

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 667**

51 Int. Cl.:

C08L 91/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2020** **PCT/EP2020/077786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2021** **WO21073911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2020** **E 20781378 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2024** **EP 4045597**

54 Título: **Productos oxidados de cera de salvado de arroz con bajo índice de acidez**

30 Prioridad:

15.10.2019 EP 19203445

15.10.2019 EP 19203444

16.10.2019 EP 19203634

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.09.2024

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)

Rothausstrasse 61

4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

KRATZER, PHILIPP y

BROEHMER, MANUEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 978 667 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

Productos oxidados de cera de salvado de arroz con bajo índice de acidez

La invención se refiere a productos oxidados de cera de salvado de arroz con bajo índice de acidez, a un procedimiento para producir estos productos de oxidación de la cera de salvado de arroz y a su uso con fines agrícolas o forestales, como aditivo en el procesamiento de plásticos, en productos de cuidado, en tintas de impresión y/o en barnices. El tema también incluye productos oxidados de cera de salvado de arroz saponificados, producidos por saponificación de los productos oxidados de cera de salvado de arroz según la invención.

La oxidación de ceras naturales fósiles y no fósiles con ácido cromosulfúrico se conoce desde principios del siglo XX y desde 1927 se lleva a cabo técnicamente con ceras montañas fósiles en el "procedimiento de Gersthofen" que todavía se utiliza en la actualidad. Además de la cera montana fósil, por medio de estos procedimientos a base de ácido crómico también pueden oxidarse ceras naturales renovables, como, por ejemplo, cera de carnauba y cera de candelilla. En el documento DE-A 10231886 de 2004 se describe un procedimiento de oxidación de cera de carnauba con ácido crómico. Sin embargo, las ceras de carnauba naturales (gris grasa, tipo 4; amarillo medio, amarillo prima y flor, tipos 3 a 1) y la cera montana bruta (negra) son de color claramente oscuro. La oxidación con ácido cromosulfúrico da lugar a productos de cera más claros. No obstante, el blanqueo con ácido crómico de estas ceras naturales conduce generalmente a índices de acidez elevados, normalmente en el intervalo de 130 a 160 mg de KOH/g, dependiendo de la cantidad de ácido crómico utilizado.

En la oxidación con ácido crómico se produce esencialmente una ruptura de los ésteres céreos, así como una oxidación *in situ* de los alcoholes céreos resultantes a ácidos céreos. La magnitud del índice de acidez es una medida del contenido de ácidos céreos libres. Las conversiones típicas de tales oxidaciones están en el intervalo del 50-90 % con respecto a los grupos éster. Además del aclaramiento deseado, las ceras naturales blanqueadas de esta manera tienen un índice de saponificación y un índice de acidez mayores que las ceras sin blanquear, lo que en algunas aplicaciones no es deseable. El índice de acidez de los productos oxidados de cera puede reducirse, por ejemplo, por esterificación con alcoholes de los ácidos contenidos en la cera y/o el producto oxidado de cera.

Esta esterificación se realiza frecuentemente con alcoholes polivalentes como, por ejemplo, etilenglicol, butilenglicol o glicerol. Sin embargo, esto implica una etapa adicional, lo que resulta desventajoso por razones de economía del proceso.

Una cera natural económicamente interesante es la cera de salvado de arroz, que se obtiene en grandes cantidades como subproducto durante el procesamiento del arroz con cáscara (*Oryza sativa*). Después de que durante la trilla de las plantas de arroz maduras se hayan eliminado las lemas adheridas a los granos y se hayan separado otros componentes de la cáscara junto con otras impurezas en el molino de arroz, los granos de arroz todavía contienen el germen y están rodeados del pericarpio. En una etapa posterior del procesamiento se eliminan los gérmenes y el pericarpio mediante pulido, con lo que, además del arroz pulido, se obtiene el salvado de arroz. El salvado de arroz contiene una fracción lipídica, consistente principalmente en aceites grasos y un porcentaje menor de componentes cerosos. Los componentes cerosos se encuentran en el aceite obtenido del salvado por prensado o extracción con disolventes, del que pueden aislarse debido a su baja solubilidad a bajas temperaturas, por ejemplo, por congelación. Según la publicación *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2005, vol. 64, 866-882, la disponibilidad potencial calculada de cera de salvado de arroz sería de aproximadamente 300.000 toneladas al año si se utilizara toda la producción mundial de arroz para obtener también, además del aceite de arroz, cera de salvado de arroz

Según la publicación *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5.^a ed. 1996, vol. A28, p. 117, la cera de salvado de arroz pertenece a un grupo de ceras que hasta ahora solo tenían importancia local o se les atribuía un interés meramente académico. Se ha descrito el uso de cera de salvado de arroz en cosmética (documento EP-A 1343454; Bräutigam, *Lexikon der kosmetischen Rohstoffe*, Norderstedt 2010, p. 77), como coadyuvantes de procesamiento en plásticos (documentos JP-A H10-007862 (1998), JP-A S60-011553 (1985) y JP-A S49-090739 (1974)), así como en tintas de impresión y tóneres electrofotográficos (documento JP-A 2010-020304; 2010).

