



280733

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España

a favor de

la r.s. LEDOGA, S.p.A.
(sociedad italiana)

residente en

Milano (Italia), viale Abruzzi, 94

por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE
SACAROSA PURIFICADOS "

=====

INVENTORES: Luciano Nobile (italianos)
Tullio La Noce

=====

PRIORIDAD: Solicitud patente italiana 16.468 del 12
de Septiembre de 1961.

=====



280733

El presente invento se refiere a un procedimiento para la separación en estado de pureza y la recuperación esencialmente cuantitativa de ésteres de azúcar y de materiales iniciales sin reaccionar o que han reaccionado en parte (incluyendo, con la sacarosa, también los ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos saturados y sin saturar de 6 á 30 átomos de carbono, o triglicéridos y glicéridos parciales, naturales o sintéticos) partiendo de una mezcla que los contiene, y obtenidos en la transesterificación o interesterificación de sacarosa por reacción de esta última en presencia de un catalizador básico con los ésteres alcanólicos inferiores de ácidos grasos saturados y sin saturar que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, o con triésteres (triglicéridos) de glicerol naturales o sintéticos de tales ácidos alifáticos de elevado peso molecular.

La invención se refiere en particular a la separación de los componentes de las mezclas de reacción obtenidas, por ejemplo, por los procesos de transesterificación objeto de la patente estadounidense de Hass y otro, n- 2.893.990 de 7 de Julio de 1.959, y en la patente de Vitangelo D'Amato, n- 249.329.

En los procesos de transesterificación que producen las mezclas a las cuales se aplica la presente invención, tales mezclas que contienen los ésteres de sacarosa deseados de ácidos alifáticos saturados y sin saturar de elevado peso mole-



280733

5 ular (llamados a continuación, de manera general, ácidos grasos), se emplean las fuentes siguientes de radicales de los ácidos grasos superiores; ésteres de ácidos grasos de alcoholes altamente volátiles (por ejemplo, alcanoles inferiores, como alcohol metílico, alcohol etílico, etc.), los ácidos que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, como el ácido undecilénico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico, etc. de los cuales se obtienen ésteres de azúcar de ácidos grasos individuales, y glicéridos mixtos que se presentan en la naturaleza, como aceite de 10 coco, aceite de palmera, aceite palmítico, sebo, manteca de cerdo, aceite de semilla de nabina y similares, bien como tales o hidrogenados, o mezclas de los mismos, de los cuales se obtienen ésteres de azúcar de distintos ácidos grasos, a los cuales 15 nos referiremos como a "ésteres mixtos de azúcar solubles en agua".

20 Los ácidos de grasas y aceites que contienen de 6 a 30 átomos de carbono, saturados o sin saturar, son generalmente preferidos como materias primas. Variando convenientemente ciertos parámetros y las proporciones de masa entre los reactivos, se obtienen los distintos ésteres de azúcar.

25 Por otra parte, el uso de una mayor proporción de metilester de ácido graso con relación a la sacarosa conduce a la obtención de políesteres de azúcar.

En particular, para realizar la transesterificación, se hace reaccionar la sacarosa con los ésteres metíli-



280733

cos de ácido graso o con los glicéridos mixtos que existen en la naturaleza, en dimetilformavida o sulfóxido de dimetilo como disolventes de reacción, en presencia de carbonato potásico anhidro u otro catalizador básico. La duración de la reacción es mantenida dentro de los límites de 6-12 horas, estando comprendida preferiblemente la temperatura de reacción entre 90 y 95°C. La reacción es conducida a presión normal cuando se emplean glicéridos que existen en la naturaleza. Después de la evaporación del disolvente, queda una masa residual que, cuando se ha usado el éster metílico u otro éster alquílico inferior de un solo ácido, se compone del monoéster o de poliésteres, y mezclas de ellos, del ácido graso y de sacarosa, de sacarosa en exceso y del éster alquílico sin reaccionar del ácido graso.

Cuando se emplea una mezcla de glicéridos que existen en la naturaleza, la masa de la reacción contendrá ésteres de azúcar, sacarosa en exceso y una fracción constituida por monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos sin reaccionar, llamándose a continuación esta fracción, a veces con el nombre de "hemiglicéridos". En cualquier caso, la masa contiene otras impurezas (jabones, etc.) y cantidades variables de disolvente.

El objeto general de la presente invención es el de proporcionar un método sencillo y económico para separar y recuperar cuantitativamente ésteres de azúcar en estado de pureza y realizar la recuperación de la sacarosa sin reaccionar, o de los ésteres metílicos sin reaccionar de los ácidos grasos,



280733

y de los hemiglicéridos (cuando para la transesterificación se emplean triésteres de glicerina) de un grado de pureza tal que pueden volver a ser empleados en el proceso de preparación o usados como tales para otros fines.

5 En comparación con los métodos conocidos de purificación de ésteres de azúcar, el proceso de la presente invención ofrece importantes ventajas, especialmente en lo que concierne la posibilidad de aplicación industrial y la calidad del producto final y de los productos de recuperación.

10 Entre los métodos conocidos de separación, puede mencionarse el proceso por el cual la masa de reacción, previa evaporación del disolvente, es tratada con tres o cuatro veces su propio peso de agua, operación seguida de la adición de cloruro de sodio. Luego la mezcla es calentada a 80-90°C.

15 El éster de azúcar y todas las sustancias poco solubles en agua se separan, formando una capa superior densa y oleosa, mientras que la sacarosa sin reaccionar, la sal y la mayor parte del disolvente residual de la reacción pasa a la capa acuosa inferior. El éster de azúcar es recuperado de la capa superior oleosa, previa evaporación hasta la sequedad y purificación

20 con disolventes. La desventaja de este método es la de que produce una densa capa oleosa que contiene no sólo los ésteres de azúcar, sino también solución salina, sacarosa y ésteres metílicos de ácidos grasos, por lo cual, al secar, los productos

25 son impuros.

