

196076

90



196076

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España

a favor de

Don Werner Schlüter
de nacionalidad alemana

residente en

Hamburg-Hummelsbüttel (Alemania)
Alte Landstrasse, 180

por:

***PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
ESTERES DE ACIDOS GRASOS***

=====



10
196076

R.M.

5
10
Es sabido que las grasas pueden mejorarse mediante reesterificación. Así el sebo, los aceites endurecidos etc., cuyo punto de fusión es superior a la temperatura del cuerpo, con ácidos grasos que no se contienen en ellos por su naturaleza, como el ácido butílico, se reesterifican en glicéridos poliácidos que presentan una consistencia a modo de manteca o grasa sólida, y que ofrecen un sabor perfecto y son bien digeribles. Por consiguiente en ellos se recambia uno o más radicales de ácido graso de los glicéridos para conseguir grasas comestibles utilizables.

15
20
25
Se ha intentado también preparar ésteres parciales con grupos hidroxilo libres, como monoglicéridos y biglicéridos, calentando a 170° hasta 205°C al abrigo del oxígeno del aire triglicéridos con glicerina en presencia de ácidos minerales y/o separando por destilación el agua en exceso en presencia de catalizadores, como sales de calcio o de sodio. Los rendimientos han sido sin embargo extraordinariamente poco satisfactorios y por eso se ha recomendado agregar a la mezcla de triglicérido y glicerina ésteres parciales con grupos hidroxilo libres, debiendo dichos ésteres parciales iniciar la reesterificación. También se ha propuesto agregar a la mezcla monoglicéridos y/o diglicéridos que, sin embargo, no han podido obtenerse por ninguno de los métodos conocidos y se ha llamado la atención sobre el hecho de que hasta el presente se ignora la preparación de mono o diglicéridos y se ha puesto en duda su existencia, pues no deben existir en la naturaleza, mientras están



196076

5 muy extendidos los triglicéridos. Según otro método conocido, a la mezcla de glicerina y ácido graso se han incorporado jabones como catalizadores y también se han esterificado ácidos grasos libres con glicerina. Pero en todos los casos no se ha conseguido jamás obtener mono o diglicéridos o ésteres neutros de composición perfectamente determinada y de magnitudes moleculares determinadas. Más bien se originaban mezclas siempre complicadas, de las que no podían aislarse cuerpos bien individualizados.

10 Ahora bien, se ha descubierto que se consigue obtener con excelente rendimiento ésteres de ácido graso con grupos hidroxilo libres mediante reesterificación de triglicéridos, cuando éstos se tratan con alcoholes polivalentes, como glicerina, y ácido graso libre a temperaturas algo altas, preferentemente superiores a 100° y preferentemente entre 160 y 220°. Esta transformación estérica se realiza preferentemente en presencia de un catalizador, p. ej. metales, especialmente del grupo primero y segundo del sistema periódico, o en presencia de sus óxidos o sales y con exclusión del oxígeno atmosférico. Según 15 una forma especial de ejecución del invento, el tratamiento térmico se efectúa a presión reducida, preferentemente de unos 20 a 40 mm Hg. El agua de reacción puede entonces separarse por destilación y la mezcla de reacción se debe con preferencia 20 agitar bien.

25 Según el invento pueden tratarse de modo similar grasas neutras saturadas con ácidos grasos saturados o grasas no saturadas con ácidos grasos no saturados o grasas saturadas con ácidos grasos no saturados o inversamente, grasas no saturadas con



196076¹⁰

4
5
10
ácidos grasos saturados o parcialmente saturadas con no saturados o parcialmente no saturados con saturadas, para producir medios emulsionadores que proporcionen emulsiones de agua en aceite o de aceite en agua o mezclas de ambas. Según otra forma de ejecución del invento la grasa neutra puede emplearse en exceso, p.ej. de 51 hasta 99 % y de 49 hasta 1 % de ácido graso. Pero también puede emplearse en exceso el ácido graso, p. ej. de 51 hasta 99 % de ácido graso por 49 hasta 1 % de grasa neutra. La adición de alcohol polivalente se regula según el grado de reesterificación deseado. En los siguientes ejemplos las partes señalan siempre partes en peso.

