



258524

258524

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España y todos sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

LEDOGA S. p. A.

entidad italiana, domiciliada en Vía Roberto Lepetit 10, MILAN (Italia), relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE GLICÉRIDOS MODIFICADOS".

=====

Prioridades: Solicitud de patente italiana nº 22.761 del 11 Noviembre 1959.

Solicitud de patente de adición italiana nº 1.837, del 16 de marzo de 1960.



MEMORIA DESCRIPTIVA 258524

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de glicéridos modificados que pueden ser empleados provechosamente como emulgentes, agentes de superficie activa y dispersantes.

Es conocido que las sustancias grasas que se encuentran en la naturaleza están compuestas principalmente de triglicéridos y que es posible obtener, por esterificación de ácidos grasos con glicerina, mezclas de mono-, di-, y triglicéridos.

También es conocido que los mono- y diglicéridos de ácidos grasos tienen propiedades de superficie activa y que su naturaleza no tóxica e inocua hace recomendable su empleo en la industria de la alimentación.

Un objeto de la presente invención es proporcionar glicéridos modificados que tienen propiedades de superficie activa muy mejoradas con respecto a las de los mono-, di- y triglicéridos conocidos hasta la fecha: con ello se abre un campo muy ancho de aplicación práctica y de empleo para los productos de la invención por el hecho de que estos últimos son aptos para ser empleados provechosamente no solo como emulgentes sino también como detergentes, dispersantes y agentes de superficie activa en general. Otro objeto de esta invención es proporcionar un método simple y económicamente aceptable para producir dichos glicéridos modificados.

El procedimiento según la presente invención com-



30 prende las etapas de hacer reaccionar en fase líquida
un glicérido con un alcohol polihídrico que tenga por
lo menos cinco átomos de carbono, en presencia de una
substancia catalizadora seleccionada entre el grupo
formado por los carbonatos, los alquilatos y los fos-
fatos de metales alcalinos, a una temperatura de desde
35 unos 20°C hasta unos 120°C, y durante un período de
desde unas 6 horas hasta unas 16 horas.

Las temperaturas preferidas oscilan entre unos
80°C y unos 100°C, y la duración de la etapa de reac-
ción depende en gran manera de la temperatura de la
40 mezcla reaccionante, de la cantidad de catalizador
que se utiliza, y de la naturaleza y concentración
del catalizador alcalino seleccionado.

No se pueden establecer límites críticos para la
cantidad de catalizador a utilizar: los ejemplos prác-
45 ticos que se darán más adelante proporcionarán algunas
sugerencias solamente a modo de orientación. La prác-
tica de la invención sugerirá en cada caso individual
la cantidad de catalizador más adecuada.

La reacción se efectúa en fase líquida: esto sig-
50 nifica que es necesario el empleo de un disolvente ade-
cuado para el éxito de la etapa de reacción.

En general, todos los disolventes orgánicos que
no dan lugar a reacciones secundarias indeseables, son
adecuados para ser empleados en el procedimiento según



55 la presente invención, pero los siguientes se encuentran entre los que se ha demostrado que son más adecuados:

- Las aminas alifáticas terciarias tales como la trimetilamina, trietilamina;
- Las aminas heterocíclicas tales como la piridina;
- 60 - Las amidas tales como la formamida; N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidina;
- El dimetilsulfóxido.

Entre ellos, los preferibles son la N,N-dimetilformamida y el dimetilsulfóxido.

65 Entre los glicéridos que pueden modificarse según la invención de modo que proporcionen productos nuevos y mejorados según se ha reseñado más arriba, pueden mencionarse todas las substancias grasas que se encuentran en la naturaleza, bien del reino animal,
70 bien del reino vegetal, y las substancias grasas sintéticas, hidrogenadas o no hidrogenadas. Por ejemplo, sin dar una lista exhaustiva, pueden citarse el aceite de coco, el aceite de palma, el aceite de semilla de palma, el aceite de linaza, el aceite de semilla de algodón, el aceite de oliva, el aceite de cacahuete,
75 el aceite de ricino, el sebo, la manteca de cerdo y los diglicéridos y triglicéridos sintéticos y mezclas de los mismos en cualquier proporción.