No es entonces posible separar la sacarosa sin



280733

reaccionar de los ésteres de azúcar disolviendo las masas de reacción en disolventes orgánicos (acetona, metilisobutilcetona, etc.) que disuelven los ésteres de sacarosa, pero no la sacarosa, porque esta última se encuentra en un estado de división tan fina que es prácticamente infiltrable, incluso con la ayuda de tierras de insuorio (diatomita, etc.).

Otro método conocido de separación prevé la fusión de la mezcla seca de reacción a 100-120°C. seguida de la adición de pequeñas cantidades de agua para formar un gel. Se añade entonces un disolvente hirviendo, a consecuencia de lo cual los ésteres de sacarosa pasan a solución y queda la sacarosa que cristaliza. Previa eliminación por filtración de la sacarosa cristalizada, se enfría la solución a temperatura ambiente y el éster de azúcar precipita en la masa sólida y se aglomera, produciendo una masa dura. Se separa de la solución la masa precipitada y se evaporan ambas hasta la sequedad.

La solución, previa evaporación, deja un producto que es molido con dificultad y de manera incompleta.

Este último método tiene varias desventajas. En primer lugar, la separación de la sacarosa sin reaccionar es incompleta, ya que los disolventes usados son parcialmente miscibles en agua, y además se encuentran siempre dificultades en su filtración. Los ésteres de azúcar separados de un disolvente casi anhidro están presentes en forma de pasta sólida, difícil de filtrar y de manipular, conteniendo además varias sustancias extrañas.



280733

5 En el disolvente queda una pasta siruposa, de la cual es difícil recuperar los metilésteres sin reaccionar de los ácidos grasos. En este proceso, la temperatura de fusión de la masa de reacción es próxima a la de descomposición, de modo que, a consecuencia de ello, se obtienen productos decolorados. Además, es necesario regular constante y rigurosamente la adición de agua, porque si el agua es insuficiente, una parte de la sacarosa queda en la masa fundida obtenida al evaporarse la solución, mientras que, si hay demasiada agua, la sacarosa se separa en forma de jarabe y una parte de ella queda en la capa de disolvente, ya que los disolventes usados son parcialmente miscibles en agua.

10 Por fin, aunque la adición de agua esté convenientemente regulada, es difícil conseguir una separación cuantitativa de la sacarosa y los ésteres de azúcar están siempre impuros debido a la presencia de sacarosa libre.

15 Según otros métodos, se hace una solución de la masa de reacción en disolventes que no son miscibles o que son sólo parcialmente miscibles en agua.

20 Se elimina la sacarosa mediante lavado con agua salada y, por fin, se evaporan los disolventes para obtener ésteres de azúcar. También este sistema tiene la desventaja de proporcionar ésteres de azúcar impuros.

25 También se han sugerido procesos de separación más complicados que implican la interrupción una vez mediada la evaporación del disolvente de dimetilformamida (DMF), dejan



280733

do disponerse en capas los glicéridos sin reaccionar, con sucesiva separación. En el caso de la producción de ésteres de azúcar de ácidos grasos individuales, se interrumpe a medio camino la destilación de DMF, dejando disponerse en capas los ésteres metílicos sin reaccionar de los ácidos grasos, separándose luego éstos y completándose la recuperación de los ésteres metílicos por extracción con hexano. En todo caso, se obtienen productos contaminados, especialmente en la producción de ésteres mixtos de azúcar.

Como ya se ha indicado, los ésteres de azúcar pueden ser obtenidos por reacción de sacarosa con ésteres alquílicos inferiores (metílico, etílico, etc.) de ácidos grasos, en cuyo caso se obtienen ésteres de azúcar de ácidos grasos individuales; o por reacción de sacarosa con glicéridos mixtos que existen en la naturaleza, en cuyo caso se obtienen ésteres de azúcar de varios ácidos. Según el proceso de la presente invención, la masa de reacción obtenida después de la transesterificación de la sacarosa con ésteres alquílicos de ácidos grasos, o con glicéridos individuales o mixtos (triésteres de glicerilo), previa eliminación del disolvente de la reacción, es disuelta en un acetato de alquilo inferior, como por ejemplo acetato de etilo, a una temperatura de 60-90° C, y la solución es extraída 2-3 veces con un volumen de agua igual aproximadamente al 10-20% del volumen inicial del disolvente, previamente calentada a la misma temperatura.

Esta extracción asegura la recuperación total



280733

de la sacarosa sin reaccionar en forma de jarabe acuoso, que es
separado de la capa orgánica superior a una temperatura de 60-
90° C, como antes. Si la separación es realizada a esta tempe-
ratura, los ésteres de azúcar quedan cuantitativamente disuel-
tos en el disolvente orgánico, por lo cual no se verifican pér-
5 didas de producto útil en la fase acuosa. Luego, se enfría el
disolvente orgánico a una temperatura comprendida entre 0° C y
30° C. Si, como material inicial, se emplea un éster alquílico
de ácido graso o un glicérido con principalmente residuos de
10 ácidos grasos de cadenas largas de 16 o más átomos de carbono,
por ejemplo, es preferible enfriar a 20-30° C, mientras que en
otros casos es aconsejable enfriar hasta cerca de 0° C. El re-
sultado es una separación consistente en una capa superior de
disolvente orgánico en la cual los ésteres alquílicos de áci-
15 dos grasos, o glicéridos sin reaccionar con glicéridos que han
reaccionado parcialmente, llamados anteriormente hemiglicéridos,
se encuentran en estado de disolución, y una capa acuosa infe-
rior, en la cual los ésteres de azúcar se encuentran en forma
coloidal.