En ellos significa: Fp = punto fusión (sin corregir)

JZ = índice de yodo

MG = peso molecular

AZ = número de acetilos

OHZ = número de hidroxilos

15
Ejemplo 1:

50 partes de grasa de coco, Fp 26,2°, JZ = 14

50 partes de ácido esteárico, Fp 56°, JZ = 5

20 40 partes glicerina

2 partes catalizador

se esterifican durante dos horas con reflujo a un vacío de 25 mm Hg y a una temperatura de 185° agitando enérgicamente.

El producto posee las siguientes constantes:

25 Fp = 48,2°

MG = 363

AZ = 177

OHZ = 201

JZ = 7,6



10

1 96 076

Se trata por consiguiente de un monoglicérido prácticamente puro con dos grupos hidroxilo libres en cada molécula. Con agua da el producto una emulsión homogénea extraordinariamente estable del tipo aceite en agua.

5

Ejemplo 2:

50 partes aceite de pescado, Fp - 2°, JZ = 131

50 partes ácido oléico, Fp 16°, JZ = 90

40 partes glicerina

2 partes catalizador

10

se calientan exactamente como en el ejemplo 1 durante 2 horas con reflujo haciendo pasar una corriente de nitrógeno. El producto tiene las siguientes constantes:

Fp = 18°

MG = 385

15

AZ = 161

OHZ = 182

JZ = 107.

Da una emulsión de agua en aceite.

Ejemplo 3:

20

Si se mezclan 100 partes del producto del ejemplo 1 con 100 partes del producto del ejemplo 2, entonces la mezcla presenta las siguientes constantes:

Fp = 33,8 °

MG = 374

25

AZ = 168

OHZ = 193

y da una emulsión del tipo agua en aceite-aceite en agua. Si se agitan 100 g de la mezcla con 350 cc de agua con la temperatura del local, entonces se forma primeramente una emulsión de



196076

agua en aceite. Si se agregan más cantidades de agua, entonces después de breve tiempo tiene lugar una inversión al tipo de aceite en agua. En el estadio intermedio, o sea en el estadio en que varía el tipo de la emulsión de agua en aceite al de aceite en agua, se presenta un fenómeno análogo a la descomposición. Este al seguir agregando porciones de agua, se convierte en una emulsión llana y homogénea del tipo aceite en agua. Tiene por tanto la apariencia de si se rompiese la emulsión. Pero si se agita agregando más agua, entonces la masa de aspecto de sémola se transforma sorprendentemente de nuevo en una emulsión llana y homogénea, que ahora se presenta como emulsión de aceite en agua. Ha tenido por consiguiente lugar una inversión del tipo de la emulsión y la obtenida de aceite en agua es extraordinariamente estable. Se obtiene el mismo tipo de emulsión cuando la grasa neutra o el ácido graso y la grasa neutra contienen mezclas de ácidos grasos saturados y no saturados, como se desprende de los ejemplos 4, 7, 8, 9, 12 y 13.

Ejemplo 4:

20 50 partes de aceite de pescado, Fp - 2^o, JZ = 131
 50 partes de ácido esteárico, Fp 56^o, JZ = 5
 60 partes glicerina

se calienta durante 2 horas como en el ejemplo 1 en presencia de 3 partes de óxido de zinc y carbonato sódico como catalizador. El producto tiene las siguientes constantes:

25 Fp = 54,2^o
 MG = 360
 AZ = 180
 OHZ = 208
 JZ = 55,2



1 96 076

También este producto da con agua una emulsión muy estable del tipo agua en aceite- aceite en agua correspondiente al ejemplo 3. Las emulsiones son más estables que las que solo presentan un tipo de emulsión.