80 Entre los alcoholes polihídricos que pueden utilizarse, se pueden mencionar, los pentitoles, tales como xilitol, adonitol, arabitol, los hexitoles tales



258524

como manitol, sorbitol, dulcitol, los heptitales tales como perseitol y volemitol.

85 Los compuestos de glicéridos con xilitol han resultado ser los más interesantes entre los derivados de glicéridos que pueden obtenerse con el procedimiento según la invención. Además, como se describirá en detalle más adelante, estos glicéridos modificados son susceptibles de reaccionar fácilmente con óxidos de etileno, para dar productos de condensación en los que se han descubierto excelentes propiedades emulgentes.

90

La invención se ilustra, pero no se limita, con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.

95 Se añaden 762 gramos de sebo de buey y 18 gramos de carbonato potásico a una solución de 206 gramos de xilitol en 650 mls. de N,N-dimetilformamida. La mezcla reaccionante es calentada a 90-95°C durante 16 horas con fuerte agitación. Se destila el disolvente por completo

100 y se obtienen 960 gramos de un producto soluble en aceite que tiene un buen poder emulgente.

Ejemplo 2

105 Se añaden 803 gramos de aceite de palma y 16 gramos de carbonato potásico a una solución de 245 gramos de sorbitol anhidro en 700 mls. de dimetilsulfóxido. La etapa de reacción se realiza durante 12 horas, de acuerdo con las técnicas del ejemplo 1 citado más arriba.



258524

110 Se destila el disolvente por completo y se obtienen 1.000 gramos de un producto cerúleo, soluble en aceite que tiene un buen poder emulgente.

Ejemplo 3

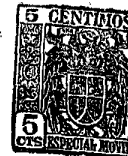
115 Se añaden 700 gramos de aceite de coco y 17 gramos de trifosfato sódico a una solución de inositol en 500 mls. de trimetilamina. La mezcla reaccionante es calentada a 80-85°C durante 10 horas con agitación enérgica. Se destila el disolvente por completo al vacío y se obtienen 860 gramos de un producto soluble en aceite que tiene un poder emulgente satisfactorio.

120 Como se ha reseñado brevemente más arriba, el producto obtenido según la invención, en las condiciones especificadas precedentemente, por reacción de un glicérido con un alcohol polihídrico que tenga por lo menos 5 átomos de carbono, puede condensarse con óxido de etileno para dar una serie de productos de superficie activa que presentan propiedades muy interesantes como emulgentes, agentes de superficie activa y detergentes.

130 Los siguientes ejemplos 4 a 8 están encaminados especialmente a la preparación de productos de condensación, de los productos de reacción de un glicérido con un alcohol polihídrico con óxido de etileno.

Ejemplo 4

Un kilogramo de sebo de buey, modificado con xilitol según el procedimiento explicado en los ejem-



258524

135 plos anteriores 1 a 3, y teniendo un índice de hidroxilo de 245'5 y un peso molecular (calculado) de 982, se trata en un autoclave con 1.558 gramos de óxido de etileno, o sea 30 moléculas de óxido de etileno por molécula de glicérido modificado, a una temperatura comprendida entre 90°C y 100°C y a una presión de
140 2 Kg/cm² y en presencia de 0'5 gramos de hidróxido potásico disuelto en una cantidad de agua igual a su peso. En general, a fin de llevar a cabo de manera adecuada la reacción de condensación, es necesario tener por lo menos 15 moléculas de óxido de etileno por molécula
145 de glicérido modificado. La absorción de óxido de etileno finaliza dentro de 50 minutos. Se obtienen 2.600 gramos de un aceite pardo soluble en agua.