20 Evaporando la fase de disolvente orgánico, se
obtienen ésteres alquílicos de ácidos grasos o hemiglicéridos
(según el éster o ésteres iniciales empleados), que pueden ser
devueltos al ciclo o utilizados nuevamente para otros fines.
En particular, los hemiglicéridos representan una nueva compo-
25 sición de sustancias con un amplio campo de aplicaciones en las
ranas de los alimentos y de los cosméticos, o que pueden ser



280733

usadas como emulsionadores y agentes de humedecimiento. Los ésteres de azúcar contenidos en la fase acuosa son recuperados con una mezcla de butanol y de ciclohexano y tratados de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente anteriormente mencionada de Vittangelo D'Amato, n° 249.329, proporcionando monoésteres o diésteres de excepcional pureza que, como sólo contienen cantidades insignificantes del disolvente empleado en la reacción de transesterificación, pueden ser empleados sin peligro incluso en las industrias alimenticia y farmacéutica.

Ejemplo 1

Se disuelven a 60-70° C 126 gramos (3 moles) de sacarosa en 6560 grs. de dimetilformamida (DMF). Se añaden a la solución 214 grs. (1 mol.) de laurato de metilo y 6,5 grs. de carbonato potásico anhídrido finalmente molido, como catalizador. Se mantiene la mezcla de reacción en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 90-95° C y a una presión de 60-65 mm Hg durante 9 horas. Después de ello, la mayor parte de la DMF es evaporada en vacío. Se disuelven con reflujo o agitando en 1000 ml de acetado de etilo 500 gramos de la masa de reacción (que contiene un 62,84% de sacarosa libre, 74,35% de sacarosa total y 3,0% de DMF). La sacarosa sin reaccionar queda en suspensión en forma finamente dividida. A la solución resultante se le añaden 180 ml de H₂O, precalentada a 80° C. La sacarosa pasa inmediatamente a solución. Se agita la solución durante algunos minutos a 70° C y se deja luego que se separe en dos fases a la misma temperatura. La separación de las fases



280733

es rápida y claramente definida. Se saca la capa acuosa inferior. Se extrae dos veces la fase de disolvente superior, que sigue a una temperatura de 70° C, con 90 ml de H₂O precalentada a 80° C. Las soluciones acuosas concentradas producen aproximadamente 330 gramos de sacarosa. La fase de disolvente, saturada de agua, es dejada enfriar a temperatura ambiente (20-25° C); hay separación en dos capas. La capa acuosa inferior contiene el monolaurato en estado fluido y oleoso, es decir en disolución coloidal en el agua. Se separa la fase acuosa (fase acuosa I). Se extrae dos veces la fase orgánica con agua a una temperatura de 5-10° C. Las capas acuosas (fase acuosa II y III) son sacadas y añadidas a la fase acuosa I. Se evapora hasta la sequedad la fase orgánica y el residuo (aproximadamente 35 gramos) representa el monolaurato de metilo sin reaccionar contaminado con aproximadamente el 8% de ésteres de azúcar. Las tres soluciones acuosas coloidales (fases acuosas I, II y III) combinadas, que contienen el monolaurato de sacarosa, son absorbidas con 100 ml de ciclohexano y 50 ml de butanol.

El monolaurato de sacarosa pasa a la fase superior disolvente. Para eliminar casi completamente la DMF, se realiza una serie de lavados salinos de la fase orgánica (ciclohexanobutanol). El primer lavado es realizado con 100 ml de solución de NaCl al 20%. Se realizan otros seis lavados con 250 ml cada vez de solución de NaCl al 5% y el lavado final con agua. La fase de disolvente (butanol-ciclohexano) es decolorada con carbón animal y evaporada hasta la sequedad. El monolaurato de sacarosa residual pesa 125 gramos y contiene un 0,0040%



280733

de DMF. Es un sólido blanco y frágil que se pulveriza fácilmente por molienda. Se disuelve en agua, produciendo una solución coloidal clara y transparente.

Ejemplo 2

5 Se disuelven 1026 gramos (3 moles) de sacarosa a 60-70° C en 6560 gramos de DMF. Se añaden a la solución 270 gramos (1 mol) de palmitato de metilo y 8 gramos de carbonato potásico anhidro. Se hace reaccionar la mezcla en las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Previa eliminación de la DMF, se
10 disuelve una parte de la masa de reacción (500 gramos) por reflujo o agitación en 1000 ml de acetato de etilo. Sólo el exceso de sacarosa no se disuelve, sino que queda en estado de tan fina división que es difícil de filtrar. A esta solución se le añaden 180 ml de agua precalentada a 80° C. La sacarosa se
15 disuelve inmediatamente. Se agita la solución durante varios minutos a 70° C y se deja reposar luego para que puedan separarse las dos fases. La separación de las fases es rápida y claramente definida. Se saca la fase inferior acuosa. Se realizan otros tres lavados en las mismas condiciones. Las fases acuosas
20 combinadas, previa concentración, producen 300 gramos de sacarosa. Se deja enfriar a temperatura ambiente (20-25° C) la fase disolvente saturada de agua y la fase acuosa inferior, que contiene monopalmitato de sacarosa, se separa. Se realizan otros dos lavados con agua y luego se evapora hasta la sequedad la fase disolvente y el residuo (17 gramos) representa el
25 palmitato de metilo sin reaccionar, contaminado por un 7,73% de ésteres de azúcar y un 0,078 % de DMF.