5 Ejemplo 5:

100 partes de aceite de pescado Fp - 2º, JZ = 139
40 partes de glicerina
2 partes de catalizador

10 tratadas en las condiciones del ejemplo 1, dan un producto de las siguientes constantes:

Fp = 33,8º

MG = 665

AZ = 17

OHZ = 17

15 JZ = 126

100 partes del producto fijan aproximadamente hasta 300 partes de agua y dan una emulsión del tipo agua en aceite, que se descompone después de breve tiempo. Por consiguiente si se suprime el ácido graso en la reesterificación, en condiciones exactamente iguales solo se logra una reesterificación pequeñísima y un producto no individualizado. Solo puede fijar poca agua y da emulsiones poco estables.

20 Ejemplo 6:

98 partes de aceite de pescado, Fp - 2º, JZ = 131

25 2 partes de ácido esteárico, Fp 56º, JZ = 5

40 partes glicerina

2 partes catalizador

se tratan como en el ejemplo 1. El producto tiene las siguientes propiedades:

1 96 076



Fp = 35,6°

MG = 595

AZ = 98

OHZ = 106

JZ = 128

100 partes del producto dan con 1000 partes de agua una emulsión muy estable del tipo agua en aceite.

Ejemplo 7:

90 partes de aceite de pescado, Fp = 2°, JZ = 131

10 partes ácido esteárico, Fp 56°, JZ = 5

40 partes glicerina

2 partes catalizador

se tratan como en el ejemplo 1 en corriente de anhídrido carbónico durante 2 horas. El producto tiene las siguientes constantes:

Fp = 36,8°

MG = 560

AZ = 133

OHZ = 147

JZ = 122

Si se mezclan 100 partes del producto con 200 partes de agua, entonces se obtiene una emulsión estable del tipo agua en aceite. Si se agregan más porciones de agua, entonces la emulsión se invierte en el tipo aceite en agua y puede recibir sin más otras 800 partes de agua.

Ejemplo 8:

80 partes de aceite de pescado, Fp = 2°, JZ = 131

20 partes ácido esteárico, Fp 56°, JZ = 5

40 partes de glicerina

2 partes catalizador



1 96 076

se calientan como en el ejemplo 1 durante 2 horas con reflujo y a un vacío de 30 mm Hg y luego durante otra hora se sigue calentando con refrigerador descendente. El agua que se forma se separa constantemente por destilación. El producto tiene las siguientes características:

5

Fp = 44,2°

MG = 501

AZ = 177

OHZ = 202

10

JZ = 104

Si 100 partes de este producto se agitan con 75 partes de agua, se obtiene una emulsión de agua en aceite. Agregando más cantidades de agua se invierte la clase de emulsión en una de aceite en agua, la cual fija todavía otras 1000 partes de agua.

15

Ejemplo 9:

50 partes de aceite de pescado, Fp - 2°, JZ = 131

50 partes ácido esteárico, Fp 56°, JZ = 5

40 partes glicerina.

2 partes catalizador

20

se tratan como en el ejemplo 1. El producto tiene las siguientes propiedades:

Fp = 54,2°

MG = 360

AZ = 180

25

OHZ = 204

JZ = 55,2

El producto fija 40 partes de agua por 100 partes del mismo y proporciona una emulsión de agua en aceite. Agregando más can-



1 96 076

tidades de agua, se invierte en el tipo de aceite en agua y puede fijar todavía otras 1400 partes de agua.

Ejemplo 10:

- 5 100 partes de ácido esteárico, Fp 56^o, JZ = 5
- 80 partes glicerina
- 2 partes catalizador

se esterifican según el ejemplo 1. El producto tiene las siguientes constantes:

- 10 Fp = 52^o
- MG = 458
- AZ = 150
- OHZ = 169
- JZ = 4,9.

15 Este ejemplo se llevó a cabo sin grasa neutra. En contraposición a los otros ejemplos se esterifica aquí solo un ácido graso con glicerina. El producto por unas 100 partes fija unas 1000 partes de agua y da una emulsión de aceite en agua, la cual sin embargo no es estable y se descompone ya después de breve tiempo.

