



PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

25 9 9 1 8

27 JUL 1930

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato "Juan de la Cierva" de Investigación Técnica, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 150, Madrid, por "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE MEZCLAS DE GLICERIDOS MEDIANTE CRISTALIZACION FRACCIONADA", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

5 Con la invención de la margarina, el fraccionamiento -- por cristalización de las grasas naturales adquirió gran importancia como medio de preparar porciones de éstas con distinta insaturación y consistencia. A la fracción de más alto punto de fusión se le denominó estearina y oleina a la de punto de fusión más bajo. La oleina de grasas animales comestibles se ha dedicado a tales fines en sustitución de algunos aceites de origen vegetal. Una de las características que debe presentar esta oleina comestible es la de permanecer líquida a bajas temperaturas (5°C en adelante), para poder ejercer las funciones culinarias de los aceites.

10

15 Cuando se parte para el fin indicado, de una grasa o -- aceite natural, la distribución de sus radicales ácidos (saturados e insaturados) en las moléculas de triglicéridos es siempre próxima a las reguladas por la Ley del Azar o Equitativa, lo que impide obtener un aceite líquido por fraccionamiento de tal grasa, que se conserve claro a temperatura bastante por debajo de aquella a la que la cristalización y se-



259918

20 paración se realizan. En tales circunstancias tenemos que --
optar por una de estas dos soluciones; o enfriar a temperatu-
ras próximas a la de 0° y obtener bajos rendimientos de frac-
ción líquida o separar aceites solo líquidos a temperaturas
25 próximas a la ambiente. Estas aseveraciones se deducen fácil-
mente a la vista de las constituciones límites que presentan
las grasas naturales. A título de ejemplo, vamos a dar las -
de sebo de buey y grasa de cerdo:

TRIGLICERIDOS	<u>Grasa de cerdo:</u>	<u>%Sebo de buey:</u>	<u>%Punto de fusión:</u>	<u>Forma (3) (estable)</u>
Trisaturados	5	25	65°-70°C	
30 Disaturados	39-32	33-53	35°-40°C	
Mónosaturados	46-60	40-0	19°-23°C	
Triinsaturados	10-3	0-20	-17°-6°C	

35 El fenómeno de disolución sólida que presentan las gra-
sas naturales es también originado por esta circunstancia --
constitucional pues la presencia proporcionada de casi todos
los glicéridos estadísticamente posibles, hace surgir una --
marcadísima tendencia a la formación de cristales mixtos en-
tre las formas semejantes y como consecuencia a la aparición
de márgenes de fusión prácticamente continuos. Estas disolu-
40 ciones sólidas, aparte de impedir ya fundamentalmente una se-
paración marcada de los glicéridos constituyentes, dificultan e impiden a veces la realización práctica del fracciona-
miento cristalino haciendo antieconómica, en la mayor parte
de los casos, la aplicación de este procedimiento.

45 Distinto sería el caso si la distribución de los radica-
les ácidos en las moléculas glicerídicas fuera próximo a la
regulada por la Ley de Mínima Distribución, cuyo caso límite
se presentaría cuando, en relación con la insaturación, to-
dos los radicales estuvieran agrupados formando triglicéri-
50 dos simples (trisaturados y triinsaturados). Entonces, la --



25 99 1 8

55

disemejanza creada entre ambos tipos de constituyentes daría lugar a la desaparición del fenómeno de disolución sólida y en consecuencia se modificaría de un modo radical el "HABITO DE CRISTALIZACION", de los glicéridos, hasta el extremo de que en el caso límite que hemos indicado la parte insaturada podría considerarse como disolvente y la parte trisaturada como soluto, siendo aplicable, por tanto, las leyes que rigen las disoluciones ordinarias.

60

La naturaleza no presenta, sin embargo, ejemplos del tipo últimamente indicado y por tanto para lograr tales constituciones, tendremos que someter la grasa original a un proceso de modificación constitucional. Esta deficiencia queda solventada mediante modificación del hábito de cristalización de los triglicéridos de la grasa por alteración de las proporciones de los mismos, en el sentido conveniente. Entonces las grasas así modificadas pueden separarse fácilmente en fracciones de distinta consistencia por cristalización fraccionada, cuyas condiciones son el objeto del procedimiento inventado que se pretende reivindicar a título privativo.

