



288850

288850

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España

a favor de

la r.s. NORTH AMERICAN INDUSTRIES INCORPORATED
(sociedad de los EE.UU.)

residente en

500. Fifth Avenue
New York 36, N.Y. (EE.UU.)

por:

"PROCEDIMIENTO PARA REFINAR ESTERES DE ALCOHOLES POLI
HIDRICOS SOLIDOS"

INVENTOR: Don Charles Joseph O'Boyle
(Súbdito de los EE.UU.)



288850

Este invento se refiere a un procedimiento para refinar ésteres de alcoholes polihídricos sólidos, y en particular se refiere a un método para separar alcoholes polihídricos sólidos sin reaccionar de las mezclas reaccionadas en las cuales se han preparado los ésteres de los alcoholes polihídricos.

En un aspecto, la invención se relaciona con las mejoras en el proceso de preparación de ésteres de alcoholes polihídricos sólidos, en el cual el producto éster contiene cantidades substanciales de alcohol polihídrico monoesterificado. Los ésteres de este tipo son útiles como intermediarios químicos y agentes activos en la tensión superficial. Como intermediarios químicos son especialmente útiles en la preparación de resinas sintéticas, ceras, aceites secantes y lubricantes. Como agentes activos en la tensión superficial son especialmente útiles como emulsificantes, agentes dispersantes y humectantes, como auxiliares en los procesos textiles y como ingredientes en detergentes, cosméticos, productos alimenticios y farmacéuticos.

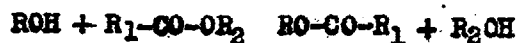
La composición de los ésteres del tipo que se desea hacer y purificar por medio de esta invención, solo ha encontrado uso comercial muy limitado, a pesar de sus valores para las aplicaciones anteriormente mencionadas, a causa de las dificultades que se han experimentado al aislarlos y refinarlos después que han sido sintetizados por reacciones de transeste-



288350

rificación entre el alcohol polihídrico y un reactivo éster conteniendo el radical ácido que debe ser incorporado en el éster de alcohol polihídrico.

5 El tipo de reacción a que nos referimos aquí puede representarse por la siguiente ecuación:



10 en la que R representa el residuo del alcohol polihídrico, R_1 representa el residuo del radical de ácido carboxílico del reactivo éster, y R_2 representa el residuo del radical alcohólico del reactivo éster.

15 Para reducir las reacciones secundarias en la síntesis de los ésteres por transesterificación, se requieren temperaturas moderadas, y por lo tanto, también se requiere el uso de solventes primarios muy costosos para disolver el alcohol polihídrico y los reactivos ésteres. También, para obtener productos que contienen cantidades substanciales de alcohol polihídrico monoesterificado, es necesario utilizar grandes cantidades de alcohol polihídrico en la mezcla reactiva, y tener un exceso de alcohol polihídrico sin reaccionar en la mezcla de reacción al final de la síntesis. Este alcohol polihídrico sin reaccionar debe ser separado del producto de la reacción y recuperado en forma fácilmente reusable, para obtener costos económicos de fabricación; y es más, debe ser separado del producto éster en la forma más completa posible para evitar que su presencia endurezca la consistencia de los productos crudos de la reacción. En este último caso, su presencia difi-

20

25



288350

5 culta la completa separación y recuperación del costoso disolvente de la reacción sin causar recalentamiento de la masa de reacción, cuyo recalentamiento resulta en la contaminación del producto éster con los productos de descomposición. El solvente de la reacción también debe ser recuperado en la forma más completa posible, para obtener costos económicos de fabricación. Además, muchas de las aplicaciones de los productos ésteres toleran la presencia de solo pequeñas porciones de alcohol polihídrico sin reaccionar o solventes de reacción.

10 Antiguamente, la separación del alcohol polihídrico sin reaccionar y los solventes de la reacción de las preparaciones de ésteres presentaban problemas; porque los procedimientos entonces disponibles eran costosos y complicados, no daban la recuperación del alcohol polihídrico y del solvente de reacción en forma que permitiera el fácil uso posterior, y no daban
15 un producto lo suficientemente libre de alcohol polihídrico y solvente como para permitir el uso en aplicaciones no-esenciales, como los detergentes. También, los productos obtenidos convencionalmente han sido difíciles de refinar en productos
20 adecuados al uso en aplicaciones esenciales tales como cosméticos, productos farmacéuticos y alimenticios. La invención actual proporciona una solución económica y factible a estos problemas.