Ejemplo 5

150 Un kilogramo de sebo de buey modificado con xilitol, preparado de acuerdo con la técnica de los ejemplos anteriores 1 a 3 inclusive, y teniendo las mismas características del descrito en ejemplo 4, se trata en un autoclave con 0,886 kg. de óxido de etileno, o sea, 20 moléculas de óxido de etileno por molécula de glicérido modificado, a la temperatura de 130°C y a una presión de 2'5 kg/cm², y en presencia de 1 gramo de hidróxido
155 sódico disuelto en 1 gramo de agua. La absorción de óxido de etileno finaliza dentro de 30 minutos. Se obtienen 2'500 kg. de un aceite de color ámbar oscuro, que es soluble en agua en cualquier proporción.
160

Ejemplo 6

Un kilogramo de aceite de palma modificado con xili-



258524

165 tol de acuerdo con cualquiera de los métodos expuestos en los ejemplos 1 a 3, y teniendo un índice de hidroxilo de 285 y un peso molecular calculado de 927'7, se trata en un autoclave con 1.500 gramos de óxido de etileno, o sea, 30 moléculas de óxido de etileno por molécula de glicérido modificado, a la temperatura de 130°C y a una presión de 3 kg/cm², en presencia de 1 gramo de hidróxido potásico disuelto en 1 gramo de agua. La absorción de óxido de etileno finaliza dentro de 30 minutos. Se obtienen 1'700 kg. de un aceite rojizo y este producto puede ser fácilmente dispersado en agua, dando una emulsión estable.

175 Ejemplo 7

180 Un kilogramo de aceite de palma modificado con xilitol de acuerdo con las técnicas descritas en cualquiera de los ejemplos anteriores y teniendo las mismas características del glicérido modificado del ejemplo 6, se trata en un autoclave con 0'715 kg. de óxido de etileno, o sea, 15 moléculas de óxido de etileno por molécula de glicérido modificado, a una temperatura comprendida entre 110°C y 120°C, a una presión de 2 Kg/cm² y en presencia de 0'75 gramos de hidróxido potásico disuelto en una cantidad igual de agua. La absorción de óxido de etileno finaliza dentro de 30 minutos. Se obtienen 1'700 kg. de un aceite rojizo y este producto puede ser fácilmente dispersado en agua, dando emulsiones estables.

190 Ejemplo 8

Un kilogramo de aceite de palma modificado con

258524



195 xilitol, teniendo las mismas características químicas
que los productos descritos en los ejemplos anterio-
res, se trata en un autoclave con 0'948 kg. de óxido
de etileno, o sea 20 moléculas de óxido de etileno
por molécula de glicérido modificado, a una tempera-
tura comprendida entre 100°C y 110°C, en presencia
de 1 gramo de hidróxido potásico disuelto en 1 gramo
200 de agua, a una presión de 2 kg/cm². La absorción del
óxido de etileno finaliza dentro de 35 minutos. Se ob-
tienen 1'935 kg. de un producto aceitoso; este produc-
to puede ser fácilmente dispersado en agua, dando emul-
siones estables.

205 Los productos fabricados de acuerdo con la inven-
ción, y especialmente los derivados del xilitol, son
emulgentes eficaces que no requieren ser mezclados con
otras sustancias, por ejemplo con una clase de esteres
parciales conocidos: los productos fabricados de acuer-
do con la invención son en realidad emulgentes eficaces
210 aptos para un gran número de finalidades practicadas,
y sobre todo, son eficaces cuando se emplean solos, de-
bido a su posibilidad de formar emulsiones estables en
agua, sin necesidad de ninguna clase de coemulgentes o
coadyuvantes.

215 Por ejemplo, es sabido que los éteres hidroxipo-
lioxietilénicos de ésteres parciales de aceites grasos
de cadena larga, altamente hidrofílicos, no son por si
mismos emulgentes particularmente eficaces para muchos

25859



220 usos y por ello nunca pueden ser empleados solos para formar emulsiones estables. En la práctica, por lo menos la mayoría de los emulgentes de la técnica anterior y contemporánea son empleados en composición sinérgica o combinada para compensar y neutralizar mutuamente sus efectos indeseables y para reforzar, hasta donde sea posible, las propiedades requeridas o deseadas de estos productos. Esto no es ya necesario empleando los productos de esta invención, puesto que estos últimos son eficaces por sí mismos.

230 A fin de dar una descripción aun más clara y de permitir una apreciación tangible de las interesantes propiedades de los productos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención, se facilitan las tablas siguientes que dan unas cuantas de las características experimentales que se han encontrado con relación a las propiedades más importantes que generalmente se exigen a la clase de productos a que pertenecen los productos fabricados de acuerdo con la invención.