La composición química de la cera de salvado de arroz aparentemente no se ha aclarado por completo, a pesar de numerosos estudios analíticos con resultados incoherentes. Lo que sí es seguro es la composición del cuerpo de la cera a base de ésteres céreos.

Los ésteres de la cera de salvado de arroz consisten principalmente en monoésteres de ácidos monocarboxílicos saturados y no ramificados de cadena larga con monoalcoholes alifáticos no ramificados de cadena larga (en lo sucesivo también denominados "ésteres auténticos"). En la fracción ácida de los ésteres de la cera de salvado de arroz predominan los ácidos behénico y lignocérico, con longitudes de cadena de C22 y C24, y en la fracción alcohólica de los ésteres de la cera de salvado de arroz, las longitudes de cadena de C26, C28, C30, C32 y C34. Además, la cera puede contener ácidos grasos libres y otros componentes como escualeno, fosfolípidos y ésteres esterilicos.

El contenido de ésteres céreos en la cera de salvado de arroz refinada y desaceitada suele ser superior al 96 % en peso. En la cera de salvado de arroz no desaceitada, el contenido de ésteres céreos puede ser de solo el 50 % en peso, dependiendo del contenido de aceite de salvado de arroz. Otros componentes variables de la cera de salvado de arroz que se consideran "componentes menores" son las "sustancias oscuras" no especificadas, escualeno y la

denominada "fracción de goma". Estos componentes generalmente dan lugar a una calidad del producto fluctuante en color y aplicabilidad y difícil de reproducir.

5 La técnica habitual para aclarar las ceras de salvado de arroz, de color marrón, es el blanqueo clásico con peróxido de hidrógeno. Las ceras de salvado de arroz blanqueadas con peróxido de hidrógeno son amarillentas y equivalen en gran medida a las ceras originales en cuanto a su contenido de ésteres y su índice de acidez. Estos tipos se comercializan principalmente como ceras de salvado de arroz desaceitadas y refinadas, pero también muestran fluctuaciones en la calidad del producto debido a los componentes menores que quedan en el producto.

10 Los documentos CN-A 108048222, CN-A 108129302 y CN-A 108191602 de 2018 describen productos oxidados de cera de salvado de arroz, que se producen a partir de cera de salvado de arroz desaceitada por oxidación con dicromato de sodio, se esterifican con un alcohol polihídrico (documentos CN-A 108129302 y CN-A 108191602) y luego se saponifican (documento CN-A 108191602). Sin embargo, no se menciona ninguna característica de los productos. Debido a la esterificación puede suponerse que los índices de acidez deben ser elevados.

15 El documento EP-A 2909273 de 2015 da a conocer productos de oxidación de cera de salvado de arroz, producidos por oxidación con ácido crómico en presencia de promotores de oxidación como ácidos alquilsulfónicos fluorados, tricloruro de aluminio o ácido clorhídrico, o con agitación especialmente intensa. Con ello se pretende obtener índices de acidez elevados. En el documento EP-A 2909274 se describen productos oxidados de cera de salvado de arroz, que se saponifican antes de la oxidación. Aquí también se obtienen índices de acidez elevados.

20 En el documento JP-B S36-005526 (1961) se describe la producción de pastas de pulido con disolventes que contienen una cera modificada químicamente a base de cera de salvado de arroz. La modificación se lleva a cabo por oxidación de la cera de salvado de arroz bruta con ácido crómico o sales de dicromato. En este caso se obtienen índices de acidez de 40-45 mg de KOH/g.

Existe la necesidad de un procedimiento que proporcione específicamente productos oxidados de cera de salvado de arroz con índices de acidez aún menores, por debajo de 40 mg de KOH/g.

25 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que, mediante una elección adecuada de los parámetros del procedimiento en la oxidación de la cera de salvado de arroz, pueden obtenerse específicamente índices de acidez, medidos según la norma DIN ISO 2114 (de 2002), inferiores a 40 mg de KOH/g, a menudo inferiores a 38 mg de KOH/g, a menudo inferiores a 30 mg de KOH/g, si la fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono en la cera de salvado de arroz es inferior al 5 % en peso.

30 Por tanto, un objeto de la invención es un procedimiento para producir productos oxidados de cera de salvado de arroz (O) con un índice de acidez inferior a 40 mg KOH/g, que comprende las etapas de:

i) proporcionar una cera de salvado de arroz (R) que contiene menos del 5 % en peso, con respecto al peso total de la cera de salvado de arroz (R), de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono;

35 ii) proporcionar una mezcla (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico;

iii) llevar a cabo la oxidación de la cera de salvado de arroz (R) haciendo reaccionar la cera de salvado de arroz (R) con la mezcla (M) con agitación y a una temperatura de 80 a 150 °C para obtener un producto oxidado de cera de salvado de arroz (O);

40 iv) finalizar la reacción y dejar reposar la mezcla de reacción obtenida en la etapa iii) hasta que la fase orgánica se separe de la fase acuosa;

v) recuperar la fase orgánica;

vi) eliminar opcionalmente los residuos que contienen compuestos de cromo de la fase orgánica para obtener el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) en forma purificada,

45 vii) repetir opcionalmente la secuencia de las etapas ii) a vi), en donde en lugar de la cera de salvado de arroz (R) se utiliza el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), en su caso en forma purificada,

en donde la oxidación en la etapa iii) tiene lugar durante un período de 1 a 8 horas.

