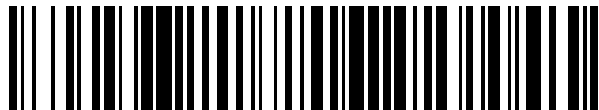


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 175**

51 Int. Cl.:

C08L 23/24 (2006.01)

C08L 23/30 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2019 PCT/EP2019/063549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2019 WO19224389**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2019 E 19726404 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.11.2021 EP 3802692**

54 Título: **Composición de cera que comprende hidrocarburos lineales, hidrocarburos ramificados e hidrocarburos oxidados, dispersión acuosa de la misma, método para producir dichas composición y dispersión de cera y uso de las mismas como sustituto de la cera de carnauba**

30 Prioridad:

25.05.2018 EP 18174386

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

07.04.2022

73 Titular/es:

**SASOL WAX GMBH (100.0%)
Worthdamm 13-27
20457 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER, GERNOT y
BEHRMANN, INGO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 905 175 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

Composición de cera que comprende hidrocarburos lineales, hidrocarburos ramificados e hidrocarburos oxidados, dispersión acuosa de la misma, método para producir dicha composición y dispersión de cera y uso de las mismas como sustituto de la cera de carnauba

La invención se refiere a una composición de cera que comprende hidrocarburos lineales, hidrocarburos ramificados e hidrocarburos oxidados, en donde la composición se caracteriza por un punto de congelación de 68 °C a 110 °C, un número de acidez en el intervalo de 3 a 30 mg de KOH/g, un índice de saponificación de 20 a 90 mg de KOH/g y una penetración de aguja a 25 °C inferior a 15 1/10 mm. La invención se refiere además a una dispersión acuosa que comprende la composición de cera y un método de fabricación tanto de la composición de cera como de la dispersión. La composición de cera puede utilizarse para sustituir total o parcialmente la cera de carnauba o la cera de candelilla.

Antecedentes de la invención

La composición de cera con propiedades distintas tales como un punto de congelación, un índice de acidez, un índice de saponificación y una penetración de aguja específicos pueden utilizarse para diferentes aplicaciones, tales como revestimiento para frutas, papeles, comprimidos, caramelos o dulces, agente endurecedor o espesante en cosméticos, ingredientes en desodorantes, agentes abrillantadores, material impermeable de productos de cuero, velas, acabado de madera o agentes desmoldantes. De manera adicional, estas composiciones de cera se utilizan a menudo en la industria del tóner y la tinta debido a su perfil técnico único que combina brillo, dureza, punto de fusión relativamente agudo, propiedades de fricción/deslizamiento y buena compatibilidad con las resinas de poliéster.

Las ceras naturales (p. ej., cera de carnauba) con tales propiedades tienen un precio relativamente alto debido a su limitada disponibilidad. De manera adicional, son composiciones complejas que comprenden ésteres alifáticos y ácidos, alcoholes, ácidos aromáticos, parafinas, dioles, componentes saponificables e insaponificables y resinas.

Las ceras en general se definen principalmente como composiciones químicas, que tienen un punto de fusión por encima de 40 °C, son pulibles bajo ligera presión, son amasables o difíciles de quebrar, y de transparentes a opacas a 20 °C, se funden por encima de 40 °C sin descomposición y, normalmente, se funden entre 50 y 90 °C con casos excepcionales hasta 200 °C, forman pastas o geles y son malos conductores del calor y la electricidad.

Las ceras se pueden clasificar de acuerdo con diversos criterios tales como, p. ej., su origen. En este caso, las ceras se pueden dividir en dos grupos principales: ceras naturales y sintéticas. Las ceras naturales se pueden dividir adicionalmente en ceras fósiles (p. ej., ceras de petróleo) y ceras no fósiles (p. ej., ceras animales y vegetales, tales como cera de carnauba). Las ceras de petróleo se dividen en ceras macrocristalinas (ceras de parafina) y ceras microcristalinas (microceras). Las ceras sintéticas se pueden dividir en ceras parcialmente sintéticas (p. ej., ceras de amida) y ceras totalmente sintéticas (p. ej., ceras de poliolefina y Fischer-Tropsch).

Las ceras de parafinas proceden de fuentes petrolíferas. Son transparentes, libres de olores y pueden refinarse para contacto con alimentos. Contienen un intervalo de n-alcanos y alcanos ramificados, así como algunos cicloalcanos. Las ceras de parafina crudas o en bruto (residuos parafínicos) tienen una gran cantidad de alcanos de cadena corta ("aceites"), que se eliminan cuando se refinan adicionalmente. Se pueden obtener diferentes distribuciones y calidades de ceras de parafina. El refinado puede incluir desaceitado, destilación e hidrogenación.

Las ceras o los hidrocarburos sintéticos de Fischer-Tropsch que se originan a partir de la síntesis catalizada de gas de síntesis de Fischer-Tropsch (CO y H₂) a alcanos contienen predominantemente n-alcanos, un bajo número de alcanos ramificados y básicamente no hay cicloalcanos ni impurezas como, p. ej., azufre o nitrógeno. En cambio, el número de olefinas y oxigenados (es decir, hidrocarburos oxidados tales como alcoholes, ésteres, cetonas y/o aldehídos) puede ser mayor y diferente a las ceras a base de petróleo. Las ceras de Fischer-Tropsch pueden clasificarse generalmente en baja fusión (punto de congelación de 20 a 45 °C), fusión media (punto de congelación de 45 °C a 70 °C) y fusión alta (punto de congelación de 70 a 105 °C).

Otra fuente para las ceras/hidrocarburos sintéticos son los productos obtenidos de la oligomerización/polimerización de monómeros olefínicos, posiblemente seguida de hidrogenación. Tales poliolefinas pueden tener un alto grado de ramificación y/o un alto peso molecular M_n superior a 4000 g·mol⁻¹. También pueden mostrar características similares a las de las ceras y, por lo tanto, son muy adecuadas para mezclarse con otras ceras (de hidrocarburo) para ajustar las propiedades de las mismas.