235 Tensión superficial

240 Esta propiedad se ha medido en una solución acuosa al 0.1% del agente de superficie activa que se examina, y se expresa en dinas por centímetros.

	Aceite de semilla de algodón-xilitol.....	30'20 dinas por cm.
	Estearato de xilitol.....	30'20 dinas por cm.
245	Aceite de palma-sorbitol.....	29'34 dinas por cm.
	Aceite de palma-xilitol.....	31'94 dinas por cm.



25852

250 Los agentes de superficie activa más disponibles en el mercado muestran una tensión superficial que varía entre 32'0 y 29'50 dinas por cm: esto significa que los agentes de superficie activa fabricados de acuerdo con la invención son completamente satisfactorios a este respecto.

255 Los productos de la invención, sin embargo, son indudablemente mejores que los mono- y diglicéridos desde el punto de vista de la tensión superficial.

Tensión interfacial

260 Esta propiedad ha sido investigada con respecto a parafina líquida de un peso específico 0'883 y una tensión superficial de 31'8 dinas por cm. La disolución de producto ensayado era una solución en agua al 0'1%.

Sebo de buey-xilitol 1'73 dinas por cm.
Aceite de palma-sorbitol 1'73 dinas por cm.

265 El valor máximo que se puede obtener con agentes de superficie activa comerciales es de 1'73 dinas por cm.

Formación de espuma

270 Los productos fabricados de acuerdo con la invención han mostrado un comportamiento variable con referencia a la formación de espuma. Varían desde productos que prácticamente no forman espuma en solución acuosa (aceite de palma-sacarosa) hasta productos capaces de formar una espuma abundante y persistente ta-



258524

275 les como, por ejemplo, monolaurato de sacarosa que es
capaz de formar en las condiciones especificadas en
los pertinentes standards A.S.T.M., una espuma de una
altura de 123 mm. y con un grado de persistencia de
0'96. La persistencia se expresa por la relación entre
280 la altura de la capa de espuma o "cabeza" después de
cinco minutos de su formación y la altura de la "ca-
beza" de espuma recién formada.

Poder emulgente

Los productos fabricados de acuerdo con el método
de la presente invención han mostrado un comportamiento
285 muy satisfactorio con referencia a esta propiedad físi-
ca.

El poder emulgente se ha medido mezclando 90 mls.
de una solución acuosa al 0'1% del agente de superficie
activa sometido a ensayo, con 10 mls. de aceite de oli-
290 va. Las emulsiones se han preparado en un molino coloi-
dal "Ultraturrax" durante 5 minutos y se han comprobado
los mls. de aceite liberado después de cinco minutos de
haber preparado la emulsión.

Los productos más interesantes son los condensa-
295 dos con óxido de etileno y especialmente el estearato de
xilitol condensado con óxido de etileno. Este producto
no ha liberado más que 1 ml. de aceite de oliva, cinco
minutos después de haber preparado la emulsión. Estos
resultados demuestran que los productos de la invención,
300 por si solos, son capaces de proporcionar un poder emul-

258524



gente comparable al de los agentes emulgentes compuestos actualmente disponibles en el mercado.

Es de notar que la concentración que ha sido elegida para los ensayos, o sea la de 0,1%, es ciertamente superior que la concentración micelar crítica, de modo que los resultados conseguidos corresponden, en general, al valor máximo que se puede obtener en la práctica.

A modo de conclusión se puede afirmar por consiguiente que los productos fabricados de acuerdo con el método de la presente invención son indudablemente mejores que los mono- y diglicéridos. Especialmente los esteres de xilitol, bien solos, bien condensados con óxido de etileno, tienen un poder emulgente muy elevado. Este hecho entraña un buen número de consecuencias interesantes, especialmente por lo que se refiere a la industria de la alimentación, puesto que su eficacia, junto con su absoluta inocuidad, les convierten en especialmente recomendables para este campo particular de aplicaciones prácticas.