280733

5 El residuo, previa destilación en vacío, produce palmitato de metilo puro listo para ser devuelto al ciclo. La fase acuosa (incluidos los lavados), que contienen monopalmitato de sacarosa, son combinados y absorbidos con 150 ml de ciclohexano y 60 ml de butanol. El monopalmitato de sacarosa pasa a la fase superior orgánica (butanol-ciclohexano). Luego se realizan lavados alcalinos a una temperatura de 40°C para eliminar casi completamente la DMF. La fase disolvente es decolorada con carbón animal y evaporada hasta la sequedad. El
10 residuo, constituido por monopalmitato de sacarosa puro (107 gramos), contiene un 0,0025% de DMF. Es un sólido blanco y frágil fácil de reducir en polvo por molienda. Se disuelve en agua, produciendo soluciones coloidales claras y transparentes. Comportamiento de fusión: el producto se ablanda y funde por completo a 102-103°C.
15

Ejemplo 3

20 Se disuelven a una temperatura de 60-70° C en 6560 gramos de DMF 1026 gramos (3 moles) de sacarosa. Se le añaden a la solución resultante 198 gramos (1 mol) de undecenoato de metilo y 6 gramos de carbonato de potasio anhidro. Se mantiene la mezcla de reacción en un medio de nitrógeno a una temperatura de 90-95° C y a una presión de 60-65 mm Hg y se agita continuamente durante 9 horas. La mayor parte de la DMF se evapora en vacío. Se disuelven 500 gramos de la masa de reacción
25 (que contiene un 55% de sacarosa libre, un 60,3% de sacarosa total y un 25% de DMF) mediante reflujo y agitación en 1000 ml



280733

de acetato de etilo. A la solución resultante, que contiene sa-
carosa sin reaccionar en estado de muy fina suspensión, se le
añaden 180 ml de H₂O precalentada a 80°C. Se agita a 70°C y se
deja distribuirse en capas a dicha temperatura. La fase disolven-
te superior se separa y, todavía a una temperatura de 70°C, es
extraída nuevamente con 90 ml de H₂O precalentada a 80°C. La fa-
se disolvente saturada de agua es dejada enfriar a temperatura
ambiente (20-25°C), produciéndose separación en capas. Se sepa-
ra la fase acuosa inferior, que contiene el mono-undecenoato di-
suelto coloidalmente en agua. Se extrae la fase disolvente dos
veces con 100 ml de H₂O a una temperatura de 5-10° C.

Se combinan todas las capas acuosas. Se evapora
la fase disolvente hasta la sequedad y el residuo (35 gramos)
representa el mono-undecenoato de metilo sin reaccionar.

Este residuo, previa destilación en vacío, produ-
ce mono-undecenoato de metilo puro, listo para su devolución al
ciclo. Se absorben las tres soluciones acuosas coloidales combi-
nadas con 200 ml de ciclohexano y 100 ml de butanol y se añaden
120 ml de solución de NaCl al 20% para promover la separación en
capas. Para eliminar casi por completo la DMF, se realiza una se-
rie de lavados salinos de la fase orgánica (butanol-ciclohexano).
Luego se decolora esta fase con carbón animal y se evapora hasta
la sequedad. El residuo, constituido por mono-undecenoato de sa-
carosa, peso 95 gramos. Es un sólido frágil ligeramente pajizo,
fácil de pulverizar por molienda. Se disuelve fácilmente en agua,
produciendo soluciones coloidales claras y transparentes. Compor-
tamiento de fusión: empieza ablandarse a 45°C y se funde por com-
pleto a 103-104°C.



280733

Ejemplo 4

Se disuelven 1026 gramos (3 moles) de sacarosa en 6150 ml de DMF a una temperatura de 60° C, mediante agitación. A la solución se le añaden 775 gramos (1,2 moles) de aceite de coco (de los siguientes porcentajes de composición de ácidos grasos: 45% de ácido láurico; 18% de ácido mirístico; 10% de ácido palmítico; 8% de ácidos oleicos). Está presente un pequeño porcentaje de otros ácidos grasos, saturados y sin saturar. Se eleva la temperatura a 95°C y se añaden 22,5 gramos de carbonato de sodio anhidro. Se mantiene la solución resultante a una temperatura de 90-95°C durante 10 horas en una atmósfera de gases inertes y se agita continuamente. Al final de la reacción, se destila la DMF hasta obtener una pasta espesa. Se disuelven en 1000 ml de acetato de etilo a punto de ebullición 500 gramos de la masa de reacción (que contiene un 12,60% de DMF; un 24,23% de sacarosa libre y un 46,88% de sacarosa total). Se añaden a la solución, que contiene sacarosa sin reaccionar en suspensión, mantenida a 75°C, 180 ml de agua precalentada a 80°C.

Se agita durante algunos minutos la solución y se deja luego que las dos fases se separen en capas a una temperatura de 70°C. La separación en capas de las dos fases es rápida y claramente definida. Se saca la fase inferior acuosa y se realizan otros tres lavados con agua precalentada a 75°C. De los extractos acuosos se recuperan 113 gramos de sacarosa. La fase disolvente saturada de agua es enfriada a 0°C y los monoésteres se separan en estado aceitoso fluido, es decir, en disolución coloidal en agua. La separación de las dos fases es neta. Se separa la fase inferior acuosa que contiene los monoésteres. Se



280733

realizan dos extracciones más con agua de la fase disolvente, todavía a una temperatura de 0°C. Por fin, se evapora la fase disolvente.

El residuo (80 gramos) representa la fracción conocida con el nombre de "hemiglicéridos" (es decir: monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos contaminados con un 11% de ésteres de azúcar). Se absorben con 300 ml de butanol los extractos acuosos combinados que contienen los monoésteres. Para promover la separación en capas, se añaden 50 ml de solución de cloruro de sodio al 20% y se eleva la temperatura a 45°C, agitando. En estas condiciones, la separación se verifica rápida y completamente. Se seca y se desecha la capa inferior acuosa. Después de la evaporación de la fase disolvente, se obtiene una masa amorfa (240 gramos) que, previo enfriamiento, es molida con facilidad, produciendo un polvo blanco. El polvo, constituido por monoésteres solubles de sacarosa, con un 40% de sacarosa combinada, al ser disuelto en agua, produce soluciones coloidales claras y estables. Previa cristalización en acetato de etilo, la sacarosa combinada de los monoésteres solubles se eleva al 44% (rendimiento de cristalización 75%).