65

70

A tal efecto, la grasa con hábito de cristalización modificado, se calienta a una temperatura tal que desaparezcan todos los núcleos de cristalización. Una vez conseguido se deja enfriar ésta, hasta la temperatura en que aparecen cristales y se mantiene a tal temperatura el tiempo necesario para que se consoliden las formas polimórficas más estables de los triglicéridos más saturados. Después se continua el descenso de temperatura de modo lento y regular hasta que la suspensión de cristales en la fase líquida no impide la movilidad de la masa. Esta temperatura se mantiene algunas horas más para la consolidación final, tras lo cual dicha sus-

75

80



259918

pensión se filtra a tal temperatura por cualquiera de los métodos ordinariamente en uso.

85 La iniciación de la cristalización, además de realizarlo según se ha indicado anteriormente, se logra mediante siem—
bra del aceite en estudio con cristales de triglicéridos tri—
saturados obtenidos por cristalización fraccionada con o sin
90 disolventes del mismo o de otro aceite cualquiera. Tal adi—
ción se lleva a efecto cuando la temperatura es algunos gra—
dos más alta que aquella a la que comienzan a aparecer los —
primeros cristales en la grasa sin sembrar. La consolidación
y crecimiento de los cristales de formas polimórficas esta—
bles se logra también introduciendo la masa apenas comenzada
la cristalización en un baño o habitación con regulación de —
temperatura, de tal modo, que ésta oscila intermitentemente
95 entre la de aparición de cristales y otra más alta pero no —
tanto como para fundirlos apreciablemente. En estas condicio—
nes se mantiene la grasa en estudio hasta que la consolida—
ción y crecimiento de las formas polimórficas más estables —
ha alcanzado el equilibrio. Después de este momento se conti—
100 núa el proceso descendiendo la temperatura de la forma ya in—
dicada. Por este procedimiento, a partir de aceites de natu—
raleza glicéridica, por ejemplo, grasa de cerdo y sebos, se
logran aceites líquidos con características culinarias y de
ensalada sin adición actual o permanente de ningún producto—
105 artificial y una grasa plástica de uso en repostería.

A título ilustrativo y no con carácter de exclusión va—
mos a presentar aquí los siguientes ejemplos realizados, se—
gún la presente invención:

110 Ejemplo nº 1.— Una grasa de cerdo modificada, con un "Punto
de Nube" (C.P.) = 33°C y con un contenido en triglicéridos tri—
saturados y triinsaturados de 12% y 42% respectivamente, se
calienta a 80°C, temperatura a la cual ya han desaparecido —



259918

115

todos los núcleos de cristalización. Se enfría lentamente hasta 30°C y se introduce en un Termostato a esta temperatura. Después de pasar la noche en estas condiciones se descien de la temperatura del Termostato a razón de 0,5°C/p. hora, hasta llegar a 23°C, temperatura a la cual se mantiene durante 4 horas. Al cabo de este tiempo se separan las fracciones de distinta consistencia por filtración a la temperatura final. Las características de las dos fracciones obtenidas son:

120

A: líquido a temperatura ambiente (20°C).

Proporción: 40%.

Punto de Nube (C.P.): -4°C.

125

Índice de Yodo: 72.

Prueba de frío ("Cold Test", A.O.C.S.) = negativa.

B: Plástico a temperatura ambiente: (20°C).

Proporción: 69%.

Punto de Nube (C.P.): 38°C.

130

Índice de Yodo: 42.

135

Ejemplo nº 2.- Una grasa de cerdo modificada, con un "Punto de Nube" (C.P.) = 38°C y con un contenido en triglicéridos trisaturados y triinsaturados de 20% y 48% respectivamente, se calienta a 80°C, temperatura a la cual ya han desaparecido todos los núcleos de cristalización. Se enfría lentamente hasta 35°C y se introduce en un termostato a esta temperatura. Después de pasar la noche en estas condiciones se descien de la temperatura del Termostato a razón de 0,5°C/h hasta llegar a 26°C temperatura a la cual se mantiene durante 4 horas. Al cabo de este tiempo se separan las fracciones de distinta consistencia por filtración a la temperatura final. -- Las características de las dos fracciones obtenidas son:

140

A: líquido a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 35%.