25 En general, los ésteres de alcohol polihídrico se preparan, de acuerdo con el presente invento, reaccionando el alcohol polihídrico en una reacción transesterificadora con un



288850

éster de un alcohol y un ácido carboxílico bajo condiciones que permitan la formación de ésteres de alcohol polihídrico y la liberación de alcohol. La reacción se lleva a cabo en la presencia de un solvente primario y un catalizador alcalino, y utiliza alcohol polihídrico en exceso, para promover la formación de una larga proporción de monoéster polihídrico.

Siguiendo a la reacción, la masa reactiva se mezcla con un solvente secundario para el solvente de reacción primaria anterior. Con adecuado control de temperatura, el alcohol polihídrico sin reaccionar se precipita de la solución y es fácilmente eliminado por medios tales como filtración, centrifugación, decantación o sedimentación. La solución, después de la separación del alcohol polihídrico sin reaccionar, es entonces destilada para eliminar los solventes primarios y secundarios, dejando como residuo el producto éster de alcohol polihídrico que se desea, el cual solo contiene pequeñas cantidades de alcohol polihídrico y solventes.

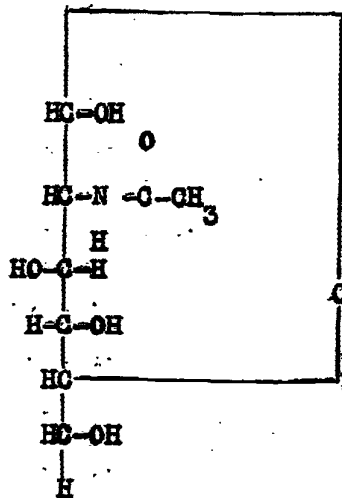
Usando solventes secundarios adecuados, se recobran ambos solventes, los primarios y secundarios, en forma fácilmente reusable; y sin recurrir al empleo de costosas operaciones de secado. También, utilizando solvente secundario adecuado se elimina en forma completamente substancial el alcohol polihídrico, sin reaccionar, obviando la posibilidad de contaminación del producto de la reacción durante la subsecuente recuperación de los solventes por destilación, y se recobra aún más en forma que permite su reuso con pequeño o ningún proceso adicional.



288850

Tambien el éster de alcohol polihídrico se obtiene en una forma adecuada a muchas aplicaciones sin refinamiento subsecuente, para producir un producto de pureza tal alta como pueda desearse para ser usado en aplicaciones tales como cosméticos, productos farmacéuticos y alimenticios.

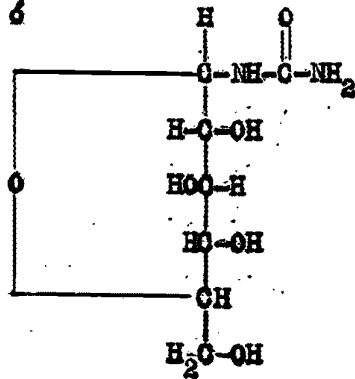
Generalmente, los alcoholes polihídricos que pueden ser usados con éxito en el proceso son aquellas sustancias alifáticas que tienen por lo menos cuatro grupos hidroxílicos libres (inesterificados), de 4 a 18 átomos de carbono, y un punto de fusión tan alto al menos como 85° C. Tambien deben estar libres de grupos que interfieran con las reacciones de esterificación. El método presente se presta esencialmente para los ésteres de oligosacáridos no-reductores, tales como la sucrosa y la rafinosa. Los materiales específicos incluyen pentasacritritol, dipentasacritritol, tripentasacritritol, sorbitol, manito, los glucósidos alifáticos inferiores, N-acetil glucosamina.



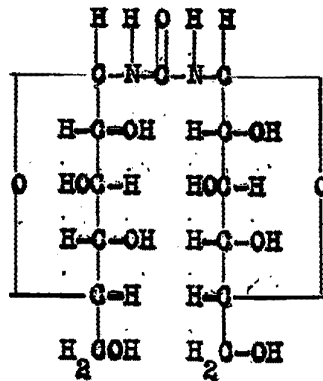


288350

N-urea glucósida, δ



N,N-urea diglucósida



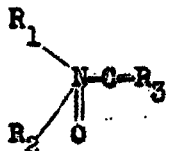
Tambien se pueden utilizar mezclas de alcoholes polihídricos. Tales mezclas incluyen mezclas de sucrosa y rafinosa obtenidas al refinar azúcar de remolacha, y mezclas de sorbitol y manito obtenidas por la reducción del azúcar de maiz e invertasa, y mezclas de los varios pentaeritritoles que se obtienen por la condensación de acetaldehido y formaldehido con catalizadores alcalinos.