Ejemplo 5

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, pero con otra proporción molecular entre el aceite de coco y la sacarosa, es decir que, en lugar de emplear la proporción de 1 : 2,5, se emplea la proporción de 1 : 1,4. Al final de la reacción, se evapora hasta la sequedad la DMF bajo un alto vacío. Se realizan separaciones de sacarosa, hemiglicéridos y monoésteres solubles en 500 gramos de masa de reacción que contiene un 1,67% de DMF, un 12,56% de sacarosa libre y un 40,30% de sacarosa total. Se obtiene lo siguiente: 54 gramos de sacarosa de las soluciones de azúcar; una fracción de hemiglicéridos



280733

dos equivalente a 138 gramos contaminados con un 14% de ésteres de azúcar, y por fin una fracción de monoésteres (274 gramos) que contiene un 34% de sacarosa combinada. Una vez enfriada, esta fracción se solidifica, pero es difícil de moler. Previa purificación de acetato de etilo, se obtiene un producto fragil, que es reducido fácilmente a polvo y que tiene un contenido de sacarosa combinada del 37%.

Ejemplo 6.

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, pero con otra proporción molecular entre el aceite de coco y la sacarosa, es decir de 1:2 en lugar de 1:2,5. Efectuando la separación corriente de los hemiglicéridos y los monoésteres solubles en la solución de azúcar y con una muestra de 500 gramos de masa de reacción (que contiene un 12,87% de DMF; un 21,13% de sacarosa libre y un 41,35% de sacarosa total), los rendimientos son los siguientes: sacarosa recuperada, 98 gramos; hemiglicéridos con un 13% de sacarosa combinada, 108 gramos; monoésteres solubles de sacarosa, 215 gramos. Este producto contiene un 38% de sacarosa combinada y es difícil de moler.

Previo purificación con acetato de etilo, el contenido de sacarosa combinada constituye el 41% del producto precipitado (monoéster soluble). Los monoésteres son obtenidos así en estado sólido. Son frágiles y fáciles de pulverizar por molienda. Disuelto en agua, el producto produce soluciones coloidales claras y transparentes.



280733

Ejemplo 7

Mientras que en el Ejemplo 4 la proporción molecular entre la grasa y la sacarosa era de 1:2,5 en este Ejemplo la proporción molecular entre la grasa y la sacarosa es de 1:3. El jarabe de azúcar, los hemiglicéridos y los ésteres solubles de azúcar son separados en una muestra de 500 gramos de masa de reacción (que contiene un 14,29% de DMF; un 26,51% de sacarosa libre y un 46,97% de sacarosa total). En los líquidos de lavado del azúcar se recuperan 125,92 gramos de sacarosa. Se obtiene una fracción de 58 gramos de hemiglicéridos contaminados con un 14% de ésteres de azúcar. La fracción de monoésteres solubles de sacarosa (223 gramos) tiene un contenido combinado de azúcar del 41%. La masa amorfa, una vez enfriada, es frágil y fácil de moler en polvo blanco. Se disuelve coloidalmente en agua, produciendo una solución clara y transparente. Al ser recristalizado el acetato de etilo, las propiedades del producto mejoran y el mismo presenta un 46% de sacarosa combinada.

Ejemplo 8

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 con una proporción molecular alterada entre el aceite de coco y la sacarosa, es decir de 1:5 en lugar de 1:2,5. Al final de la reacción, se evapora la DMF. Se someten a separación, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, 500 gramos de la masa de reacción que contienen un 41,65% de sacarosa libre, un 64,24% de sacarosa total y un 7,56% de DMF. Del jarabe de azúcar se recuperan 216 gramos de sacarosa. Se separa una fracción de he-



280733

5 miglicéridos que pesa 44 gramos, contaminada con un 18% de ésteres de sacarosa, y luego la fracción de monoésteres solubles de sacarosa, que pesa 213 gramos y que tiene un contenido de sacarosa combinada de 47,87%. Una vez enfriada, la masa amorfa es frágil y fácil de moler en polvo blanco, que se disuelve coloidalmente en agua, produciendo una solución clara y transparente. Al ser cristalizado en acetato de etilo, las propiedades del producto mejoran y éste contiene un 50% de sacarosa combinada.

10 Ejemplo 9

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 4 con una proporción molecular alterada entre el aceite de coco y la sacarosa, y precisamente de 1:6,4 en lugar de 1:2,5. Al final de la reacción, se evapora hasta la sequedad la DMF. Se someten a separación, por el método descrito detalladamente en el Ejemplo 4, 500 gramos de masa de reacción (que tiene un 48,60% de sacarosa libre y un 8,71% de DMF). Del jarabe de azúcar se recuperan 247 gramos de sacarosa. La fracción de hemiglicéridos pesa 32 gramos y está contaminada con un 18% de ésteres de azúcar. La fracción de monoésteres solubles pesa 168 gramos y tiene un contenido de sacarosa combinada del 48,3%. Una vez enfriada, la masa amorfa es frágil y fácil de pulverizar por molienda, disolviéndose coloidalmente en agua y produciendo una solución clara y transparente. Al cristalizar en acetato de etilo, las propiedades del producto mejoran y éste contiene un 51,6% de sacarosa combinada.

15

20

25

2807332 SER



Ejemplo 10

Se disuelven en 7000 gramos de DMF, a una temperatura de 60-70° C, 1094 gramos (3,2 moles) de sacarosa. Se le añaden a la solución 349 gramos (0,5 moles) de aceite de pal-
5 mera del porcentaje aproximado siguiente de ácidos en su composición: 49% de ácido láurico, 15% de ácido mirístico, 8% de ácido palmítico, 2% de ácido estéarico, 17% de ácido oleico, 5% de ácido caprílico, 3% de ácido caprínico y pequeñas cantidades de otros ácido grasos saturados y sin saturar; y 10 gra-
10 mos de carbonato potásico anhidro finamente molido. Se mantiene la solución resultante en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 90-95° C y se agita durante 10 horas. Al final de la reacción, se destila la DMF hasta obtener una pasta espesa. Se disuelven 500 gramos de masa de reacción (que contiene un 3% de DMF, un 56,63% de sacarosa libre y un 67,90% de sa-
15 carosa total) mediante reflujo en 1000 ml de acetato de etilo. La sacarosa sin reaccionar queda en suspensión.