25998

145 Punto de Nube (C.P.) = -5°C .
Indice de Yodo = 73.
Prueba de frío ("Could Test" A.O.C.S.) = negativa.
B: Plástico a temperatura ambiente (aprox. 20°C).
Proporción: 65%.

150 Punto de Nube (C.P.) = 43°C .
Indice de Yodo = 40.

Ejemplo nº 3. - Un sebo de buey modificado en un "Punto de Nube" = 38°C y un contenido en triglicéridos trisaturados y -- triinsaturados de 30% y 20% respectivamente, se calienta a --
155 100°C , temperatura a la cual ya han desaparecido todos los núcleos de cristalización.

Se enfría lentamente hasta 36°C y se introduce en un Termostato a esta temperatura. Después de dos días en estas condiciones se desciente la temperatura a la que se mantiene durante medio día. Al cabo de este tiempo se separan las fracciones de distinta consistencia por filtración a la temperatura final. Las características de las dos fracciones obtenidas son:

160 A: líquido a temperatura ambiente (aprox. 20°C).
Proporción: 13%.
Punto de Nube (C.P.): = -1°C .
Indice de Yodo: 87.
Prueba de frío ("Could Test" A.O.C.S.) = negativa.
B: Casi sólido a temperatura ambiente (aprox. 20°C).
165 Proporción: 87%.
Punto de Nube (C.P.): = 40 .
Indice de Yodo: 33,1.

170 Ejemplo nº 4. - Una grasa de cerdo modificada, con un "Punto de Nube" (C.P.) = 25°C y un contenido en triglicéridos trisatura-



259918

175

dos y triinsaturados de 5% y 50% respectivamente, se calienta a 70°C, temperatura a la cual ya han desaparecido todos los núcleos de cristalización. Se enfría lentamente hasta 22°C y se introduce en un Termostato a esta temperatura. -- Después de una noche en tales condiciones, se desciende la temperatura del Termostato a razón de 0,5°C/hora hasta llegar a 15°C temperatura a la cual se mantiene durante 4 horas. Al cabo de este tiempo se separan las fracciones de distinta consistencia por filtración a la temperatura final. Las características de las dos fracciones obtenidas son:

180

185

A: líquida a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 43,5%.

Punto de Nube (C.P.): 0°C.

Índice de Yodo: 92.

Prueba de frío ("Cold Test", A.O.C.S.)= levemente positiva.

190

B: Plástica a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 56,5.

Punto de Nube (C.P.)= 32°C.

Índice de Yodo: = 68.

195

Ejemplo nº 5.- Una grasa de cerdo modificada, de las mismas características que la del ejemplo nº 4, se calienta a 70°C, temperatura a la cual ya han desaparecido todos los núcleos de cristalización. Se enfría lentamente hasta 22°C y se introduce en un Termostato a esta temperatura. Después de una noche en tales condiciones se desciende la temperatura del Termostato a razón de 0,5°C hora hasta llegar a 10°C temperatura a la cual se mantiene durante 6 horas. Al cabo de este tiempo se separan las fracciones de distinta consistencia por filtración a la temperatura final.

200

Las características de las dos fracciones obtenidas fueron:

205

259918



A: líquida a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 37,5%.

Punto de Nube (C.P.) = -5°C.

Indice de Yodo = 93.

210

Prueba de frío ("Could Test" A.O.C.S.) = negativa.

B: Plástica a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 62,5%,

Punto de Nube (C.P.) = 32°C.

Indice de Yodo = 68.