50 La cera de salvado de arroz (R) proporcionada en la etapa i) puede ser cualquier cera de salvado de arroz, siempre que contenga una fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono inferior al 5 % en peso, preferiblemente inferior al 2 % en peso, de manera particularmente preferible del 0,1 al 2 % en peso, con respecto al peso total de la cera de salvado de arroz (R). Si la fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos (C8-20) es precisamente del 5 % en peso o superior, en la etapa iv) no se produce ninguna separación de fases o es muy lenta cuando se alcanza un índice de acidez inferior a 40 mg de KOH/g. Esto hace que sea técnicamente difícil aislar el

producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) con un índice de acidez inferior a 40 mg de KOH/g.

La fracción deseada de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono puede estar contenida ya en la cera de salvado de arroz en estado bruto, pero también puede ajustarse mediante un tratamiento previo de la cera de salvado de arroz. Preferiblemente, la fracción está contenida ya en la cera de salvado de arroz (R) en estado bruto. En este caso, se prefiere no tratar previamente la cera de salvado de arroz (R).

Si, por el contrario, la fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono es del 5 % en peso o superior, la cera de salvado de arroz (R) debe tratarse previamente antes de proporcionarla en la etapa i). En este caso, es ventajoso que el pretratamiento no incluya la saponificación de los ésteres contenidos en la cera de salvado de arroz (R).

En cambio, se prefiere la extracción de los ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono con uno o más disolventes orgánicos, en donde la extracción se lleva a cabo hasta alcanzar la fracción deseada de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono, inferior al 5 % en peso. Son adecuados todos los disolventes orgánicos que puedan disolver aceites y grasas, por ejemplo, acetato de etilo o acetona, preferiblemente acetato de etilo.

Los ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono son preferiblemente diglicéridos y triglicéridos de ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono, en particular aceites que están contenidos de forma natural en el salvado de arroz, sobre todo aceite de salvado de arroz. Por consiguiente, la extracción con un disolvente orgánico puede ser un desaceitado. En este caso la fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polivalentes y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono, inferior al 5 % en peso, también puede designarse como el contenido de aceite de la cera de salvado de arroz.

Preferiblemente, la cera de salvado de arroz (R) en estado bruto, independientemente de la fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono, no se trata previamente por saponificación en ningún momento antes de la oxidación.

La mezcla (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico proporcionada en la etapa ii) puede ser cualquier mezcla, siempre que sea capaz de oxidar componentes oxidables de la cera de salvado de arroz. Estas mezclas de trióxido de cromo y ácido sulfúrico se denominan frecuentemente también ácido cromosulfúrico.

El ácido sulfúrico es ácido sulfúrico concentrado con una fracción de ácido sulfúrico de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 96 % en peso, de manera particularmente preferible al menos el 99 % en peso. Puede ser opcionalmente ácido sulfúrico fumante, es decir, contener adicionalmente trióxido de azufre. La concentración de trióxido de cromo en la mezcla (M) es preferiblemente de 50 a 200 g/l, de manera particularmente preferible de 70 a 150 g/l, de manera muy particularmente preferible de 80 a 120 g/l.

En la etapa iii) del procedimiento según la invención, la oxidación de la cera de salvado de arroz (R) se lleva a cabo haciendo reaccionar la cera de salvado de arroz (R) con la mezcla (M) con agitación y a una temperatura de 80 a 150 °C, preferiblemente de 90 a 140 °C, de manera particularmente preferible de 105 a 130 °C, para obtener un producto oxidado de cera de salvado de arroz (O).

La relación en peso entre el trióxido de cromo utilizado en total y la cera de salvado de arroz (R) utilizada es preferiblemente de 1:5 a 6:5, en particular de 1:3 a 1:1, de manera particularmente preferible de 1:2 a 1:1. Si la relación es inferior a 1:5, la oxidación se produce en una medida insuficiente para lograr un aclaramiento significativo de la cera de salvado de arroz. Si la relación es superior a 6:5, la ruptura de los enlaces éster se produce en una medida particularmente importante, de modo que, dependiendo de las demás condiciones, puede resultar difícil mantener los índices de acidez deseados en el producto.

Opcionalmente, esta etapa puede dividirse en varias etapas. Por ejemplo, la etapa iii) puede comprender poner primero la mezcla (M) y luego añadir la cera de salvado de arroz (R). Alternativamente, la etapa iii) puede comprender poner primero la cera de salvado de arroz (R) y luego añadir la mezcla (M). En estos casos, la adición del segundo componente respectivo, (R) o (M), puede tener lugar, por ejemplo, en porciones, continuadamente o en un lote, preferiblemente en porciones o continuadamente, de manera particularmente preferible en porciones.

Opcionalmente, la temperatura de la cera de salvado de arroz (R) y/o de la mezcla (M) durante la adición puede diferir de la temperatura de reacción y ajustarse solo después de la adición del segundo componente al valor requerido de 80 a 150 °C, preferiblemente de 90 a 140 °C, de manera particularmente preferible de 105 a 130 °C. Por ejemplo, la temperatura durante la adición puede ser de 70 a 130 °C, preferiblemente de 80 a 110 °C. Preferiblemente, la cera de salvado de arroz (R) está en forma fundida durante la adición.