Se puede utilizar un número de solventes de reacción primaria para la interesterificación. El primer grupo consiste en amidas de ácidos grasos inferiores cuya fórmula es:



288650

(1)



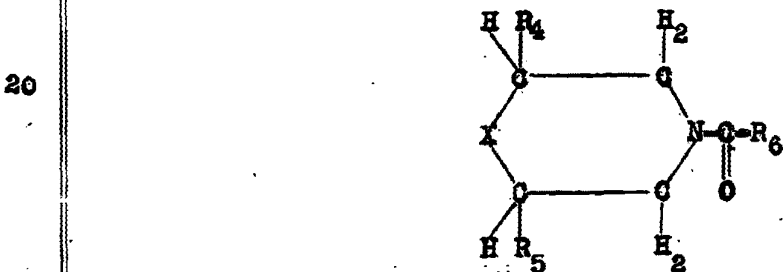
5 en la cual: R_1 es de la clase consistente en grupos de alquilo y alcoxi-alkilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono;

R_2 es de la clase consistente en hidrógeno y un grupo alcoxi-alkilo, alkilo, teniendo de 1 a 5 átomos de carbono; y

10 R_3 es de la clase consistente en hidrógeno y un grupo alkilo con 1 a 3 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono no mayor de 8, y preferiblemente no mayor de 6.

15 Este grupo incluye formamida de dimetilo, acetamida de dimetilo, N-n amil, N-metil formamida; N,N-dimetoxietil formamida; N-metil, N-metoxietil formamida; N-metil, N-etoxietil formamida; y N-metil formamida.

El segundo grupo está también compuesto de amidas de ácidos grasos inferiores, teniendo la fórmula:



25 en la cual: R_4 y R_5 son de la clase consistente en hidrógeno y un grupo alkilo con 1 a 2 átomos de carbono;

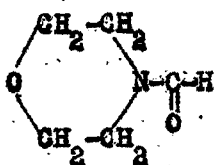


283350

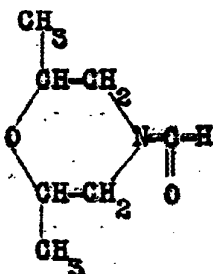
R₃ es de la clase consistente de hidrógeno y un grupo alkilo con 1 a 3 átomos de carbono; y

X es de la clase consistente en -O-, -N-CH₃- y -CH₂-, siendo el número total de átomos de carbono no mayor de 8, y preferiblemente no mayor de 6.

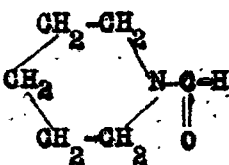
Este grupo de solventes primarios incluye N-formil morfolino:



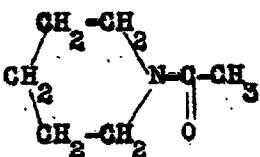
N-acetil morfolino; N-propionil morfolino; dimetil, N-formil morfolino:



N-formil piperidina:



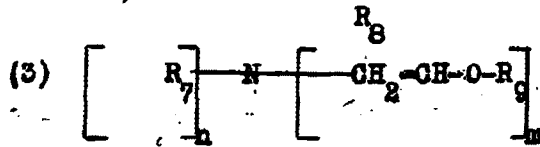
N-acetil piperidina:





288650

El tercer grupo de solventes primarios son aminas terciarias con la fórmula:

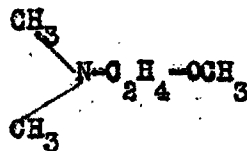


5

en la cual R_7 es alquilo con 1 a 2 átomos de carbono;
 R_8 es de la clase consistente de hidrógeno y metilo;
 R_9 es alquilo con 1 a 2 átomos de carbono;
 n es un número entero de 0 a 2,
 m es un número entero de 1 a 3, y
 $n+m=3$, y el número total de átomos de carbono no es mayor de 9.