A la solución, mantenida a una temperatura de 75° C, se le añaden 180 ml de agua, precalentada a 80° C. Se
20 agita la solución durante algunos minutos y se deja reposar para que se separe en capas a una temperatura de 70° C. La separación en dos fases es rápida y neta. Se saca la fase acuosa de azúcar. Después de otros dos lavados con 90 ml de H₂O, calentados a 80° C y en las mismas condiciones que el primero, se
25 recupera casi toda la sacarosa. En ambos casos, la separación en dos fases es rápida y neta. De las fases acuosas combinadas,



280733

se obtienen 280 gramos de sacarosa. Se le añaden 90 ml de H₂O a la fase disolvente superior y se enfría el conjunto a 0° C, agitando. Se deja reposar durante 30 minutos para que se separe en capas. Se saca la capa inferior, constituida por monoésteres de sacarosa disueltos coloidalmente en agua. Se realiza dos veces más, de la misma manera, el tratamiento con agua, añadiéndose 90 ml de H₂O para conseguir una total recuperación de los monoésteres. Se hace evaporar hasta la sequedad, bajo vacío, la solución orgánica (acetato de etilo). Se obtienen 52 gramos de hemiglicéridos, contaminados con un 16% de ésteres de azúcar. Se combinan las tres soluciones coloidales que contienen los ésteres de azúcar y se absorben con 88 ml de butanol y 200 ml de ciclohexano. Para facilitar la preparación de las fases, se añaden 120 ml de solución de NaCl al 20% y se calienta el conjunto a 40-45° C, agitando. Los ésteres de azúcar pasan cuantitativamente a la fase disolvente superior, que se lava luego seis veces con una solución de NaCl al 5%, y por fin con agua. Se decolora la mezcla de disolventes con carbón decolorante y se hace evaporar hasta la sequedad. El residuo de 131 gramos representa los monoésteres de sacarosa de los ácidos contenidos en el aceite de palma, de un contenido de sacarosa combinada del 47% y de DMF del 0,0055%. Es un sólido fragil y amorfo, fácil de pulverizar, que se disuelve en agua, produciendo soluciones coloidales claras y transparentes.

Ejemplo 11

Se disuelven a una temperatura de 60-70° C en



280733

6130 gramos de DMF 958 gramos (2,8 moles) de sacarosa, agitan-
do. Se le añaden a la solución 1526 gramos (2 moles) de sebo de
vaca (del siguiente porcentaje aproximado de composición de á-
cidos grasos: 32,5% de aceite de palma, 14,5% de ácido esteá-
5 co, 48,3% de ácido oleico, 2,0% de ácido mirístico, 2,7% de
ácido palmitoleico y pequeños porcentajes de otros ácidos gra-
sos) y 36,5 gramos de carbonato potásico. Se eleva la tempera-
tura a 95° C. Se mantiene la solución resultante en un medio de
nitrógeno a una temperatura de 90-95° C y a presión normal du-
10 rante 10 horas, agitando. Al final de la reacción, se hace eva-
porar la DMF hasta obtener una pasta espesa. Se disuelven en 1000
ml de acetato de etilo, mediante reflujo y agitación, 500 gramos
de masa de reacción que contiene un 12,8% de sacarosa libre y
un 0,42% de DMF. A la solución que contiene la sacarosa sin reac-
15 cionar en estado de muy fina suspensión, se le añaden 200 ml
de agua, precalentada a 80° C. Se agita la solución durante al-
gunos minutos y luego, todavía a 70° C, se deja reposar para
que se separe en capas y en dos fases. Se separa la fase acuosa.
A la fase disolvente superior se le añaden 300 ml de agua y se
20 enfría el conjunto a 28-30° C. Se saca la fase inferior acuosa.
Se realizan otras dos extracciones con 100 ml de agua a la vez
en la fase disolvente y a una temperatura de 25° C. Se evapo-
ra hasta la sequedad la capa orgánica (acetado de etilo); se
obtienen 185 gramos de hemiglicéridos que contienen un 11% de
25 ésteres de azúcar. Se absorben las soluciones acuosas combina-
das con 400 ml de ciclohexano y 250 ml de butanol. Para facili-

280733

tar la separación en dos fases, se añaden 200 ml de solución de NaCl al 20% y se eleva la temperatura a 40° C. En estas condiciones, la separación en dos fases es rápida y neta.

5 Para eliminar casi por completo la DMF, se ejecutan otros seis lavados con 250 ml de solución de NaCl al 5% cada vez y otro final con 250 ml de agua. Por fin, se decolora con carbón y se evapora hasta la sequedad. El residuo se compone de 235 gramos de ésteres de azúcar con un 33,57% de sacarosa combinada, de un aspecto sólido y de cera, siendo difícil de moler. Se disuelve en agua, produciendo soluciones turbias.