En una forma de realización, se pone primero la mezcla proporcionada (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico, se calienta a una temperatura de 70 a 130 °C y se le añade la cera de salvado de arroz (R) en porciones en estado sólido. Después de la adición se ajusta la temperatura a entre 80 y 150 °C y se lleva a cabo la oxidación.

En otra forma de realización, se pone primero la mezcla proporcionada (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico, se calienta a una temperatura de 70 a 130 °C y se le añade la cera de salvado de arroz (R) en porciones en estado fundido, preferiblemente a una temperatura de 70 a 130 °C. Después de la adición se ajusta la temperatura a entre 80 y 150 °C y se lleva a cabo la oxidación.

- 5 En una forma de realización adicional, se pone primero la cera de salvado de arroz (R), se funde a una temperatura de 70 a 130 °C y se le añade la mezcla (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico fría en porciones. Después de la adición se ajusta la temperatura a entre 80 y 150 °C y se lleva a cabo la oxidación.

- 10 En otra forma de realización, se pone primero la cera de salvado de arroz (R), se funde a una temperatura de 70 a 130 °C y se le añade la mezcla (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico en porciones en caliente, preferiblemente a una temperatura de 70 °C a 130 °C. Después de la adición se ajusta la temperatura a entre 80 y 150 °C y se lleva a cabo la oxidación.

En una forma de realización adicional, se ponen conjuntamente la cera de salvado de arroz (R) y la mezcla (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico a temperatura ambiente y se calientan lentamente a una temperatura de 80 a 150 °C, y la oxidación se lleva a cabo en esta temperatura.

- 15 Al menos la oxidación a la temperatura de 80 a 150 °C, preferiblemente también la adición de la cera de salvado de arroz (R) y/o la mezcla (M) se realizan con agitación. La agitación en este caso puede realizarse de cualquier modo, por ejemplo, con un agitador accionado mecánicamente o un agitador accionado magnéticamente. La agitación se realiza preferiblemente con un agitador accionado mecánicamente, de manera particularmente preferible con un agitador accionado mecánicamente que comprende un agitador KPG.

- 20 La velocidad de agitación en la etapa iii) está preferiblemente en el intervalo de 100 a 500 rpm (revoluciones por minuto), de manera particularmente preferible de 120 a 300 rpm, de manera muy particularmente preferible de 170 a 250 rpm, ya que para una velocidad de agitación por debajo de 100 rpm no se consigue el mezclado necesario para una oxidación eficaz y para una velocidad de agitación superior a 500 rpm existe un mayor riesgo de formación de una emulsión que ya no puede separarse.

- 25 La oxidación de la cera de salvado de arroz en la etapa iii) a una temperatura de 80 a 150 °C tiene lugar durante un período de 1 a 8 horas, preferiblemente de 2 a 5 horas, de manera especialmente preferible de 3 a 4,5 horas.

Además, es ventajoso que a la mezcla de reacción formada por la cera de salvado de arroz (R) y la mezcla (M) no se le añada ningún promotor de oxidación, ya que estos pueden conducir a menudo a la rotura de los enlaces éster y, por tanto, pueden aumentar el índice de acidez en el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O). Preferiblemente, por tanto, en la oxidación no se utiliza ningún promotor de oxidación, en particular promotores de oxidación tales como emulsionantes (por ejemplo, alcanosulfonatos, alcanosulfonatos fluorados), tensioactivos, tensioactivos poliméricos, tensioactivos catiónicos con nitrógeno, catalizadores de transferencia de fase, reactivos de Fenton, sales metálicas, ácido clorhídrico o similares.

- 35 Una vez alcanzado el tiempo de reacción deseado, en la etapa iv) se finaliza la reacción y la mezcla de reacción se deja reposar hasta la separación de la fase orgánica de la fase acuosa. Por "finalizar la reacción" se entiende que se interrumpe la agitación y se finaliza el calentamiento.

- 40 Aquí comienza la separación de la fase orgánica flotante, que contiene el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de la fase acuosa descendente, que contiene ácido sulfúrico y compuestos de cromo. Opcionalmente, antes de dejarla reposar, la mezcla de reacción puede transferirse a un dispositivo en el que, una vez separada la fase orgánica de la fase acuosa, se facilite la recuperación de la fase orgánica. Un ejemplo de un dispositivo de este tipo es un embudo de decantación. Los expertos en la materia conocen otros dispositivos para este fin que son aplicables en este caso.

- 45 En la etapa v) se recupera la fase orgánica que contiene el producto oxidado de cera de salvado de arroz. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante un embudo de decantación. Alternativamente, la fase orgánica flotante puede recogerse con los medios técnicos adecuados. También es posible decantar la fase orgánica por el borde del recipiente. Los expertos en la materia conocen en principio métodos para separar fases orgánicas de fases acuosas después de una separación de fases, que son aplicables en este caso.

- 50 Además, opcionalmente en la etapa vi), la fase orgánica recuperada que contiene el producto oxidado de cera de salvado de arroz puede procesarse adicionalmente para eliminar de dicha fase orgánica los residuos que contienen compuestos de cromo y obtener así el producto oxidado de cera de salvado de arroz en forma purificada.