20 Ejemplo 11:

- 98 partes de ácido esteárico, Fp 56^o, JZ = 5
- 2 partes aceite de pescado, Fp -2^o, JZ = 131
- 80 partes glicerina
- 2 partes catalizador

25 se reesterifican como en el ejemplo 1. El producto presenta las siguientes constantes:

- Fp = 49^o
- MG = 452.
- AZ = 154
- OHZ = 174
- JZ = 6,7



1 96 076

El producto permite elaborarse con más de 10 veces su cantidad de agua en una emulsión estable de aceite en agua.

Ejemplo 12:

5

- 80 partes ácido esteárico, Fp 56º, JZ = 5
- 20 partes de aceite pescado, Fp -2º, JZ = 131
- 70 partes glicerina
- 2 partes catalizador

se esterifican también según el ejemplo 1. El producto tiene las siguientes características:

10

- Fp = 40,8º
- MG = 385
- AZ = 160
- OHZ = 182
- JZ = 6,7.

15

Mezclando con partes iguales de agua se obtiene una emulsión de agua en aceite, la cual agregando más agua se invierte en una emulsión muy estable de aceite en agua, que por 100 partes de éster puede fijar más de 1200 partes de agua.

Ejemplo 13:

20

- 50 partes ácido esteárico, Fp 56º, JZ = 5
- 50 partes aceite de pescado, Fp -2º, JZ = 131
- 40 partes glicerina
- 2 partes catalizador

tratadas según el ejemplo 1, dan un producto de las siguientes propiedades:

25

- Fp = 54,2º
- MG = 360
- AZ = 180
- OHZ = 204
- JZ = 55,2



196076

Ejemplo 14:

50 partes de grasa de coco, Fp 26,2^o, JZ = 14

50 partes ácido esteárico, Fp 56^o, JZ = 5

40 partes pentearitrita

2 partes catalizador

se reesterifican como en el ejemplo 1. El producto tiene las siguientes constantes:

Fp = 37,2^o

MG = 418

AZ = 189

OHZ = 220

JZ = 8,2

Con agua da una emulsión estable del tipo aceite en agua.

Según el invento pueden agregarse a la mezcla de grasa y ácido graso, glicerina y también otros alcoholes polivalentes, como glicoles, eritrita, pentaeritrita o manita, sorbita, heptita o similares, obteniéndose ésteres parciales con radicales alquilólicos mezclados.

Como catalizadores se prestan los metales de los grupos primero y segundo del sistema periódico, como el zinc, calcio o sus óxidos, como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, o sus sales, como carbonatos, bicarbonatos, fosfatos etc. de los metales alcalinos, del magnesio o del aluminio etc.

La esencia del invento debe verse en el hecho de que pueden obtenerse ésteres de ácidos grasos de cualquier grado de reesterificación perseguido con grupos hidroxilo libres, cuando se tratan triglicéridos como aceites o grasas naturales o sintéticas, con ácidos grasos en presencia de la cantidad re-



1 96 076

5 querida de alcohol, o inversamente, se tratan ácidos grasos con triglicéridos. De los ejemplos se desprende que pueden prepararse mono o/y diglicéridos prácticamente puros y todos los ésteres parciales situados entre el ácido graso y el triglicérido, con cualquier número previamente determinable de grupos hidroxilo libres, y empleando polialcoholes superiores a los trivalentes, pueden también obtenerse los correspondientes tetraésteres, pentaésteres, hexaésteres, etc.

10 También es esencial el que se reesterifiquen triglicéridos de ácidos grasos saturados y no saturados con ácidos grasos saturados y no saturados. Los participantes saturados de la reacción dan emulsiones de aceite en agua. Los participantes no saturados de la reacción dan emulsiones de agua en aceite. Mezclas de elementos saturados y no saturados dan mezclas de
15 ambas. Los análisis han demostrado que la relación de las emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, siempre que se ha tratado de emulsiones mezcladas, es en la emulsión la misma que la de los participantes de la reacción, con enlaces saturados y no saturados que se esterifican. Las emulsiones de los
20 ésteres de elementos saturados o no saturados según el presente procedimiento, son estables. Pero la estabilidad se mejora empleando mezclas.