10 Ejemplo 12

Se disuelven en 7000 gramos de DMF 1094 gramos (3,2 moles) de sacarosa. A la solución se le añaden 436 grama (0,5 moles) de aceite de nabina hidrogenado (de la siguiente composición aproximada de ácidos grasos 50% de ácido behénico, 45% de ácido esteárico, 1% de ácido palmítico, 1% de ácido mirístico, 1% de ácido lignocérico y pequeñas cantidades de otros ácidos grasos) y 12 gramos de carbonato de potasio, agitando. Se eleva la temperatura a 95° C y se hace burbujear nitrógeno en la masa que hierve. La duración de la reacción es de unas 10 horas. Al final de la reacción, la DMF está destilada, aunque no hasta la sequedad. 500 gramos de masa de reacción (conteniendo 38,96% de sucrosa libre y 17,2% DMF) se disuelven por reflujo en 1000 ml. de etil acetato. A la solución conteniendo la sucrosa sin reaccionar en suspensión se añaden 180 ml. de H₂O precalentado a 80° C. Se agita la solución du-



280733

rante alguno minutos y después, todavía a 70° C, se deja separarse en capas en dos fases. Se saca la fase acuosa de azúcar. Todavía a una temperatura de 70° C, se efectúan otros dos lavados con agua precalentada a 80° C. En total, se recuperan 195
5 gramos de sacarosa. Se le añaden a la fase disolvente saturada de agua 100 ml de H₂O y se baja la temperatura a 30-35° C. Se produce una separación de las fases. Se saca la fase inferior acuosa.

Todavía a una temperatura de 25-30° C, se rea-
10 lizan otras dos extracciones con agua. Se evapora hasta la sequedad la fase superior disolvente (acetato de etilo) y se obtienen 40 gramos de himiglicéridos contaminados con un 16% de ésteres de azúcar. Se absorben las tres fases acuosas coloidales combinadas con 150 ml de butanol y 300 ml de ciclohexano.
15 Se le añaden a la mezcla 120 gramos de solución de NaCl al 20%. Para eliminar casi por completo la DMF, se ejecutan otros seis lavados con solución de NaCl al 5%, 250 ml cada vez, y por fin un lavado final con 250 ml de H₂O. Se decolora entonces la mezcla de disolvente con carbón vegetal y se evapora hasta la sequedad. El residuo (150 gramos), constituido por monoésteres
20 mixtos de sacarosa de un contenido de sacarosa combinada del 44,7% es una masa amorfa y frágil que se pulveriza fácilmente. Se disuelve en agua caliente, produciendo soluciones claras y transparentes.

25 Ejemplo 13

en
Se disuelven/ 6570 gramos de DMF 1026 gramos



280733

(3 moles) de sacarosa. Se le añaden agitando a la solución 1452 gramos (6 moles) de miristato de metilo y 29 gramos de carbonato de potasio. Se eleva la temperatura a 90° C. Se mantiene la solución resultante en una atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 90° C y bajo una presión de 60-70 mm durante 9 horas, agitando. Al final de la reacción, la DMF se ha evaporado hasta la obtención de una pasta espesa. Se disuelven en 1000 ml de acetato de etilo 500 gramos de masa de reacción, que contienen un 18,10% de sacarosa libre y un 2,11% de DMF.

A la solución, que contiene sacarosa sin reaccionar en estado de muy fina suspensión, se le añaden 200 ml de agua precalentada a 80° C. Se agita la solución durante algunos minutos y, con la temperatura todavía a 70° C, se deja reposar para que se separe en capas y en dos fases.

Se separa la fase acuosa. Todavía a una temperatura de 70° C, se realizan otros dos lavados con agua precalentada a 80° C. De las fases acuosas se recuperan en total 90 gramos de sacarosa. La fase disolvente saturada de agua es enfriada a 25-30° C. Se verifica la separación en dos fases líquidas. Se saca la fase acuosa inferior que contiene dimiristato de sacarosa. Todavía a una temperatura de 25-30° C, se ejecuta otra extracción con agua y se separa la fase inferior acuosa. Se evapora hasta la sequedad la fase superior disolvente (acetato de etilo). Se obtienen 192 gramos de miristato de metilo sin reaccionar con un pequeño porcentaje de ésteres de sacarosa, como impurezas. Se absorben las dos fases acuosas combina-



280733

das con 150 ml de butano y 300 ml de ciclohexano. A la mezcla resultante se le añaden 100 ml de solución de NaCl al 20%. Para eliminar casi por completo la DMF, se ejecutan otros seis lavados con solución de NaCl al 5%, 250 ml cada vez, y un lavado final con 250 ml de agua. Se decolora con carbón animal la mezcla de disolventes y se evapora hasta la sequedad. El residuo (198 gramos), constituido por dimiristato de sacarosa, es una masa blanca amorfa. Una vez enfriado, se reduce a polvo el producto moliéndolo. El dimiristato de sacarosa no tiene punto alguno de fusión claramente definido. Empieza a ablandarse a 30° C. Se disuelve en agua, produciendo soluciones gelatinosas turbias, como todos los diésteres de sacarosa.

Como indica el Ejemplo anterior, el producto de la interesterificación de la sacarosa con un éster alquílico inferior de un ácido alifático (graso, saturado o sin saturar) de 6 a 30 átomos de carbono, o un triéster de glicerol (triglicérido) natural o sintético, en un disolvente orgánico de reacción, como la DMF, es calentado primero para evaporar el disolvente, y disuelto luego en un éster alquílico inferior caliente de un ácido alcohólico inferior, extrayéndose luego la solución con agua caliente. Aún cuando el acetato de etilo es el disolvente preferido para el producto de la reacción, se comprobará que otros ésteres alquílicos inferiores líquidos, como el propionato y butirato de metilo y etilo, son disolventes eficaces para ciertos productos de reacción de transesterificación.

El extracto de agua caliente contiene la saca-



280733

rosa sin reaccionar, mientras que el éster o los ésteres de
sacarosa quedan disueltos cuantitativamente en la capa orgáni-
ca. Esta última es enfriada luego aproximadamente a la tempera-
tura ambiente, o menos, y extraída una o más veces con agua de
5 aproximadamente la misma temperatura. El extracto de agua contie-
ne ahora el éster o los ésteres de sacarosa, mientras que el
disolvente orgánico contiene los ésteres iniciales sin reaccio-
nar y, en el caso del uso de triésteres de glicerol, también
los diésteres y monoésteres que han reaccionado en parte. Natu-
ralmente, en lugar de los alcanosatos alquílicos inferiores, que
10 son casi siempre sólo poco solubles o miscibles con agua, que
ejercen una elevada acción disolvente sobre los ésteres inicia-
les y sobre los diésteres y monoésteres de glicerol, pero una
lenta acción disolvente sobre los ésteres de sacarosa aproxima-
15 damente a la temperatura ambiente u otra inferior, pueden em-
plearse otros disolvente.