10

Los ejemplos incluyen dimetil, metoxietil amina;

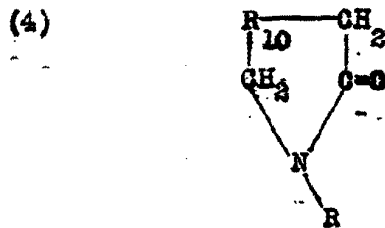


15

metilo, dimetoxietil amina; dimetil, etoxietil amina; metil, etil, metoxietil amina; y dimetil, 2-metoxipropil amina.

20

El cuarto grupo de solventes primarios son N-alquilo pirrolidonas y caprolactamas, con la fórmula:



25

en la cual R es hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.



288850

y R₁₀ es de la clase consistente de CH₂ y C₂H₄.

Los ejemplos incluyen N-metil, 2-pirrolidona,



N-butyl pirrolidona; y N-metil caprolactama,



15 También se pueden utilizar mezclas de los solventes de reacción primaria descritos anteriormente.

20 Los reactivos ésteres que se pueden utilizar en la reacción de transesterificación son derivados de los alcoholes alifáticos, glicoles y glicerina por una parte, y por la otra: ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y policarboxílicos con 2 a unos 32 átomos de carbono, siendo los últimos libres de grupos que pudieran estorbar con la reacción de transesterificación, y conteniendo no más de 2 átomos de oxígeno además de los comprendidos en los grupos carboxílicos. Algunos de estos reactivos ésteres son: sebo y otras grasas, aceites de semillas de algodón, coco, oiticica, ricino y otros aceites vegetales, aceites de pescado y ballena, acetato de metilo, ésteres de metilo de ácidos grasos superiores, salicilato de metilo, ésteres de metilo de ácidos de resina, ésteres

25



288850

de metilo de ácidos nafténicos derivados del petróleo, el com-
ponente estérico de varias ceras vegetales como la carnauba y
la cera de caña de azúcar, oleato de etilo, estearato de etilo,
benzoato de etilo, fumarato de dimetilo, maleato de dietilo,
5 citrato de trietilo, citrato de trietilo acetilo, azelaato de
dimetilo, los ftalátos dimetílicos isoméricos, los ésteres me-
tílicos de ácidos dibásicos y tribásicos que se obtienen por
la polimerización de mezclas de ácidos grasos no-monosaturados,
no-disaturados, no-trisaturados, citrato de trietilo estearo-
10 lico, itaconato de dimetilo, adipato de dibutilo, ésteres metí-
licos de los ácidos tribásicos y polibásicos que pueden ser
preparados por la condensación de ésteres metílicos de ácidos
maléicos y fumáricos con ésteres metílicos de ácidos grasos no
saturados como el oléico, linoléico y otros, lenoleato metíli-
15 co, ésteres etílicos de ácidos grasos de sebo y otros semejan-
tes, y mezclas de estos ésteres.

Tal como indicamos anteriormente, las caracterís-
ticas principales del invento consisten en el uso de hidrocar-
buros secundarios conteniendo solventes capaces de proporci-
20 nar los resultados deseados, o esencialmente, capaces de obte-
ner sustancialmente la completa precipitación del exceso de al-
cohol polihídrico sólido de la masa de reacción de la transes-
terificación. Los solventes de hidrocarburo oxigenado tales
como alcoholes, éteres, ésteres y quetonas, precipitarán los
25 alcoholes polihídricos sólidos de las masas de reacción, pero
la separación del alcohol polihídrico sólido sin reaccionar es



288850

menos completa, aun cuando se usen grandes cantidades de estos solventes oxigenados, y estos materiales son más costosos que los solventes secundarios de este invento. Se ha encontrado que incluyendo una cantidad sustancial de solvente hidrocarburo, o sea, al menos un 50 % en el solvente secundario junto con el hidrocarburo oxigenado, se permite la separación sustancialmente completa del alcohol polihídrico sólido sin reaccionar, y en algunos casos, se ha encontrado que los hidrocarburos solos pueden ser utilizados como solventes secundarios. Estos resultados son sorprendentes, ya que se podría esperar que los monoésteres altamente polares en el producto se precipitarían con los alcoholes polihídricos sólidos sin reaccionar en la presencia de las grandes cantidades de hidrocarburos utilizadas.