Adicionalmente, todas las ceras de hidrocarburo pueden ser oxidadas por diferentes métodos, el más sencillo siendo el proceso de hacer reaccionar ceras con oxígeno o aire, preferentemente en presencia de un catalizador. La oxidación introduce diferentes funcionalidades (grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo, etc.) y generalmente se lleva a cabo sin cambiar la ramificación alquílica o el número total de carbonos de las moléculas. Una relación típica de funcionalidades formadas durante la oxidación es de 1,5 partes de cetonas a 1 parte de ácidos a 1 parte de ésteres a 1 parte de hidroxilos. Los ésteres internos formados (p. ej., lactonas) pueden abrirse por saponificación con jabones metálicos, que también saponifica los otros sitios carboxilo de la molécula de cera oxidada. El grado de oxidación reflejado, por

ejemplo, por el índice de acidez de la cera oxidada puede ajustarse por medio del procedimiento de oxidación. Por lo tanto, el contenido de hidrocarburos oxidados se puede ajustar.

5 En general, las ceras de poliolefina (véase más arriba) tienen pesos moleculares más elevados que las ceras de parafina o de Fischer-Tropsch, lo que da lugar a viscosidades más altas y a una estructura química diferente. Debido a los diferentes componentes básicos monoméricos (etileno, propileno, alfa-olefina o mezclas de los mismos) y la producción de ceras de poliolefina, tienen un mayor número de moléculas con dos átomos de carbono de diferencia por molécula, dependiendo del(de los) componente(s) básico(s) utilizados, por ejemplo. Lo mismo ocurre con la mayoría de los derivados oxidados de los mismos. Las ceras de poliolefina también tienen un patrón diferente de ramificaciones, hasta ramificaciones muy largas en las cadenas laterales.

10 El uso de ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y/o saponificadas en polvos de cera para la impregnación de yeso se conoce por el documento WO 2016096136.

15 El documento US 2255242 divulga una "cera de carnauba artificial" que consiste esencialmente en una grasa que tiene un punto de fusión superior a 20 °C y una resina de cumarona e indeno que tiene un punto de fusión superior a 100 °C y que es completamente soluble en esencias minerales a temperatura ambiente normal, estando la grasa y la resina de cumarona e indeno incluidas en la relación recíproca aproximada de 2:3 partes de una con 3:2 partes de la otra.

20 El documento GB 844382 divulga ceras de FT oxidadas (p. ej., Duroxon H-110: PF = 90-95 °C, Acidez = 15-30, Sap = 60-75, Pen = 2-4) para tintas por transferencia térmica.

25 El documento GB 973291 divulga tintas para transferencia de carbono con sustitutos de la cera de carnauba que consisten en ceras de la fórmula general $\text{ROOC-C}_n\text{H}_m\text{-COOR}^1$, en la que n es un número entero de 2 a 8, m es un número entero de 2n y cuando n es 2, m puede ser también n; R es un grupo alquilo derivado de un alcohol alifático de cadena recta que tiene de 16 a 22 átomos de carbono, y R¹ es R o hidrógeno. Los ejemplos para ello son succinato de di-docosilo, sebacato de di-docosilo, maleato de mono-docosilo, succinato de mono-docosilo o pimelato de di-docosilo.

30 El documento US 4293345 divulga composiciones de cera más complejas para sustituir a la cera de carnauba o montana que consisten en (a) ésteres de fenoles o alcoholes aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos que tienen al menos de 1 a 10 grupos hidroxilo primarios o secundarios; (b) amidas de amoniaco o de aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas que tienen al menos de 1 a 15 grupos amino primarios o secundarios; (c) sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, metales anfóteros, metales pesados, de amonio o de un compuesto que contenga un grupo amino terciario.

35 El documento US 20110223527 divulga el uso de una cera de FT, cera oxidada o cera de parafina con polietileno como sustituto de la cera de carnauba en tóneres.

40 El documento US 2917392 describe el endurecimiento de ceras de FT oxidadas por saponificación para obtener ceras similares a la cera de carnauba.

45 Y, finalmente, el documento GB 860688 divulga ceras de FT oxidadas específicas como sustituto de la cera de carnauba. En la parte introductoria, también se menciona que el polietileno puede mezclarse para aumentar la dureza y la tenacidad de las ceras oxidadas con una baja dureza para sustituir a la carnauba, pero entonces las propiedades de formación de emulsión habitualmente se resienten.

50 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de una composición de cera mejorada, que no solo se ajuste a las propiedades químicas, sino que también tenga propiedades físicas similares y proporcione los mismos beneficios que la cera de carnauba en las diferentes aplicaciones.

Descripción de la invención

55 El objetivo de la invención puede lograrse sorprendentemente con una mezcla de ceras que comprende

- hidrocarburos de cera lineales y ramificados que tienen de 15 a 110 átomos de carbono; e
- hidrocarburos oxidados,

60 que se caracteriza por

- un punto de congelación de 68 °C a 110 °C,
- un índice de acidez de 3 a 30 mg de KOH/g,
- un índice de saponificación de 20 a 90 mg de KOH/g, y
- 65 - una penetración de aguja a 25 °C inferior a 15 1/10 mm.

Los hidrocarburos de cera forman la base de la composición proporcionando las propiedades de cera requeridas, mientras que los hidrocarburos oxidados proporcionan la funcionalidad y el índice de acidez y saponificación requeridos.

5 Los hidrocarburos de acuerdo con la invención son moléculas que consisten exclusivamente en carbono e hidrógeno, tales como alcanos. Los hidrocarburos de cera, tal como se utiliza la expresión en el presente documento, son hidrocarburos que tienen de 15 a 110 átomos de carbono. Los hidrocarburos oxidados son moléculas de hidrocarburos que comprenden al menos un resto de oxígeno seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, carbonilo, carboxilato o lactona. Las moléculas en las que la cadena de carbono es lineal incluyen hidrocarburos oxidados que no tienen
10 estructuras ramificadas ni cíclicas.