.



280733

N O T A
= = = = =

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la preparación de ésteres de sacarosa purificados y el aislamiento esencialmente cuantitativo de un éster de sacarosa de gran pureza de ácidos alifáticos de elevado peso molecular, con recuperación de sacarosa sin reaccionar y de ésteres alquílicos inferiores sin reaccionar o de ésteres glicéricos de dichos ácidos sin reaccionar
10 o que han reaccionado sólo en parte, partiendo del producto de la reacción de interesterificación de sacarosa en un disolvente orgánico de reacción con ésteres alquílicos inferiores o glicéridos de ácidos grasos, caracterizado por comprender la evaporación del disolvente de la reacción, la disolución del residuo en un acetato alquílico inferior de aproximadamente 60-90°C,
15 -la extracción de la solución con agua esencialmente de la misma temperatura, la separación de la fase acuosa que contiene la sacarosa sin reaccionar, el enfriamiento de la capa orgánica a 0-30°C y la extracción de la misma con agua esencialmente de
20 la misma temperatura, y la separación de la fase acuosa para realizar un aislamiento esencialmente cuantitativo de la fracción de éster de azúcar de la fracción orgánica restante del producto de reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



280733

5 caracterizado por el hecho de que el producto de reacción so-
metido a extracción con acetato de alquilo es derivado de una
reacción de interesterificación entre la sacarosa y el mate-
rial estérico inicial, en el cual la sacarosa se encuentra pre-
sente en una proporción calculada para producir diésteres de
sacarosa.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por el hecho de que el producto de reacción some-
tido a extracción con acetato de alquilo es derivado de una
reacción de interesterificación entre la sacarosa y el material
estérico inicial, en el cual la sacarosa está contenida en una
proporción calculada para producir monoésteres de sacarosa.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por el hecho de que el acetato de alquilo infe-
rior es acetato de stilo.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por el hecho de que el material estérico inicial
es un triéster de glicerol, y de que la fase orgánica, después
de la extracción con agua fría, es evaporada para obtener los
glicéridos sin reaccionar y los que han reaccionado parcialmen-
te.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones
anteriores, en que para el aislamiento de la fracción de
éster de sacarosa del producto de la reacción de interesterifi-
cación de sacarosa en un disolvente orgánico con uno o mas és-
teres de ácido alifáticos que tienen de 6 a 30 átomos de carbo-



280733

no y un alcohol del grupo constituido por alcanoles inferiores y glicerol, caracterizado por comprender la evaporación del disolvente orgánico del producto de la reacción, la disolución del residuo en un éster alquílico inferior líquido de un ácido alcanólico inferior a una temperatura considerablemente superior a la temperatura ambiente, la extracción de la solución con agua esencialmente de la misma temperatura elevada, la separación de la fase acuosa que contiene sacarosa sin reaccionar, el enfriamiento de la fase de disolvente orgánico a una temperatura no superior a unos 30° C y la extracción de la misma con agua de aproximadamente la misma temperatura reducida, por lo cual la fracción de éster de sacarosa que se ha formado es separada de la fase orgánica.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que el material estérico inicial es un éster alcanólico inferior del ácido alifático, por lo cual se aísla un éster de sacarosa esencialmente puro.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en que para el aislamiento esencialmente cuantitativo de la fracción de éster de sacarosa del producto de la reacción de interesterificación de sacarosa en solución de dimetilformamida con un éster alcanólico inferior de un ácido alifático que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, caracterizado por comprender la evaporación de la dimetilformamida del producto de reacción, la disolución del residuo en acetato de etilo muy caliente, la extracción de la solución muy caliente

280733



5 con agua precalentada a unos 80° C, el dejar que las fases se
separen y la renovación de la fase acuosa que contiene la sa-
carosa sin reaccionar, la extracción de la solución de acetato
de etilo, cuando todavía se encuentra a elevada temperatura,
con agua de aproximadamente 80° C, para quitar cantidades adi-
cionales de sacarosa, el enfriamiento de la solución de aceta-
to de etilo a unos 20-25° C y la separación de la capa acuosa
que se ha formado, luego la extracción de la solución de aceta-
to de etilo con agua de temperatura inferior a la ambiente, la
10 combinación de los extractos acuosos y la separación en ellos
del éster de sacarosa.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones
anteriores, en que para el aislamiento de la fracción de éster
de sacarosa del producto de la reacción de interesterificación
de sacarosa de dimetilformamida con un material de triglicé-
rido natural, caracterizado por comprende la evaporación de la
15 dimetilformamida del producto de reacción, la disolución del
residuo en acetato de etilo muy caliente, la extracción de la
solución de acetato de etilo con agua precalentada a unos 80° C,
20 el dejar que las fases se separen y la remoción de la fase
acuosa que contiene sacarosa sin reaccionar, el enfriamiento
de la solución de acetato de etilo hasta aproximadamente 0° C,
la extracción de la misma con agua de aproximadamente la mis-
ma temperatura para realizar la separación de la fracción de
25 éster de sacarosa, y la separación de los ésteres de sacarosa
del extracto acuoso.



280733

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que el material estérico inicial es un éster alcanólico inferior del ácido alifático en la proporción molecular de aproximadamente 0,5 mol. de sacarosa cada 1,0 mol. de éster, obteniéndose así un diéster de sacarosa.

11.- Procedimiento para la preparación de ésteres de sacarosa purificados.

10 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de treinta^y dos hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 SEP. 1962

CARLOS ROEB

P. E.