto molare alcool/glucosio è 2.

La massa di reazione viene scaldata a 115°C e, successivamente, dopo aver allontanato l'acqua di reazione, si introducono 6,9 g (0,015 moli) di

M

DABS; il rapporto molare catalizzatore/glucosio è 0,0073.

Il pallone di reazione è collegato ad una pompa da vuoto che mantiene la pressione interna del sistema a circa 25 mm/Hg. Si prosegue la reazione, a temperatura costante (115°C) e sottovuoto, fino a conversione completa del glucosio (circa 5 ore), l'acqua di reazione che si forma viene convogliata in una trappola mantenuta a circa -80°C.

Il prodotto finale che si ottiene è una massa chiara e semisolida a temperatura ambiente, avente un contenuto di poliglucosio, determinato tramite cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC), pari al 5%.

ESEMPIO 4 (comparativo)

La reazione viene condotta operando come descritto nell'Esempio 1, utilizzando però come catalizzatore 1,48 g di acido para-toluensolfonico monoidrato (0,0078 moli); il rapporto molare catalizzatore/glucosio è 0,0038. Il tempo di reazione, determinato dalla completa conversione del glucosio, è di circa 4 ore.

Il prodotto finale che si ottiene è una massa viscosa color ambra avente un contenuto di poliglucosio, determinato tramite cromatografia liquida

ad alta pressione (HPLC), pari al 15%.

ESEMPIO 5 (comparativo)

La reazione viene condotta operando come descritto nell'Esempio 2, utilizzando però come catalizzatore 2,85 g di acido para-toluensolfonico monoidrato (0,015 moli); il rapporto molare catalizzatore/glucosio è 0,0073. Il tempo di reazione, determinato dalla completa conversione del glucosio, è di circa 3 ore.

Il prodotto finale che si ottiene è una massa viscosa color ambra avente un contenuto di poliglucosio, determinato tramite cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC), pari al 25%.

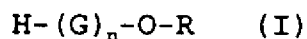
ESEMPIO 6 (comparativo)

La reazione viene condotta operando come descritto nell'Esempio 3, utilizzando però come catalizzatore 1,48 g di acido para-toluensolfonico monoidrato (0,0078 moli); il rapporto molare catalizzatore/glucosio è 0,0073. Il tempo di reazione, determinato dalla completa conversione del glucosio, è di circa 3 ore.

Il prodotto finale che si ottiene è una massa gelatinosa chiara avente un contenuto di poliglucosio, determinato tramite cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC), pari al 10%.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la sintesi di alchilpoliglucosidi aventi formula generale (I):



in cui:

- R rappresenta un radicale alchilico lineare o ramificato, saturo od insaturo, avente un numero di atomi di carbonio compreso tra 8 e 20, estremi inclusi;
- G rappresenta un radicale risultante dalla rimozione di una molecola di H_2O da un monosaccaride, tipicamente un esoso avente formula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, od un pentoso avente formula $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$;
- n è un numero intero compreso tra 1 e 5, estremi inclusi;

detto procedimento comprendendo la reazione di un alcool con un monosaccaride od un suo equivalente, che può essere un alchilglucoside od un composto capace di generare "in situ" il monosaccaride, caratterizzato dal fatto che, detta reazione viene condotta in presenza di un catalizzatore costituito da un acido polialchilarilsolfonico stericamente impedito o da una miscela di acidi polialchilarilsolfonici

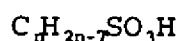
stericamente impediti.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui gli acidi polialchilarilsolfonici sono scelti tra quelli aventi almeno un gruppo alchilico, lineare o ramificato, con un numero di atomi di carbonio ≥ 10 , in posizione orto rispetto al gruppo solfonico (SO_3H).
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui gli acidi polialchilarilsolfonici sono scelti tra quelli ottenuti per solfonazione, tramite SO_3 gassosa in un reattore a film, degli alchilati pesanti, lineari o ramificati, presenti nel residuo di distillazione proveniente dalla sintesi dei monoalchilbenzeni lineari condotta a partire da olefine e/o benzene ed in presenza di un catalizzatore di Friedel-Crafts.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 2 o 3, in cui gli acidi polialchilarilsolfonici, che possono essere utilizzati da soli od in miscela tra loro, sono scelti tra quelli ottenuti per solfonazione del residuo di distillazione proveniente dalla sintesi dell'alchilbenzene lineare a partire da benzene ed olefine dove, dette olefine, sono ottenute per idrogenazione

di n-paraffine e detto residuo contiene:

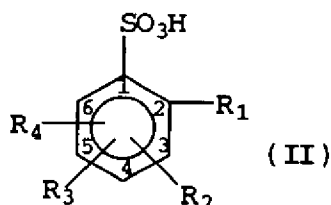
- polialchilbenzeni ($\geq 80\%$ molare) aventi formula generale C_nH_{2n-6} in cui n rappresenta un numero intero compreso tra 16 e 45, estremi inclusi;
- dialchilbenzeni ($\geq 60\%$ molare) aventi formula generale C_nH_{2n-6} in cui n rappresenta un numero intero compreso tra 20 e 33, estremi inclusi.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, 3 o 4, in cui gli acidi polialchilarilsolfonici sono definiti dalla seguente formula molecolare:



in cui n rappresenta un numero intero compreso tra 16 e 45, estremi inclusi.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 2, 3 o 4, in cui gli acidi polialchilarilsolfonici, sono definiti dalla seguente formula generale (II):



in cui:

- 
- R_1 rappresenta un gruppo alchilico $C_{10}-C_{15}$ lineare o ramificato, saturo od insaturo;
 - R_2 rappresenta gruppo alchilico C_1-C_{15} lineare o ramificato, saturo od insaturo, in posizione orto (posizione 3 dell'anello benzenico) o meta (posizione 4 o 6 dello anello benzenico) o para (posizione 5 dello anello benzenico) rispetto al sostituyente R_1 ;
 - R_3 ed R_4 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure un gruppo alchilico lineare o ramificato, saturo od insaturo, avente un numero di atomi di carbonio tale che la somma degli atomi di carbonio dei sostituenti R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 , sia uguale ad $(n-6)$ in cui n rappresenta un numero intero compreso tra 16 e 45, estremi inclusi.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il catalizzatore è costituito da una miscela di acidi dialchilbenzensolfonici, ottenuta come descritto nella rivendicazione 4.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la reazione tra un monosaccaride od un suo equivalente ed un alcool, viene condotta ad una



temperatura compresa tra 110°C e 130°C sotto vuoto, con allontanamento continuo dell'acqua che si forma.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i monosaccaridi sono scelti tra glucosio, mannosio, galattosio, arabinosio, xilosio, ribosio, e simili.
10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il monosaccaride è il glucosio.
11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il composto equivalente del monosaccaride, è scelto tra gli alchilglucosidi di alcoli inferiori quali i butilglucosidi e gli zuccheri superiori od i saccaridi che, nelle condizioni di reazione, possono essere idrolizzati a monosaccaridi quali l'amido, il maltosio, il saccarosio, il lattosio.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui gli alcoli sono scelti tra gli alcoli monoidrici primari o secondari, lineari o ramificati, saturi od insaturi, contenenti da 8 a 20 atomi di carbonio, e loro miscele.
13. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare tra l'alcool ed il monosaccaride è compreso tra 1 e 7.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui il rapporto molare tra l'alcool ed il monosaccaride è compreso tra 1,5 e 3,3.
15. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il catalizzatore viene impiegato in quantità compresa tra 0,001 e 0,1 moli per mole di monosaccaride o di un suo equivalente.
16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui il catalizzatore viene impiegato in quantità compresa tra 0,001 e 0,01 moli per mole di monosaccaride o di un suo equivalente.
17. Miscele di alchilpoliglucosidi ottenute tramite il procedimento di cui alla rivendicazione 1.

Milano, 30 OTT. 1997

il mandatario
Dr. Marco GENNARI