Los hidrocarburos de cera pueden ser hidrocarburos sintéticos y los hidrocarburos oxidados pueden proceder de hidrocarburos sintéticos, ambos obtenidos preferentemente por la síntesis de Fischer-Tropsch, que, de acuerdo con la invención, se definen como hidrocarburos que se originan a partir de la síntesis de gas de síntesis de Fischer-Tropsch catalizada con cobalto o hierro (CO y H₂) a alcanos. El producto de esta síntesis se separa en un líquido y diferentes fracciones sólidas por destilación. Los hidrocarburos contienen predominantemente n-alcanos, un bajo número de alcanos ramificados y básicamente no hay cicloalcanos ni impurezas como, p. ej., azufre o nitrógeno.
15

Las ceras de Fischer-Tropsch consisten en unidades de metileno y su distribución de la longitud de la cadena de carbono es, de acuerdo con una realización, caracterizada por un número creciente y decreciente en partes iguales de moléculas para las longitudes particulares de la cadena de átomos de carbono implicadas. Esto puede observarse en los análisis de GC de la cera.
20

Las moléculas ramificadas de la cera de Fischer-Tropsch contienen más de 10 % en peso, más preferentemente más de 25 % en peso de moléculas con ramificaciones de metilo.
25

De manera adicional, las moléculas ramificadas de la cera de Fischer-Tropsch no contienen preferentemente átomos de carbono cuaternarios. Esto puede observarse en las mediciones de RMN de la cera.

30 Las expresiones "ceras de Fischer-Tropsch" o "ceras obtenidas a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch" se utilizan en el presente documento como sinónimos/de forma intercambiable.

Los hidrocarburos oxidados de la síntesis de Fischer-Tropsch pueden producirse por la reacción posterior de los hidrocarburos de cera con aire a temperaturas elevadas con o sin el uso de un catalizador hasta que se obtenga el índice de acidez y saponificación deseados.
35

En una realización especialmente preferida, la composición de cera comprende además una cera de poliolefina. La cera de poliolefina mejora además la dureza requerida de la composición de cera, que se define por la penetración de aguja a 25 °C, que preferentemente es igual o inferior a 10 1/10 mm, más preferentemente igual o inferior a 8 1/10 mm.
40

La composición de cera puede comprender la cera de poliolefina en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente, de 0,5 a 2 % en peso.

45 La cera de poliolefina es preferentemente una cera de polialfaolefina, más preferentemente una cera de polialfaolefina hiperramificada, mucho más preferentemente una cera de poliolefina hiperramificada que tiene un punto de reblandecimiento entre 70 °C y 80 °C y un peso molecular M_n determinado por cromatografía de permeación en gel superior a 4000 g·mol⁻¹. La cera de polialfaolefina procede preferentemente de la polimerización de alfaolefinas que tienen al menos 14 átomos de carbono, preferentemente teniendo entre 14 y 30 átomos de carbono. Las ceras de polialfaolefinas hiperramificadas comprenden una ramificación adicional en al menos algunas de las cadenas laterales, lo que significa que las alfa-olefinas polimerizadas son alfa-olefinas ramificadas o mezclas de alfa-olefinas ramificadas y lineales.
50

En realizaciones preferidas adicionales, las composiciones de cera tienen adicionalmente, de forma independiente entre sí, una o más de las siguientes propiedades:
55

- un punto de congelación entre 76 °C y 110 °C, preferentemente entre 76 °C y 90 °C, más preferentemente entre 76 °C y 85 °C,
- un índice de acidez de entre 3 y 20 mg de KOH/g o 6 y 20 mg de KOH/g, preferentemente entre 3 y 15 mg de KOH/g o 6 y 15 mg de KOH/g, más preferentemente entre 10 y 15 mg de KOH/g,
- un índice de saponificación de entre 25 y 80 mg de KOH/g, más preferentemente entre 25 y 35 mg de KOH/g,
- un punto de fusión de gota de entre 80 y 88 °C, preferentemente entre 84 y 88 °C,
- un pico de fusión de DSC de 82 a 84 °C,
- un color inferior a 1, preferentemente igual o inferior a 0,5, y
65
- una fase de fusión líquida clara y transparente.

De acuerdo con una realización preferida adicional, la masa molar (promedio en número) de los hidrocarburos de cera y/o de los hidrocarburos oxidados está entre 300 a 1500 g·mol⁻¹, preferentemente entre 400 a 1300 g·mol⁻¹ y más preferentemente entre 500 a 800 g·mol⁻¹.

- 5 El contenido de moléculas de los hidrocarburos de cera y/o de los hidrocarburos oxidados en los que la cadena de carbono es lineal puede ser superior a 75 % en peso, preferentemente superior a 80 % en peso.

10 Las moléculas ramificadas de los hidrocarburos de cera y/o de los hidrocarburos oxidados contienen preferentemente más de 10 % en peso, más preferentemente más de 25 % en peso de moléculas, con ramificaciones de metilo y, opcionalmente, las moléculas no comprenden átomos de carbono cuaternarios.

15 En una realización preferida, los hidrocarburos oxidados están total o parcialmente saponificados. La saponificación puede llevarse a cabo añadiendo jabones metálicos a los hidrocarburos oxidados, lo que abre los ésteres internos (p. ej., lactonas) y/o saponifica los sitios carboxilo en las moléculas oxidadas, lo cual aumenta el índice de saponificación.

La composición de cera consiste preferentemente en más de 50 % en peso, más preferentemente en más de 90 % en peso, exclusivamente de la cera de poliolefina definida anteriormente, hidrocarburos de cera e hidrocarburos oxidados.