Finalmente, vale la pena de subrayar que los productos de la presente invención abarcan una escala muy ancha de capacidades de formación de espuma: desde prácticamente cero hasta valores muy elevados. Esta propiedad permite anticipar muchos progresos interesantes puesto que hay casos en los cuales es conveniente un elevado poder detergente a la par que una formación



258524

de espuma tan baja como sea practicable.

330 Se ha descrito así la invención con detalle
en relación con algunos ejemplos de realización de la
misma, entendiéndose que la invención es susceptible de
todas las variantes y modificaciones que están dentro
del alcance de los técnicos en la materia, sin modifi-
car con ello el alcance de la invención, tal como queda
335 abarcado y definido en las reivindicaciones que comple-
tan a esta memoria.

N O T A

340 Se declaran de novedad y propiedad para España
y todos sus territorios y plazas de soberanía, las si-
guientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento de fabricación de glicéridos
modificados, caracterizado porque comprende las etapas
de hacer reaccionar en fase líquida un glicérido con
345 un alcohol polihídrico que tenga por lo menos cinco
átomos de carbono, en presencia de una sustancia cata-
lizadora seleccionada entre el grupo formado por los
carbonatos, los alquilatos y los fosfatos de metales
alcalinos, a una temperatura de desde unos 20°C hasta
350 unos 120°C, y durante un tiempo de desde unas 6 horas
hasta unas 16 horas.

2.- Procedimiento de fabricación de glicéridos
modificados, caracterizado porque comprende las etapas



258524

355 de hacer reaccionar, en solución con un disolvente orgánico inerte, un glicérido con un alcohol polihídrico que tenga por lo menos 5 átomos de carbono, en presencia de una substancia catalizadora seleccionada entre el grupo formado por los carbonatos, los alquilatos y los fosfatos de metales alcalinos, a una temperatura
360 de desde unos 20°C hasta unos 120°C, y durante un tiempo de desde unas 6 horas hasta unas 16 horas.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho alcohol polihídrico es el xilitol.

365 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho alcohol polihídrico es el xilitol.

370 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho glicérido es una mezcla de glicéridos que se encuentra naturalmente en el aceite de palma.

375 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho glicérido es una mezcla de glicéridos que se encuentra naturalmente en el aceite de palma.

7.- Procedimiento de fabricación de glicéridos modificados, caracterizado porque comprende las etapas de hacer reaccionar en fase líquida un glicérido con un alcohol polihídrico que tenga por lo menos 5 átomos



258524

380 de carbono, en presencia de una sustancia catalizadora
seleccionada entre el grupo formado por los carbonatos,
los alquilatos y los fosfatos de metales alcalinos, a
una temperatura de desde unos 20°C hasta unos 120°C
y durante un tiempo de desde unas 6 horas hasta unas
385 16 horas, condensando el producto de este modo obtenido
con óxido de etileno e interrumpiendo la reacción cuando
se ha completado la absorción de dicho óxido de etileno
por dicho producto.

8.- Procedimiento de fabricación de glicéridos
390 modificados, caracterizado porque comprende las etapas
de hacer reaccionar en solución en un disolvente orgá-
nico inerte un glicérido con un alcohol polihídrico que
tenga por lo menos 5 átomos de carbono, en presencia de
una sustancia catalizadora seleccionada entre el grupo
395 formado por los carbonatos, los alquilatos y los fos-
fatos de metales alcalinos, a una temperatura de desde
unos 20°C hasta unos 120°C y durante un tiempo de desde
unas 6 horas hasta unas 16 horas, condensando el produc-
to así obtenido con óxido de etileno e interrumpiendo
400 la reacción cuando se ha completado la absorción de
dicho óxido de etileno por dicho producto.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7,
caracterizado porque dicho producto es condensado con
dicho óxido de etileno de acuerdo con una proporción
405 de por lo menos 15 moléculas de óxido de etileno por
molécula de dicho producto.

258524



410 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho producto es condensado con dicho óxido de etileno según una proporción de por lo menos 15 moléculas de óxido de etileno por molécula de dicho producto.

11.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho alcohol polihídrico es el xilitol.

415 12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho alcohol polihídrico es el xilitol.

13.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE GLICÉRIDOS MODIFICADOS".

420 Todo ello tal como se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de diez y siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 20 MAY. 1960

P. A.