Los solventes secundarios adecuados, compuestos a la vez de solventes de hidrocarburo oxigenado e hidrocarburos, incluyen las composiciones que contienen hasta un 50 % de alcohol, éster, éter, o solvente quetónico, teniendo este último menos de 11 átomos de carbono y no más de 4 átomos de oxígeno y no más de 2 grupos de hidroxilo en cada molécula, e hidrocarburos teniendo variaciones de punto de ebullición por debajo de los 360° C. a presión atmosférica. La cantidad de solvente oxigenado deberá ser suficiente como para reducir el punto de Anilina del solvente mezclado a no más de 130. Algunos de los hidrocarburos oxigenados que se pueden utilizar son metanol, etanol, isopropanol, butanol secundario, butanol nor-



288350

mal, los varios alcoholes amílicos, metil isobutil carbinol, etoxietanol, alcohol diacetona, glicol propileno, acetato de etilo, acetona, metil etil quetona, y metil isobutil quetona, y sus mezclas. Los solventes de hidrocarburo que se puedan utilizar en estas composiciones de solventes secundarios incluyen pentano, heptano, hexano, benceno, tolueno, los xilenos y los varios solventes de hidrocarburos, mezclados de petróleo y alquitrán de hulla, tales como los espíritus minerales y las naftas utilizadas en la industria de los revestimientos, y pueden incluir mezclas de contenido aromático muy alto y muy bajo. También se pueden utilizar los hidrocarburos de terpeno.

Los solventes secundarios conteniendo solo hidrocarburos pueden ser utilizados para precipitar los alcoholes polihídricos sólidos sin reaccionar de las mezclas de reacción. Los solventes adecuados a este propósito deberán tener Puntos de Anilina nunca por sobre los 130° F., y temperaturas de ebullición bajo los 350° C. Ejemplos específicos de solventes adecuados es el alquitrán de hulla y solventes tales como el tolueno, del petróleo. (Punto de Anilina = -57° F., punto de ebullición = 110.6° C.) xilol (mezcla de xilenos, Punto de Anilina = -53° F., temperatura de ebullición 138°-142° C.), Nafta para la Fabricación de Barniz y Pintura (Punto de Anilina = 125° F., Variación en el punto de Ebullición = 117° - 145° C.) y Solvesso 150 (Marca registrada de la Standard Oil Company de New Jersey de una mezcla de destilados del hidrocarburo del



288850

petróleo con temperaturas de ebullición entre 186° - 211° C., y Punto de Anilina de -22° F.), y H1 Flash CTN (un destilado aceitoso ligero con temperaturas de ebullición de 145° - 185° C., y un Punto de Anilina de -12° F.)

5 El Punto de Anilina de un solvente es la mínima temperatura en una solución en equilibrio de iguales volúmenes de anilina y muestra (Prueba ASTM: D611 - 55 T, página 285, ASTM Standards 1958 - Parte 7.). La mayoría de los solventes de hidrocarburos de uso comercial tienen designados valores de Punto de Anilina, como parte de las especificaciones que los describen. La selección de solventes secundarios adecuados de hidrocarburos se puede basar en estos valores asignados.

15 Bajo ciertas circunstancias, puede ser deseable el uso de mezclas especiales de solventes de hidrocarburos tales como la mezcla de compuestos aromáticos de bajo punto de ebullición, tal como el tolueno, y un solvente alifático de punto de ebullición más alto, como el SHELL SOL 71 (Punto de ebullición entre 174.4° - 200° C., Punto de Anilina 186° F.). El SHELL SOL 71 por sí solo no precipita los alcoholes polihídricos sólidos pero al añadirle tolueno para bajar el Punto de Anilina da un solvente que es un excelente precipitante y que tiene la ventaja de que el alifático de más alto punto de ebullición permite separar por destilación la mayoría del solvente primario de la masa reactiva. Al enfriarse el destilado, 20 el "Shell Sol 71" se separa del solvente recobrado de la reacción y así reduce los costos de recuperación.