20 La composición de cera también puede mezclarse con cera de carnauba para sustituir la carnauba solo parcialmente. Por lo tanto, la invención también abarca una realización en la que la composición de cera comprende hasta un 75 % en peso, preferentemente hasta un 90 % en peso de cera de carnauba. De acuerdo con una realización adicional, la composición de cera puede ser una composición de cera de carnauba parcialmente sustituida que comprende la composición de cera como se define en el presente documento y cera de carnauba en una relación en peso de 1:9 a 9:1, preferentemente de 1:3 a 3:1.

25 De acuerdo con una realización adicional de la invención, la composición de cera forma parte de una dispersión acuosa que comprende la composición de cera como se ha descrito anteriormente, agua y opcionalmente un tensioactivo.

30 Los hidrocarburos oxidados en la composición de cera permiten la emulsificación sin emulsionante (externo) mediante la adición de bases fuertes como, p. ej., hidróxido de potasio.

El tensioactivo puede ser un emulsionante no iónico, p. ej., un alcohol etoxilado o una combinación de dicho emulsionante no iónico con emulsionantes aniónicos, p. ej., ácidos grasos saponificados.

35 El contenido de sólidos de la dispersión puede ser superior a 20 % en peso, la viscosidad Brookfield a 25 °C es inferior a 500 mPa·s y el tamaño promedio de partícula (promedio en número) d_{50} medido por difracción láser es inferior a 1 µm, preferentemente inferior a 0,5 µm.

40 Tales dispersiones pueden utilizarse para impregnar tableros de partículas de madera, tableros respetuosos con el medio ambiente u otros materiales de construcción.

Un aspecto adicional de la invención es un método para preparar una composición de cera como se ha descrito anteriormente que comprende al menos las siguientes etapas:

- 45 - proporcionar como componentes hidrocarburos de cera, hidrocarburos oxidados y opcionalmente una cera de poliolefina,
 - mezclar los componentes en estado fundido entre sí para obtener la composición de cera, y
 - solidificar la composición de cera, preferentemente mediante enfriamiento por pulverización o pastillado o solidificación en planchas.

50 En una realización preferida, el proceso comprende además una molienda posterior de la composición de cera en un molino de chorro después de la solidificación.

55 Otra realización de la invención es un método para producir una dispersión acuosa de cera que comprende al menos las siguientes etapas:

- 60 - proporcionar la composición de cera de acuerdo con la invención en un estado fundido,
 - añadir agua y tensioactivo a la composición de cera fundida,
 - emulsionar los componentes juntos en un homogeneizador de alta presión, un autoclave o con un sonotrodo ultrasónico.

Una realización adicional más de la presente invención es el uso de las composiciones de cera para sustituir total o parcialmente la cera de carnauba o la cera de candelilla en las formulaciones existentes que requieren el uso de cera de carnauba o cera de candelilla.

65 Todos los puntos de congelación mencionados en el presente documento se han medido de acuerdo con la norma

ASTM D 938, todos los índices de acidez de acuerdo con la norma ASTM D 1386, todos los índices de saponificación de acuerdo con la norma ASTM D 1387, todas las penetraciones de aguja a 25 °C o a 40 °C de acuerdo con la norma ASTM D 1321, todos los puntos de reblandecimiento de acuerdo con la norma ASTM D 36, todos los puntos de fusión de gota de acuerdo con la norma ASTM D 127 y el color de acuerdo con la norma ASTM D 1500.

5 La composición de cera o la composición de cera de carnauba parcialmente sustituida de la presente invención puede utilizarse como parte de un abrillantador, cuidado personal o tóner, preferentemente un betún, un abrillantador para carrocerías, un abrillantador para plásticos, un abrillantador para metales o un revestimiento para alimentos o un cuidado labial o un tóner químico. La composición de abrillantador, cuidado personal o tóner anterior comprende
10 preferentemente de 1 a 50 % en peso de la composición de cera o de la composición de cera de carnauba parcialmente sustituida, más preferentemente, de 2 a 30 % en peso, mucho más preferentemente de 3 a 15 % en peso o de 5 a 12 % en peso.

15 A continuación se enumeran fórmulas ilustrativas en las que se puede utilizar la cera de carnauba y/o las composiciones de cera de acuerdo con la invención:

- Cera para muebles:

- 20 - 113 g de cera de carnauba (escamas o gránulos)
- 453 g de cera de abeja (escamas o gránulos)
- 0,946 l de turpentina

- Cera para madera:

- 25 - 25 g de cera de carnauba
- 25 g de cera de candelilla
- 100 g de cera de abeja blanqueada o cera microcristalina
- 25 ml de aceite de linaza doble cocido
- 700 ml de diluyente inodoro
- 30 - 75 ml de disolvente de cítricos

- Abrillantador para carrocerías:

- 35 - 25 ml de aceite de coco
- 20 g de cera de carnauba
- 10 g de cera de abeja
- 37,5 ml de vinagre blanco
- 3 ml de aceites esenciales (p. ej., 1,5 ml de pino silvestre + 1,5 ml de aguja de abeto)

40 - Cera de abrillantar:

- 10 g de cera de carnauba
- 89 g de cera de abeja
- 1 g de colofonia
- 45 - 150 g de aceite de turpentina balsámico T

- Producto limpiador para el cuidado y limpieza simultáneos de superficies no porosas del vehículo:

- 50 - 0,2 % en peso de polímero de ácido poliacrílico reticulado (Carbopol EZ-31 de Lubrizol)
- 0,95 % en peso de mezcla de silicona (90 % en peso de Dow Corning 200 Fluid y 10 % en peso de Dow Corning 2-1912 Fluid)
- 1,98 % en peso de emulsión de cera de carnauba (22 % de contenido de sólidos)
- 96,08 % en peso de agua desionizada
- 0,04 % en peso de dióxido de titanio
- 55 - 0,1 % en peso de conservante (dimetilol-5,5-dimetilhidantoína, Dan-toguard Plus de Lonza)
- 0,25 % en peso de trietanolamina (99 %)
- 0,4 % en peso de éter de silicona de bajo peso molecular

- Abrillantador para alimentos sin disolvente:

- 60 - 3 % en peso de etoxilato de alcohol fosfatado (tensioactivo polifuncional, TENSAN P894P de Neochem)
- 2 % en peso de tensioactivo no iónico (POLYGON PC 1711 de Neochem)
- 2 % en peso de agente dispersante (POLYGON PC 1395 de Neochem)
- 0,1 % en peso de metil-(cloro-)isotiazolinona
- 65 - 0,1 % en peso de fragancia
- 77,5 % en peso de agua

ES 2 905 175 T3

- 15 % en peso de emulsión de cera de carnauba
 - 0,3 % en peso de espesante no iónico (POLYGON PC 2020 de Neochem)
- 5
- Cuidado labial:
 - 7 g de cera de abeja (blanca, blanqueada)
 - 37,5 ml de aceite de almendras, refinado
 - 2,5 g de cera de carnauba
 - 0,1 g de pigmento nacarado
- 10
- 1,5 ml de fluidlecitina CM
- Betún:
 - 7,9 % en peso de cera de carnauba
 - 7,9 % en peso de cera de éster parcialmente saponificada (Licowax O de Clariant)
 - 1,0 % en peso de éster de ácidos montánicos con alcoholes multifuncionales (Licowax E de Clariant)
 - 2,0 % en peso de cera de polietileno no polar (Licowax PE 520 de Clariant)
 - 1,2 % en peso de cera de ozocerita (Ozokerit 2089)
 - 14,8 % en peso de cera de parafina (Sasolwax 5603)
- 15
- 73,1 % en peso de alcohol de petróleo
- 20
- Composiciones de tóner:
 - a)
 - 25 90 % en peso de resina estireno-acrítica (CPR100 de Mitsui)
 - 4 % en peso de negro de carbono
 - 1 % en peso de agente controlador de carga (Copy charge N4S de Clariant)
 - 4 % en peso de cera de carnauba
 - 30 1 % en peso de agente fluidificante (a base de sílice, HDK de Wacker)
 - 5 g del mismo mezclado con 95 g de polvo de hierro
 - b)
 - 35 17,2 % en peso de resina de poliéster
 - 69 % en peso de resina estireno-acrítica
 - 3,9 % en peso de cera de carnauba
 - 8,6 % en peso de negro de carbono
 - 0,9 % en peso de compuesto de circonio
 - 40 0,4 % en peso de sílice hidrófila
 - c)
 - 45 28,2 % de resina estirénica
 - 5,6 % en peso de caucho ciclado
 - 1,1 % en peso de agente controlador de carga
 - 1,2 % en peso de negro de carbono
 - 28,2 % en peso de cera de parafina
 - 28,2 % en peso de cera de carnauba
 - 50 10 g de la misma mezclada con 0,1 g de polvo de estearato de zinc, 0,1 g de sílice hidrófoba y 90 g de magnetita y resina epoxi

Ejemplos

55 La Tabla 1 muestra los datos físicos de una cera de carnauba de grado T3 en comparación con una cera de Fischer-Tropsch oxidada (*Sasolwax NCM 9381, disponible en Sasol Wax GmbH*) y una cera de polietileno oxidada (*AC6702* de Honeywell). Como puede observarse, algunas de las propiedades, tales como el índice de acidez y el punto de fusión de gota, ya muestran un buen ajuste, pero especialmente la dureza (penetración) no cumple los requisitos de un sustituto adecuado de la cera de carnauba.

60

Tabla 1: Comparación de la cera de carnauba con los productos existentes.

Método	Unidad	Cera de carnauba T3 (comp.)	Sasolwax NCM 9381 (comp.)	AC 6702 PEox de Honeywell
Punto de fusión de gota ASTM D 127	°C	~84	86,5	88

(continuación)

Método	Unidad	Cera de carnauba T3 (comp.)	Sasolwax NCM 9381 (comp.)	AC 6702 PEox de Honeywell
Punto de congelación ASTM D 938	°C	76-82	78	-
Color ASTM D 1500	-	amarillo	0,9	Amarillo claro
Índice de acidez ASTM D 1386	mg de KOH/g	5-15	27	14
Índice de saponificación ASTM D 1387	mg de KOH/g	80-90	58	-
Penetración de aguja a 25 °C ASTM D 1321	0,1 mm	0-1	16	90
Penetración de aguja a 40 °C ASTM D 1321	0,1 mm	1	41	
Pico de fusión de DSC	°C	83,6	76,6	-

La Tabla 2 muestra la formulación de composiciones de cera que comprenden hidrocarburos de cera disponibles en el mercado e hidrocarburos oxidados con propiedades distintas de acuerdo con la invención y con distribuciones típicas del número de carbono (véase la tabla 3 y la Fig. 1-3, que se muestran en % en peso contra el número de carbono, el número de carbono se determinó por cromatografía de gases de acuerdo con el método EWF 001/03 de la Federación Europea de Ceras), así como mezclas de los mismos con ceras de poliolefina, que se produjeron mediante mezcla por fusión de los componentes individuales juntos y su posterior solidificación.

5

Tabla 2: Formulación de diferentes composiciones de cera (mezclas).

Componentes	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
Sasolwax C80*	50 % en peso	49 % en peso		45 % en peso
Sasolwax H1*			5 % en peso	5 % en peso
Sasolwax NCM 9381*	50 % en peso	50 % en peso	95 % en peso	50 % en peso
Polyboost 165		1 % en peso		
*todos disponibles en Sasol Wax GmbH				

10

Tabla 3: Distribución del número de carbonos de las ceras disponibles en el mercado Sasolwax C80, H1 y NCM9381 determinada por cromatografía de gases de acuerdo con el método EWF 001/03 de la Federación Europea de Ceras.