25 Las emulsiones pueden también obtenerse con otros líquidos polares conteniendo grupos hidroxilo, como alcoholes, acetona o similares o sus mezclas con agua. Una propiedad muy ventajosa de las nuevas emulsiones es la de que poseen una elevada capacidad de fijación de sustancias orgánicas e inorgánicas, de manera que se prestan excelentemente como base para ungüentos



196076.

o pomadas, para fijar los medicamentos, para aplicaciones cosméticas, en la industria de los alimentos y para múltiples aplicaciones industriales. De los productos del presente invento pueden obtenerse pomadas para aplicaciones dermatológicas, p. ej. para tratar enfermedades del pelo, pomadas que pueden quitarse fácilmente por lavado con agua tibia, en tanto que las pomadas hasta ahora utilizadas no se pueden quitar p. ej. del pelo más que con gran dificultad.

Mientras que hasta el presente solo se han podido fabricar jabones superengrasados con un contenido hasta de 2 % de grasa libre como máximo, según el presente invento pueden obtenerse jabones, cremas para afeitar etc. que contengan 20, 40, 60 % de grasa libre y más, las cuales ejercen una excelente acción sobre la piel, de suerte que se prestan excelentemente para la higiene del tocador, la de los niños lactantes, para médicos y en general donde convenga un tratamiento suave y que no perjudique la piel. Al mismo tiempo la acción de limpieza y el poder de purificación y fijación de los nuevos productos es bastante grande.

Los emulsionadores obtenidos del tipo agua en aceite o aceite en agua o los mezclados pueden también mezclarse extraordinariamente bien con grasas o aceites animales, vegetales o sintéticos, lo mismo que con aceites minerales y presentan una capacidad extraordinariamente grande y muy conveniente de los aceites y grasas para la fijación de agua.

Ejemplo 15:

- 100 partes de grasa de coco, Fp 26,2°, JZ = 14
- 100 partes de aceite de pescado endurecido, Fp = 32°
- 4 partes de emulsionador según el ejemplo 9.

196076

to



dan una mezcla que fija hasta 40 % de su peso en agua sin que se destruya la emulsión.

=====
=====

196076



N O T A

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos con grupos hidróxidos libres por reesterificación de triglicéridos con alcoholes polivalentes, caracterizado porque se tratan triglicéridos con alcoholes polivalentes, como glicerina y ácido graso libre a temperaturas algo altas, preferentemente superiores a 100° y preferentemente entre 160 y 220°.

10 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la reesterificación se realiza en presencia de un catalizador, como metales del grupo primero o segundo del sistema periódico o de sus óxidos o sales y preferentemente con exclusión del oxígeno del aire.

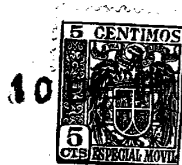
15 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, caracterizado porque el tratamiento térmico se realiza a presión reducida, preferentemente a 20-40 mm. Hg.

20 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque el agua de reacción y/o el alcohol en exceso se elimina por destilación total o parcialmente.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de reacción se agita vivamente, p. ej. haciendo pasar a través de ella un gas inerte.

25 6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque uno de los participantes de la reacción, el triglicérido, el ácido graso o ambos, contienen enlaces no saturados.

1 96 076



7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6, caracterizado porque la grasa neutra se emplea en exceso, p. ej. 51 a 99 % de grasa neutra por 49 a 1 % de ácido graso.

5 8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6 caracterizado porque el ácido graso se emplea en exceso p. ej. 51 hasta 99 % por 49 hasta 1 % de grasa neutra.

9.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos.

10 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Enero de 1951.

A handwritten signature in cursive script is located below the date. The signature appears to be 'C. M. U.' or similar, written in dark ink.