El procesamiento puede realizarse de cualquier modo adecuado para la separación de sustancias polares y/o solubles en agua de sustancias orgánicas. Por ejemplo, puede llevarse a cabo una purificación cromatográfica de la fase orgánica o una filtración a través de gel de sílice.

- 55 Preferiblemente, los residuos que contienen compuestos de cromo se eliminan por lavado de la fase orgánica con una solución acuosa de ácido oxálico y/o ácido sulfúrico. Alternativamente, la eliminación de los residuos que contienen

compuestos de cromo puede realizarse preferiblemente por lavado de la fase orgánica con agua. Alternativamente, la eliminación de los residuos que contienen compuestos de cromo puede realizarse preferiblemente por centrifugación de la fase orgánica.

5 Por "lavado" se entiende aquí en cada caso mezclar la fase orgánica con el respectivo medio de lavado y la posterior separación de fases según las etapas iv) y v).

En una forma de realización preferida, los residuos que contienen compuestos de cromo se eliminan mediante uno o varios lavados de la fase orgánica con una solución acuosa de ácido oxálico y ácido sulfúrico, seguidos de uno o varios lavados de la fase orgánica con agua.

10 En una forma de realización preferida adicional, los residuos que contienen compuestos de cromo se eliminan mediante uno o varios lavados de la fase orgánica con una solución acuosa de ácido oxálico y ácido sulfúrico, seguidos de la centrifugación de la fase orgánica.

En una forma de realización preferida adicional, los residuos que contienen compuestos de cromo se eliminan mediante uno o varios lavados de la fase orgánica con agua, seguidos de la centrifugación de la fase orgánica.

15 En una forma de realización particularmente preferida, los residuos que contienen compuestos de cromo se eliminan mediante uno o varios lavados de la fase orgánica con una solución acuosa de ácido oxálico y ácido sulfúrico, seguidos de uno o varios lavados de la fase orgánica con agua, seguidos de la centrifugación de la fase orgánica.

20 Opcionalmente, en la etapa vii) puede repetirse la secuencia de las etapas ii) a vi), en donde, en lugar de la cera de salvado de arroz (R), se utiliza el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), en su caso en forma purificada. En este caso, en la primera realización de las etapas ii) a vi) se utiliza al menos la mitad del trióxido de cromo total proporcionado y en la repetición o repeticiones de las etapas ii) a vi), la parte restante. Preferiblemente, no se repite la secuencia de las etapas ii) a vi).

25 Otro objeto de la invención es un producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) con un índice de acidez (medido según la norma DIN ISO 2114 de 2002) inferior a 40 mg de KOH/g, producido mediante el procedimiento según la invención. Preferiblemente, el producto oxidado de cera de salvado de arroz tiene un índice de acidez inferior a 38 mg de KOH/g, frecuentemente inferior a 30 mg de KOH/g, de manera particularmente preferible de 10 a 27 mg de KOH/g.

El producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) según la invención tiene preferiblemente una fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 22 a 36 átomos de carbono inferior al 5 % en peso, de manera particularmente preferible inferior al 3 % en peso, de manera muy particularmente preferible inferior al 1 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O).

30 En una forma de realización, el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) contiene

a) del 3 al 25 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos carboxílicos alifáticos libres con 8 a 36 átomos de carbono;

b) del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de alcoholes alifáticos libres con 24 a 36 átomos de carbono;

35 c) del 0 al 5 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos dicarboxílicos alifáticos libres con 10 a 30 átomos de carbono;

d) del 50 al 97 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ésteres auténticos con 42 a 64 átomos de carbono; y

40 e) del 0 a 15 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de otros componentes naturales contenidos en la cera de salvado de arroz.

En una forma de realización preferida, el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) contiene

a) del 3 al 15 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos carboxílicos alifáticos libres con 8 a 36 átomos de carbono;

45 b) del 0 al 7 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de alcoholes alifáticos libres con 24 a 36 átomos de carbono;

c) del 0 al 4 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos dicarboxílicos alifáticos libres con 10 a 30 átomos de carbono;

d) del 65 al 97 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ésteres auténticos con 42 a 64 átomos de carbono; y

50 e) del 0 a 15 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de otros

componentes naturales contenidos en la cera de salvado de arroz.

En una forma de realización preferida, el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) contiene

- a) del 3 al 10 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos carboxílicos alifáticos libres con 8 a 36 átomos de carbono;
- 5 b) del 0 al 5 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de alcoholes alifáticos libres con 24 a 36 átomos de carbono;
- c) del 0 al 3 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos dicarboxílicos alifáticos libres con 10 a 30 átomos de carbono;
- 10 d) del 75 al 97 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ésteres auténticos con 42 a 64 átomos de carbono; y
- e) del 0 al 15 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de otros componentes naturales contenidos en la cera de salvado de arroz.