NCM 9381	N.º de carbonos	% en peso	N.º de carbonos	% en peso	N.º de carbonos	% en peso
	12	0,1	31	1	50	3,4
	13	0,1	32	1,2	51	3
	14	0,2	33	1,6	52	2,7
	15	0,3	34	1,9	53	2,4
	16	0,1	35	2,7	54	1,7
	17	0,3	36	3,2	55	1,6
	18	0,4	37	3,5	56	1,6
	19	0,4	38	3,9	57	1,2
	20	0,4	39	4	58	1,1
	21	0,5	40	4,6	59	1
	22	0,5	41	4,7	60	0,8
	23	0,5	42	5	61	0,5
	24	0,7	43	5	62	0,5
	25	0,6	44	5	63	0,4
	26	0,6	45	4,9	64	0,3
	27	0,6	46	4,6	65	0,3
	28	0,7	47	4,4	66	0,1
	29	0,7	48	4,1	67	0,1
	30	0,8	49	3,7	68	0,1
C80	N.º de carbonos	% en peso	N.º de carbonos	% en peso	N.º de carbonos	% en peso
	20	0,1	36	5	52	1,6
	21	0,1	37	5,7	53	1,3
	22	0,1	38	6,2	54	1

(continuación)

	23	0,1	39	6,6	55	0,8
	24	0,1	40	6,6	56	0,7
	25	0,1	41	6,5	57	0,5
	26	0,2	42	6,2	58	0,4
	27	0,3	43	5,8	59	0,3
	28	0,4	44	5,2	60	0,2
	29	0,6	45	4,8	61	0,2
	30	0,8	46	4,3	62	0,1
	31	1,1	47	3,8	63	0,1
	32	1,6	48	3,3	64	0,1
	33	2,3	49	2,8	65	0,1
	34	3,2	50	2,3		
	35	4,2	51	1,9		
H1	N.º de carbonos	% en peso	N.º de carbonos	% en peso	N.º de carbonos	% en peso
	24	0,1	50	1,8	76	1
	25	0,1	51	1,7	77	1
	26	0,1	52	1,7	78	1
	27	0,2	53	1,6	79	0,9
	28	0,2	54	1,6	80	0,9
	29	0,3	55	1,6	81	0,9
	30	0,5	56	1,5	82	0,9
	31	0,7	57	1,5	83	0,8
	32	1	58	1,5	84	0,8
	33	1,5	59	1,5	85	0,8
	34	2	60	1,5	86	0,7
	35	2,4	61	1,5	87	0,7
	36	2,8	62	1,4	88	0,7
	37	3	63	1,4	89	0,6
	38	3,1	64	1,4	90	0,6
	39	3,1	65	1,4	91	0,6
	40	3,1	66	1,4	92	0,5
	41	3	67	1,4	93	0,5
	42	2,9	68	1,4	94	0,5
	43	2,7	69	1,3	95	0,5
	44	2,5	70	1,3	96	0,5
	45	2,4	71	1,3	97	0,4
	46	2,2	72	1,3	98	0,4
	47	2,1	73	1,1	91	0,4
	48	2	74	1,1	100	0,4
	49	1,9	75	1,1	101	0,3

5 *Polyboost 165* es una cera de polialfaolefina hiperramificada (gran cantidad de ramificación y gran longitud de las ramificaciones) de la empresa Limdon Specialty con un punto de reblandecimiento de acuerdo con la norma ASTM D 36 de 74 °C, una penetración de laguja a 25 °C de 5 1/10 mm, un peso molecular M_n y una polidispersidad M_w/M_n , ambos determinados por cromatografía de permeación en gel, de $M_n = 4400 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_w/M_n = 8$.

Tabla 4: Datos físicos de diferentes composiciones de cera.

		Sasolwax NCM 9383 (comp.)	Mezcla 1 (inv.)	Mezcla 2 (inv.)	Mezcla 3 (inv.)	Mezcla 4 (inv.)
Punto de fusión de gota ASTM D 127	°C	109	86,3	86,3	96,3	97,1
Punto de congelación ASTM D 938	°C	-	82,5	82,5	81,5	82,0
Color ASTM D 1500	-	1,5	0,5	0,5	0,5	<0,5
Índice de acidez ASTM D 1386	mg de KOH/g	14	13,5	13,5	25,7	13,5
Índice de saponificación ASTM D 1387	mg de KOH/g	37	29,0	29,0	55,0	29,0
Penetración de aguja a 25 °C ASTM D 1321	0,1 mm	12	10	8	12	8

(continuación)

		Sasolwax NCM 9383 (comp.)	Mezcla 1 (inv.)	Mezcla 2 (inv.)	Mezcla 3 (inv.)	Mezcla 4 (inv.)
Penetración de aguja a 40 °C ASTM D 1321	0,1 mm	27	26	23	32	24
Pico de fusión de DSC	°C	-	82,7	82,5	82,4	83,0

Las composiciones de cera de acuerdo con la invención, especialmente la mezcla inventiva 2, mostraron un ajuste mucho mejor a la cera de carnauba en lo que respecta a la dureza y al comportamiento de fusión (p. ej., pico de fusión de DSC, véase la tabla 4). De manera adicional, el color era mucho más claro que el de la cera de carnauba pura y la fase de fusión líquida es clara y transparente en comparación con un aspecto turbio no soluble, lo que puede tener ventajas en determinadas aplicaciones, tales como revestimientos. Una cera de Fischer-Tropsch oxidada saponificada (Sasolwax NCM 9383) mostró un punto de fusión de gota demasiado alto, pero puede utilizarse como componente adicional de la mezcla para modificar el índice de saponificación.

La mezcla inventiva 2 muestra un muy buen comportamiento de revestimiento sobre películas de PET.

En la tabla 5 se pueden observar los datos físicos de las mezclas de cera de carnauba con la composición de cera de la mezcla 2. Por lo tanto, la cera de carnauba T3 puede ser sustituida total o parcialmente por la mezcla inventiva 2.

Tabla 5: Datos físicos de diferentes mezclas de cera de carnauba y mezcla 2.