215

Ejemplo nº 6.- Una grasa de cerdo modificada, de las mismas características que la del ejemplo nº 4, se calienta a 70°C, temperatura a la cual ya han desaparecido todos los núcleos de cristalización. Se deja enfriar lentamente y cuando la temperatura es de 25°C se añaden cristales de triglicéridos trisaturados obtenidos en ejemplos anteriores o cristalizados de acetona. Se continúa enfriando hasta 22°C y se mantiene a esta temperatura durante 3 h. Siguiendo el descenso de temperatura según la marcha del ejemplo nº 5. Los resultados fueron:

220

225

A : líquido a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 40%.

Punto de Nube (C.P.) = -4°C.

Indice de Yodo = 91.

Prueba de Frío ("Could Test") = negativa.

230

B: Plástico a temperatura ordinaria (aprox. 20°C).

Proporción: 60%.

Punto de Nube (C.P.) = + 32°C.

Indice de Yodo = 68.

235

Ejemplo nº 7.- Una grasa de cerdo modificada con un "Punto de Nube" (C.P.) = 27,5 y un contenido en triglicéridos trisaturados y triinsaturados de 7% y 51% respectivamente, se calienta a 70°C, temperatura a la cual ya han desaparecido to-



240

dos los núcleos cristalinos. Se enfría lentamente hasta --
24°C y se introduce en un Termostato a esta temperatura. Des
pués de una noche en tales condiciones se desciende la tempe
ratura del Termostato a razón de 0,5°C/hora hasta llegar a --
13°C temperatura a la cual se mantiene durante 4 horas. Al --
cabo de este tiempo se separan las fracciones de distinta --
consistencia por filtración a la temperatura final. Las ca--
racterísticas de las dos fracciones obtenidas son:

245

A: Líquida a la temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 45%.

Punto de Nube (C.P.) = - 5°C.

Índice de Yodo = 95.

250

Prueba de frío ("Could Test" A.O.C.S.) = negativa.

B: Plástica a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 58%,

Punto de Nube (C.P.) = 33.

Índice de Yodo = 67.

255

Ejemplo nº 8. - Una grasa de cerdo modificada, con un "Punto
de Nube" (C.P.) = 21,5 y un contenido en triglicéridos trisa
turados y triinsaturados de 2% y 41% respectivamente, se ca
lienta a 70°C, temperatura a la cual ya han desaparecido to
dos los núcleos de cristalización. Se enfría lentamente a --
18°C y se introduce en un termostato a esta temperatura. Des
pués de una noche en tales condiciones se desciende la tempe
ratura del Termostato a razón de 0,5°C/hora hasta llegar a --
10°C. Temperatura a la cual se mantiene durante 4 horas. Al --
cabo de este tiempo se separan las fracciones de distinta --
consistencia por filtración a la temperatura final. Las ca--
racterísticas de las dos fracciones obtenidas son:

260

265

A: líquida a la temperatura ordinaria (aprox. 20°C)

Proporción: 50%.



2599:8

270

Punto de Nube:(C.P.) = 52°C.

Indice de Yodo = 88.

Prueba de Frío ("Could Test", A.O.C.S.) = positiva.

B: Plástica a la temperatura ambiente (aprox. 20°C)

Proporción: 50%.

Punto de Nube (C.P.) = 25.

275

Indice de Yodo = 72.

280

Ejemplo nº 9.- Grasa de cerdo modificada, con las mismas características que la del ejemplo nº 7, se calentó a 70°C, -- temperatura a la cual ya han desaparecido todos los núcleos de cristalización. Se enfrió lentamente hasta 24°C temperatura a la que aparecen cristales. Entonces se introdujo en un baño con regulación de temperatura de tal modo que ésta oscilaba intermitentemente entre 24°C y 27°C, siendo la subida -- en esta intermitencia más rápida que la bajada, así se logró consolidar la forma polimórfica más estable, evitando al mismo tiempo la fusión de la misma al mantener la temperatura -- máxima (27°C) solo durante un breve lapso de tiempo. Además, al descender de nuevo la temperatura estos cristales hacen -- de núcleos de cristalización y crecen de modo bien definido y diferencial. En estas condiciones se mantuvo la grasa durante una hora, al cabo de la cual se descendió la temperatura a razón de 0,5°C/h. hasta 17°C, temperatura a la cual se mantuvo durante 4 horas. Al cabo de este tiempo se separaron las fracciones de distinta consistencia por filtración a la temperatura final. Las características de las dos fracciones obtenidas, fueron:

285

290

295

A: líquida a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 45%.