15 Igualmente es objeto de la invención un producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) con un índice de acidez inferior a 40 mg de KOH/g y una fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 22 a 36 átomos de carbono inferior al 5 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), que contiene:

- a) del 3 al 25 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos carboxílicos alifáticos libres con 8 a 36 átomos de carbono;
- 20 b) del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de alcoholes alifáticos libres con 24 a 36 átomos de carbono;
- c) del 0 al 5 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos dicarboxílicos alifáticos libres con 10 a 30 átomos de carbono;
- d) del 50 al 97 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ésteres auténticos con 42 a 64 átomos de carbono; y
- 25 e) del 0 a 15 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de otros componentes naturales contenidos en la cera de salvado de arroz.

En este sentido, el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) contiene preferiblemente como máximo el 5 % en peso, de manera particularmente preferible como máximo el 3 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácido lignocérico.

30 Las fracciones en peso y las distribuciones de longitud de cadena pueden medirse, por ejemplo, mediante cromatografía de gases.

Además, los productos oxidados de cera de salvado de arroz según la invención tienen normalmente un punto de goteo, medido según la norma DIN ISO 2176 (1997), de entre 70 °C y 90 °C, preferiblemente entre 75 °C y 80 °C.

35 Preferiblemente, los productos oxidados de cera de salvado de arroz según la invención tienen un color de particularmente claro a blanco, en comparación con los productos oxidados convencionales (por ejemplo, base de cera montana). El color puede determinarse por el número de color de yodo, medido según la norma DIN 6162 (2014). Para los productos oxidados de cera de salvado de arroz según la invención es inferior a 20, preferiblemente inferior a 6, en particular inferior a 2.

40 Preferiblemente, los productos oxidados de cera de salvado de arroz según la invención tienen un índice de penetración de la aguja (IPA), medido según la norma DIN 51579 (2010), inferior a 10 mm⁻¹, preferiblemente inferior a 5 mm⁻¹, de manera particularmente preferible inferior a 3 mm⁻¹.

45 Preferiblemente, la oxidación de la cera de salvado de arroz aumenta el índice de saponificación, medido según la norma DIN ISO 3681 (2007), como máximo en el 40 %, preferiblemente como máximo en el 30 %, de manera particularmente preferible como máximo en el 20 %. El aumento del índice de saponificación puede explicarse mecánicamente por la ruptura de los ésteres céreos y la posterior oxidación de los alcoholes céreos a ácidos. Además, el medio oxidante rompe una parte de enlaces carbono-carbono insaturados y también los oxida a ácidos.

50 Por tanto, el índice de saponificación es también una medida de la oxidación realmente producida, a diferencia de la saponificación, en la que se sabe que el índice de saponificación no cambia, y a diferencia de otros procesos de blanqueo, en donde el producto solo se aclara. Por ejemplo, el blanqueo de la cera de salvado de arroz con peróxido de hidrógeno no causa ninguna modificación química de la cera en el sentido de la invención, ya que en este caso

solo se eliminan impurezas colorantes y componentes secundarios sin cambiar la estructura propia de la cera.

El producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) según la invención se caracteriza normalmente por una estabilidad térmica, medida según la norma DIN 51006 (2005), particularmente buena, con una pérdida de masa hasta alcanzar una temperatura de 300 °C (velocidad de calentamiento: 5 °C/min) inferior al 15 %, preferiblemente inferior al 10 %.

- 5 Un objeto adicional de la invención es un producto oxidado de cera de salvado de arroz saponificado (S) producido por saponificación del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) descrito anteriormente con una sal metálica básica seleccionada del grupo consistente en hidróxidos metálicos (por ejemplo, NaOH, KOH, Ca(OH)_2 y Zn(OH)_2 , etc.), óxidos metálicos (por ejemplo, CaO, etc.), carbonatos metálicos (por ejemplo, Na_2CO_3 , CaCO_3 , etc.) o con soluciones alcalinas acuosas (como NaOH, KOH, etc.). Se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos y/o hidróxidos de metales alcalinotérreos, en particular NaOH, KOH y/o Ca(OH)_2 .

- 10 Las instrucciones de producción correspondientes pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento DE 4019167. Además de la base de materia prima renovable, los productos saponificados se caracterizan preferiblemente por una estabilidad térmica, medida según la norma DIN 51006 (2005), particularmente buena, con una pérdida de masa hasta alcanzar una temperatura de 300 °C (velocidad de calentamiento: 5 °C/min) inferior al 10 %, preferiblemente inferior al 5 %.

También es objeto de la invención el uso de los productos oxidados de cera de salvado de arroz (O) según la invención o de los productos oxidados de cera de salvado de arroz saponificados (S) según la invención para fines agrícolas o forestales, como aditivo en el procesamiento de plásticos, en productos de cuidado, en tintas de impresión y/o en barnices.

- 20 La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

Caracterización de sustancias

Los métodos estándar expuestos en la tabla 1, que también se utilizan en la caracterización de ceras montanas y derivados de ceras montanas, sirven para determinar las cifras características de ceras de salvado de arroz, productos oxidados de cera de salvado de arroz y otros derivados de las ceras de salvado de arroz.