		Cera de carnauba T3	25 % Mezcla 2	50 % Mezcla 2	75 % Mezcla 2	100 % Mezcla 2
Punto de fusión de gota ASTM D 127	°C	85,7	83,8	83	84	86,3
Punto de congelación ASTM D 938	°C	77,5	76,5	78,5	80,5	82,5
Color ASTM D 1500	-	amarillo	7,2	6,4	4,2	0,5
Índice de acidez ASTM D 1386	mg de KOH/g	6	7,9	9,75	11,6	13,5
Índice de saponificación ASTM D 1387	mg de KOH/g	89	74	59	44	29,0
Penetración de aguja a 25 °C ASTM D 1321	0,1 mm	0	1	2	5	8
Penetración de aguja a 40 °C ASTM D 1321	0,1 mm	1	4	5	12	23
Pico de fusión de DSC	°C	82,3	79,9	78,5	80,8	82,5

Como el brillo de las composiciones de cera de carnauba sobre diferentes materiales es un criterio importante para muchas aplicaciones, el brillo de las mezclas de cera inventiva sobre el papel y el acero se ha comparado con el de la cera de carnauba pura (véase la tabla 6).

Tabla 6: Unidad de brillo (UB) de diferentes mezclas de cera de carnauba y mezcla 2.

		Cera de carnauba T3	25 % Mezcla 2	50 % Mezcla 2	75 % Mezcla 2	100 % Mezcla 2
Brillo de 60° (papel)	Antes del abrillantado	5,8	38,1	23,4	30	21,6
	Después del abrillantado	40,1	58	43	47,6	38,6
Brillo de 60° (acero)	Antes del abrillantado	2,8	6,2	9,6	7,4	6,5
	Después del abrillantado	50,7	44,6	43,3	64,4	55,5

Para la determinación del brillo, el papel y el acero se han recubierto con las respectivas mezclas de cera en un espesor de película de 120 µm (en húmedo). Más tarde se midió el brillo de acuerdo con la norma ASTM D 523 antes y después del abrillantado a un ángulo especular de 60 °C utilizando un medidor BYK Gardener Micro-Tri-Gloss. La unidad de brillo (UB) de 100 se asigna a un vidrio muy pulido plano, negro, con un índice de refracción de 1,567 para la línea D de sodio. Esto significa que cuanto más se acerque el valor a 100 UB, mejor será la brillantez. Como puede observarse en los valores de brillo (tabla 6), la mezcla de cera 2 y mezclas de la misma con cera de carnauba muestran valores de brillo mejores o al menos similares en comparación con la cera de carnauba pura, especialmente sin abrillantado.

En un etapa adicional, las dispersiones acuosas de cera de carnauba, la cera de Fischer-Tropsch oxidada y la mezcla inventiva 2 se produjeron (véase la tabla 7) con un sonotrodo ultrasónico (Hielscher Sonotrode UP400st). Los

- componentes se calentaron a 95 °C y se mezclaron adecuadamente mediante agitación para formar preemulsiones. A continuación, las preemulsiones agitadas se emulsionaron utilizando el sonotrodo sin impulsos durante 3 minutos ajustado a 200 W (resultando 100-150 W) con una amplitud del 100 %. Posteriormente, las emulsiones se enfriaron en un baño de hielo para obtener las dispersiones. Se ha comprobado la estabilidad y la distribución del tamaño de partícula de las dispersiones resultantes (tabla 7) y se ha descubierto que la dispersión de la mezcla de cera inventiva 2 muestra resultados comparables o incluso mejores con respecto a estos parámetros en comparación con la cera de carnauba.

Tabla 7: Formulación de las dispersiones acuosas y sus propiedades.

Componente [% en peso]	Descripción	Dispersión 1 (comp.)	Dispersión 2 (comp.)	Dispersión 3 (inv.)
Agua		70	70	70
Novelution 2205	2428+150EO	5	5	5
Cera de carnauba T3		25		
Sasolwax NCM 9381	Cera de FT ox.		25	12,5
Sasolwax C80	Cera de FT			12,25
Polyboost 165	Cera de PO			0,25
Prueba	Unidad			
Viscosidad Brookfield a 25 °C	mPa·s	102	190	192
Conductividad	µS/cm	105	122	112
Prueba de centrifuga	%	2	6	2
dM	µm	1,486	0,701	0,592
d50	µm	1,22	0,545	0,489
d90	µm	2,906	1,469	1,18
superficie específica	m ² /ml	8,363	16,46	17,8