Punto de Nube (C.P.) = -6°C.

Indice de Yodo= 96.



300

Prueba de Frío ("Could Test", A.O.C.S.) = negativa.

B: Plástica a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 55%.

Punto de Nube (C.P.) = 36°C.

Índice de Yodo = 65.

305

Ejemplo nº 10.- Grasa original de cerdo con un "Punto de Nube" = 23 y un Índice de Yodo = 79, se calentó a 70°C, temperatura a la cual ya han desaparecido todos los núcleos de cristalización. Se enfrió lentamente hasta 22°C y se introdujo en un Termostato a esta temperatura. Después de una noche en estas condiciones, se descendió la temperatura del Termostato a razón de 0,5°C/h. hasta llegar a 10°C, temperatura a la cual se mantuvo durante 4 horas.

310

Al cabo de este tiempo se separaron las fracciones de distinta consistencia por filtración a la temperatura final:

315

Las características de la fracción lograda fueron:

A: líquido con precipitado inmediatamente después de filtrar a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Proporción: 22%.

Punto de Nube (C.P.) = 5°C.

320

Índice de Yodo = 85.

Prueba de Frío ("Could Test", A.O.C.S.) = positiva.

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

325

1º.- "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE MEZCLAS DE GLICERIDOS MEDIANTE CRISTALIZACION FRACCIONADA", caracterizado, por calentar la grasa, con hábito de cristalización modificado, a una temperatura tal que todos los núcleos de cristalización hayan desaparecido. En dejar enfriar ésta hasta la temperatura en que aparecen cristales, sea esta aparición espontánea o provocada, y mantenerla a tal temperatura el tiempo necesario para que se consoliden las formas polimórficas más esta-

330



259918

12

335

bles de los triglicéridos más saturados. Ordinariamente es te tiempo suele oscilar entre una noche y tres días. Después de este tiempo, en continuar descendiendo la temperatura a razón de 0,05-0,5°C por hora, hasta una temperatura en que la suspensión de cristales en la fase líquida no impide la movilidad de la masa. En mantener esta temperatura de dos a seis horas para la consolidación final, y en filtrar sin elevación de la misma, por cualquiera de los medios en uso. Las temperaturas finales ordinarias de trabajo pueden oscilar entre 5 y 20°C.

340

2ª.- "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE MEZCLAS DE GLICERIDOS MEDIANTE CRISTALIZACION FRACCIONADA", según reivindicación 1ª, caracterizado por calentar la grasa con hábito de cristalización modificado a una temperatura tal que todos los núcleos de cristalización hayan desaparecido de la masa líquida, dejar que ésta descienda lentamente hasta aquel valor en que aparecen los cristales, colocar esta suspensión en un baño o habitación con regulación de temperatura de tal modo que ésta oscile intermitentemente entre la temperatura

345

indicada de aparición de cristales y otra más alta pero no tanto como para fundir rápidamente los cristales formados, mantener la suspensión en estas condiciones hasta que la consolidación y crecimiento de las formas polimórficas más estables ha alcanzado el equilibrio, enfriar, al cabo de este tiempo, a razón de entre 0,05 y 0,5°C por hora, hasta una temperatura en que la suspensión de cristales en la fase líquida no impide la movilidad de la masa, mantener esta temperatura de dos a seis horas para la consolidación final y filtrar sin elevación de la misma por cualquiera de los medios en uso.

350

355

360

3ª.- "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE MEZCLAS DE GLICERIDOS MEDIANTE CRISTALIZACION FRACCIONADA", según reivindicación

259918



365

ciones 1ª y 2ª, caracterizado por la preparación de un aceite líquido y una grasa plástica a partir de grasas triglicéridicas.

4ª.- "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE MEZCLAS DE GLICERIDOS MEDIANTE CRISTALIZACION FRACCIONADA", tal y como se describe en el cuerpo de esta Memoria que consta de trece páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 27 JUL. 1960