- 25 Tabla 1

	Método
Índice de acidez (IA) [mg KOH/g]	ISO 2114
Índice de saponificación (IS) [mg KOH/g]	ISO 3681
Punto de goteo (PG) [°C]	ISO 2176
Punto de fusión (PF) [°C]	DIN EN ISO 11357-1
Entalpía de fusión (EF) [J/g]	DIN EN ISO 11357-1
Contenido de aceite (CA) [% en peso]	AOCS Ja 4-46
Análisis termogravimétrico (ATG) [% en peso] de 25 a 300 °C a 5 K/min, luego 30 min a 300 °C.	DIN 51006
Medición de la pérdida de masa al alcanzar los 300 °C y después de 30 min a 300 °C	
Número de color de yodo (NCY)	DIN 6162
Índice de amarillez (YI)	ASTM D 1925
Contenido de Ca [% en peso] (CCa)	DGF M-IV 4
Índice de penetración de la aguja [mm^{-1}] (IPA)	DIN 51579

Distribuciones de la longitud de cadena

- 30 Las distribuciones de la longitud de cadena de los componentes de los productos oxidados de cera de salvado de arroz se determinaron por cromatografía de gases. Como sustancias de comparación sirvieron ácidos céreos y alcoholes céreos con longitudes de cadena carbonada de entre C6 y C36. Los ésteres céreos de C44 a C58 se representaron por combinación de sustancias modelo. Para identificar los picos en los cromatogramas de gases de las ceras de salvado de arroz, se añadió a cada muestra de cera una cantidad definida de los componentes individuales y se observó un aumento significativo del área del pico correspondiente. Las condiciones de medición se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Columna	Agilent Technologies HP-1 (DB-1), longitud 15 m, d. i. 0,25 mm, película de 0,10 µm
Detector	310 °C FID
Inyector	300°C, división 1:100
Gas portador	helio
Disolvente	tolueno
Concentración	30 mg/ml
Cantidad inyectada	1 µl
Programa de temperatura	40 a 320 °C, 5 K/min; mantener a 320 °C durante 50 minutos.

Como materia prima se utilizaron cinco ceras de salvado de arroz diferentes (RBW 1-5), respectivamente en estado bruto. Las propiedades de las ceras de salvado de arroz en estado bruto se exponen en la tabla 3.

5

Tabla 3 (Métodos, abreviaturas y unidades en la Tabla 1)

Materia prima	IA	IS	PG	PF	EF	CA	ATG
RBW 1	1,3	83	77	79	-192	1,9	1,2/6,4
RBW 2	1,2	110	77			30	2,7/12,6
RBW 3	2,5	93	78			10	
RBW 4	6	88	74	78	-178	8,5	3,5/14,0
RBW 5	4	84	76	80	-184	4,3	3,4/16,6

Ejemplos 1 a 9

10

En un recipiente de reacción de 3 l con agitador, sensor de temperatura, embudo de goteo y condensador de reflujo se puso la cantidad de trióxido de cromo indicada en la tabla 4 en ácido sulfúrico (concentración: 100 g de CrO₃/l) y se calentó a 100 °C. Luego se añadió en porciones cera de salvado de arroz bruta fundida (90 °C). La temperatura de la mezcla de reacción se ajustó a 110 °C y se agitó durante 4 h a aproximadamente 200 rpm con un agitador KPG. Se detuvieron el calentamiento y la agitación. Tan pronto como se separaron las fases, se eliminó la fase acuosa.

15

La fase orgánica se liberó de los residuos de cromo por lavado con una solución acuosa de ácido oxálico y ácido sulfúrico y posterior lavado con agua, se recogió en tubos de centrifuga calientes y se centrifugó. En los ejemplos 2, 3, 4 y 9 (ejemplos comparativos) no pudo observarse ninguna separación de fases después de la oxidación. Las condiciones de la oxidación y las propiedades de los productos oxidados de cera de salvado de arroz se indican en la tabla 4.

La distribución de la longitud de cadena medida para el ejemplo 1 se muestra en la figura 1.

Tabla 4

Ejemplo	1	2*	3*	4*	5	6	7	8*
RBW 1 [g]	200					200	200	
RBW 2 [g]		200						
RBW 3 [g]			200					
RBW 4 [g]				200				
RBW 5 [g]					200			200
CrO ₃ /H ₂ SO ₄ [l]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	1,4	0,8
Tiempo de reacción [h]	4	4	4	4	4	4	4	4
Temperatura de reacción [°C]	110	110	110	110	110	110	110	110
Tiempo [min] hasta la separación de fases	2	-	-	-	300	4	1	-
Propiedades de los productos oxidados (métodos, abreviaturas y unidades en la tabla 1)								
IA	19	-	-	-	35	14	27	-
IS	89	-	-	-	113	89	100	-
PG	78	-	-	-	76	78	78	-
PF	81	-	-	-	80	81	81	-
EF	-220,0	-	-	-	-206,6	-219,3	-220,8	-
ATG	6,79/ 17,86	-	-	-	6,17/ 15,04	4,13/ 17,79	7,55/ 25,59	-
NCY	1,6	-	-	-	17,6	9	1,4	-
YI	10	-	-	-	86	56	8	-
IPA	1				3	1	2	
*Ejemplo comparativo; sin separación de fases								

Ejemplos 10 y 11

- 5 El producto oxidado de cera de salvado de arroz del ejemplo 1 se funde bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente de reacción de 1 l con agitador, sensor de temperatura, embudo de goteo y condensador de reflujo y se mezcla con la cantidad de Ca(OH)₂ indicada en la tabla 5. La mezcla de reacción se agita hasta alcanzar el índice de acidez especificado y luego la mezcla de reacción se filtra a presión en caliente.