- 10 La prueba de centrifuga es una prueba rápida para la estabilidad de las dispersiones. Se llenaron 10 ml de la dispersión de cera en un vaso con una escala de 0,1 ml y se centrifugaron durante una hora a 3100 min⁻¹ (2300 G). Después, el contenido de agua libre, que se formó en el fondo del vaso se determinó y se indica arriba en porcentaje. Cuanto menor sea el valor, mayor será la estabilidad de la dispersión.
- 15 El tamaño de partícula se midió por difracción láser con un instrumento de Beck-man Coulter (LS13320) utilizando 5 gotas de la dispersión diluidas en 30 ml de agua destilada. Cuanto menor sea el tamaño de partícula, mejor será la dispersabilidad de la composición de cera.
- 20 Por lo tanto, la mezcla de cera inventiva no solo puede utilizarse como sustituto de la cera de carnauba en lo que respecta a sus datos físicos, sino también con respecto a su compatibilidad de uso (p. ej., dispersabilidad), que a menudo era un problema con los sustitutos de la cera de carnauba conocidos en la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de cera que comprende:
- 5 - hidrocarburos de cera lineales y ramificados que tienen de 15 a 110 átomos de carbono; e
 - hidrocarburos oxidados,
- caracterizada por**
- 10 - un punto de congelación de 68 °C a 110 °C,
 - un índice de acidez de 3 a 30 mg de KOH/g
 - un índice de saponificación de 20 a 90 mg de KOH/g; y
 - una penetración de aguja a 25 °C inferior a 15 1/10 mm.
- 15 2. La composición de cera de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los hidrocarburos de cera y los hidrocarburos de cera utilizados para preparar los hidrocarburos oxidados proceden de hidrocarburos sintéticos, preferentemente obtenidos por síntesis de Fischer-Tropsch.
- 20 3. La composición de cera de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la composición de cera comprende además una cera de poliolefina.
- 25 4. La composición de cera de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la composición de cera comprende del 0,1 % al 5 % en peso de cera de poliolefina, preferentemente del 0,5 % al 2 % en peso.
- 30 5. La composición de cera de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en donde la cera de poliolefina es una cera de polialfaolefina, preferentemente una cera de polialfaolefina hiperramificada.
- 35 6. La composición de cera de acuerdo con la reivindicación 5, en donde una cera de poliolefina hiperramificada tiene un punto de reblandecimiento entre 70 °C y 80 °C y un peso molecular M_n , determinado por cromatografía de permeación en gel, superior a 4000 g·mol⁻¹.
- 40 7. La composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la penetración de aguja a 25 °C es igual o inferior a 10 1/10 mm, preferentemente igual o inferior a 8 1/10 mm.
- 45 8. La composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de cera además se **caracteriza por** una o más de las siguientes características:
- 50 - un punto de congelación entre 76 °C y 110 °C, preferentemente entre 76 °C y 90 °C, más preferentemente entre 76 °C y 85 °C,
 - un índice de acidez de entre 3 y 20 mg de KOH/g o de entre 6 y 20 mg de KOH/g, preferentemente de entre 3 y 15 mg de KOH/g o de entre 6 y 15 mg de KOH/g, más preferentemente de entre 10 y 15 mg de KOH/g,
 - un índice de saponificación de entre 25 y 80 mg de KOH/g, más preferentemente de entre 25 y 35 mg de KOH/g,
 - un punto de fusión de gota de entre 80 °C y 88 °C, preferentemente de entre 84 °C y 88 °C,
 - un pico de fusión de DSC de 82 °C a 84 °C,
 - un color inferior a 1, preferentemente igual o inferior a 0,5, y
 - una fase de fusión líquida clara y transparente.
- 55 9. La composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la masa molar, proporcionada como promedio en número, de los hidrocarburos de cera y/o de los hidrocarburos oxidados está entre 300 y 1500 g·mol⁻¹, preferentemente entre 400 y 1300 g·mol⁻¹ y más preferentemente entre 500 y 800 g·mol⁻¹.
- 60 10. La composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de moléculas de los hidrocarburos de cera y/o de los hidrocarburos oxidados en los que la cadena de carbono es lineal es superior al 75 % en peso, preferentemente superior al 80 % en peso.
- 65 11. La composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las moléculas ramificadas de los hidrocarburos de cera y/o de los hidrocarburos oxidados contienen más del 10 % en peso, más preferentemente más del 25 % en peso de moléculas, con ramificaciones de metilo y, opcionalmente, las moléculas no comprenden átomos de carbono cuaternarios.
- 65 12. La composición de cera de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los hidrocarburos oxidados están total o parcialmente saponificados.
- 65 13. La composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3 a 12, en donde más del 50 % en peso, preferentemente más del 90 % en peso, de la composición consiste en cera de poliolefina, hidrocarburos de cera e hidrocarburos oxidados.

14. Una composición de cera de carnauba parcialmente sustituida que comprende la composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y cera de carnauba en una relación en peso de 1:9 a 9:1, preferentemente de 1:3 a 3:1.
- 5 15. Dispersión acuosa que comprende la composición de cera de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 13 o una composición de cera de carnauba parcialmente sustituida de acuerdo con la reivindicación 14 y agua.
- 10 16. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende además al menos un tensioactivo, preferentemente al menos un emulsionante no iónico o una combinación de un emulsionante no iónico con un emulsionante aniónico.
- 15 17. Dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16, en donde la dispersión acuosa tiene conjunta o independientemente entre sí
- un contenido de sólidos superior al 20 % en peso,
 - una viscosidad Brookfield a 25 °C inferior a 500 mPa·s, y
 - un tamaño promedio de partícula (promedio en número) d_{50} inferior a 1 μm , preferentemente inferior a 0,5 μm .
- 20 18. Un método para mezclar una composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende al menos las siguientes etapas:
- proporcionar como componentes los hidrocarburos de cera, los hidrocarburos oxidados y opcionalmente la cera de poliolefina,
 - mezclar los componentes en estado fundido entre sí para obtener la composición de cera, y
 - solidificar la composición de cera, preferentemente mediante enfriamiento por pulverización o pastillado o solidificación en planchas.
- 25 19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde se muele la composición de cera en un molino de chorro después de la solidificación.
- 30 20. Un método para producir una dispersión acuosa de cera de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, que comprende al menos las siguientes etapas:
- proporcionar la composición de cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o la composición de cera de carnauba parcialmente sustituida de acuerdo con la reivindicación 14 en estado fundido,
 - añadir agua y el tensioactivo en cualquier orden a la composición de cera fundida,
 - emulsionar los componentes juntos en un homogeneizador de alta presión, un autoclave o con un sonotrodo ultrasónico.
- 35 21. El uso de las composiciones de cera de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13 como sustituto total o parcial de la cera de carnauba o de la cera de candelilla.
- 40 22. Una composición de abrillantador, cuidado personal o tóner que comprende la composición de cera de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13 o la composición de cera de carnauba parcialmente sustituida de acuerdo con la reivindicación 14, preferentemente seleccionada entre el grupo de betún, abrillantador para carrocerías, abrillantador para plásticos, abrillantador para metales o revestimiento para alimentos o cuidado labial o tóner químico.
- 45 23. La composición de acuerdo con la reivindicación 22 que comprende del 1 % al 50 % en peso de la composición de cera o de la composición de cera de carnauba parcialmente sustituida, preferentemente, del 2 % al 30 % en peso, más preferentemente, del 3 % al 15 % en peso, y mucho más preferentemente, del 5 % al 12 % en peso.
- 50