Tabla 5

Ejemplo	10	11
Producto oxidado de cera de salvado de arroz [g]	500	500
Ca(OH) ₂ [g]	6,8	3,5
Tiempo de reacción [min]	30	20
Temperatura de reacción [°C]	120	120
Propiedades de los productos saponificados (métodos, abreviaturas y unidades en la tabla 1)		
IA	2	11
IS	88	86
PG	95	91
PF	82	82
EF	-212,4	-212,1
ATG	2,80/6,10	4,66/15,77
CCa	0,68	0,38

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir productos oxidados de cera de salvado de arroz (O) con un índice de acidez inferior a 40 mg de KOH/g, que comprende las etapas de:

i) proporcionar una cera de salvado de arroz (R) que contiene menos del 5 % en peso, con respecto al peso total de la cera de salvado de arroz (R), de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 8 a 20 átomos de carbono;

ii) proporcionar una mezcla (M) de trióxido de cromo y ácido sulfúrico;

iii) llevar a cabo la oxidación de la cera de salvado de arroz (R) haciendo reaccionar la cera de salvado de arroz (R) con la mezcla (M) con agitación y a una temperatura de 80 a 150 °C para obtener un producto oxidado de cera de salvado de arroz (O);

iv) finalizar la reacción y dejar reposar la mezcla de reacción obtenida en la etapa iii) hasta que la fase orgánica se separe de la fase acuosa;

v) recuperar la fase orgánica;

vi) eliminar opcionalmente los residuos que contienen compuestos de cromo de la fase orgánica para obtener el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) en forma purificada,

vii) repetir opcionalmente la secuencia de las etapas ii) a vi), en donde en lugar de la cera de salvado de arroz (R) se utiliza el producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), en su caso en forma purificada,

en donde la oxidación en la etapa iii) tiene lugar durante un período de 1 a 8 horas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación en peso entre el trióxido de cromo utilizado en total y la cera de salvado de arroz (R) utilizada es de 1:5 a 6:5.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la eliminación de los residuos que contienen compuestos de cromo en la etapa vi) se realiza y comprende el lavado de la fase orgánica con una solución acuosa de ácido oxálico y/o ácido sulfúrico.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la eliminación de los residuos que contienen compuestos de cromo en la etapa vi) se realiza y comprende el lavado de la fase orgánica con agua.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la eliminación de los residuos que contienen compuestos de cromo en la etapa vi) se realiza y comprende la centrifugación de la fase orgánica.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la concentración de trióxido de cromo en la mezcla (M) es de 50 a 200 g/l.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la oxidación en la etapa iii) se lleva a cabo durante un período de 2 a 5 horas.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la velocidad de agitación en la etapa iii) es de entre 100 y 500 rpm.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde a la mezcla de reacción no se le añade ningún promotor de oxidación adicional.

10. Producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) con un índice de acidez inferior a 40 mg de KOH/g, producido por el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) según la reivindicación 10, con una fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos alifáticos con 22 a 36 átomos de carbono inferior al 5 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O).

12. Producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) según la reivindicación 10 u 11, que comprende:

a) del 3 al 25 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos carboxílicos alifáticos libres con 8 a 36 átomos de carbono;

b) del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de alcoholes alifáticos libres con 24 a 36 átomos de carbono;

c) del 0 al 5 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos dicarboxílicos alifáticos libres con 10 a 30 átomos de carbono;

- d) del 50 al 97 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ésteres auténticos con 42 a 64 átomos de carbono; y
- e) del 0 a 15 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de otros componentes naturales contenidos en la cera de salvado de arroz.
- 5 13. Producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) con un índice de acidez inferior a 40 mg de KOH/g y una fracción de ésteres múltiples formados a partir de alcoholes polivalentes y ácidos carboxílicos alifáticos con 22 a 36 átomos de carbono inferior al 5 % en peso, con respecto al total peso del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), que contiene:
- 10 a) del 3 al 25 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos carboxílicos alifáticos libres con 8 a 36 átomos de carbono;
- b) del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de alcoholes alifáticos libres con 24 a 36 átomos de carbono;
- c) del 0 al 5 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácidos dicarboxílicos alifáticos libres con 10 a 30 átomos de carbono;
- 15 d) del 50 al 97 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ésteres auténticos con 42 a 64 átomos de carbono; y
- e) del 0 a 15 % en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de otros componentes naturales contenidos en la cera de salvado de arroz.
- 20 14. Producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) según al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, que contiene como máximo el 5% en peso, con respecto al peso total del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O), de ácido lignocérico.
15. Producto oxidado de cera de salvado de arroz saponificado (S), obtenido por saponificación del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14 con una sal metálica básica, preferiblemente un hidróxido de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalinotérreo.
- 25 16. Uso del producto oxidado de cera de salvado de arroz (O) según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14 o de un producto oxidado de cera de salvado de arroz saponificado (S) según la reivindicación 15 para fines agrícolas o forestales, como aditivo en el procesamiento de plásticos, en productos de cuidado, en tintas de impresión y/o en barnices.

FIGURA 1