288850

He descubierto que seleccionando hidrocarburos oxigenados, como componentes del solvente secundario, ciertos glicoles y/o ésteres que hierven sobre el punto de ebullición de los componentes hidrocarburos del solvente secundario y también por arriba del solvente primario en sí, es posible destilar o evaporar esencialmente todos los solventes de hidrocarburos y el solvente primario para obtener productos adecuados a la fabricación de cosméticos, alimentos y/o productos farmacéuticos, desde el punto de vista de sabor, olor satisfactorio y carencia de propiedades tóxicas o irritantes para la piel. Algunos de los solventes oxigenados que se han encontrado adecuados para esta aplicación especial son glicol propileno, monoésteres de glicol propileno de ácidos grasos inferiores con cadenas de carbono de números pares, adipato de dietilo, succinato de dietilo, caprilato de etilo y caprato de metilo.

Cuando se usan como solvente secundario mezclas de solventes de hidrocarburos, o solventes polares, o mezclas de dos ó más solventes de hidrocarburos, estos componentes del solvente secundario pueden ser mezclados entre ellos antes de mezclar con la masa de reacción o se pueden mezclar con la masa de reacción por separado.

La glicerina y otros compuestos trihidróxidos y polihidróxidos no son adecuados para ser usados como componentes de los sistemas de solventes secundarios precipitantes, pero la presencia de compuestos de estos tipos en cantidades limitadas no interferirá con la precipitación y separación de los al



288850

coholes polihídricos sólidos sin reaccionar.

La cantidad de solvente primario en la masa de reacción en el momento de añadir el solvente secundario deberá ser suficiente como para mantener sustancialmente todo el éster de alcohol polihídrico en solución después que el solvente secundario se ha mezclado con la masa de reacción y a la temperatura de separación del alcohol polihídrico sólido sin reaccionar. También es deseable el retener una cantidad suficiente del solvente primario como para permitir facilidad mecánica al manejar el material. En la búsqueda de estos objetivos es preferible que la masa de reacción a la cual se añade el solvente secundario contenga al menos un 20 % por peso del solvente primario, y preferiblemente 30-80 % por peso.

El procedimiento de esta invención es aplicable a la preparación de compuestos de ésteres conteniendo proporciones sustanciales de alcoholes polihídricos monoesterificados. Para conseguir esto, la relación de reacción efectiva de alcohol polihídrico sólido a un reactivo de éster será de al menos 1.2 moles de alcohol polihídrico sólido por equivalente del reactivo éster que reacciona por interesterificación.

La cantidad de solvente secundario añadida deberá ser suficiente como para causar precipitación sustancialmente completa en el alcohol polihídrico sin reaccionar. El peso requerido irá de 0.6 a 7.0 veces el peso del solvente primario, y la cantidad preferida es 0.8 a 4 veces el peso del solvente primario. También la temperatura a la cual se mezcla el solvente



288850

secundario con la masa de reacción deberá ser lo suficientemen-
te alta como para causar el que los solventes primarios y se-
cundarios se disuelvan uno en el otro lo suficientemente como
para causar la precipitación del alcohol polihídrico sin reac-
5 cionar. En general, los mejores resultados, dependiendo de los
solventes primarios y secundarios utilizados en particular, se
obtendrán empleando una temperatura de mezola o precipitación
dentro de los límites de 50° C. a unos 140° C., y una tempera-
tura de separación dentro de los límites de 20° C. a 100° C.

10 Si se desea obtener alto rendimiento de sustan-
cia polihidróxida monoesterificada, el catalizador deberá ser
inactivado ya sea antes o durante la precipitación del alcohol
polihídrico sólido sin reaccionar. Se puede efectuar la inac-
tivación del catalizador alargando la reacción en forma tal
15 que las reacciones secundarias, como la formación de jabón, con-
suman el catalizador; o neutralizando el catalizador por medio
de sustancias ácidas, tales como ácido acético y otros ácidos
de carboxilo, ácidos sulfónicos, ácidos minerales y sales áci-
das de ácidos dibásicos y tribásicos u otros semejantes. Se
20 prefiere neutralizar el catalizador con ácidos fuertes, tales
como ácidos carboxílicos polibásicos, por ejemplo, tartárico,
cítrico, itacónico, maléico y fumárico, los ácidos sulfónicos
y ácidos minerales inorgánicos.

25 En lugar de inactivar el catalizador, se puede
reducir la reacción secundaria reduciendo rápidamente la tempe-
ratura antes o durante la precipitación del alcohol polihídrico



288850

sólido, pero en este caso, se debe llevar a cabo el proceso subsecuente a temperaturas bajo las que puedan ser usadas cuando el catalizador ha sido inactivo.

Después de la precipitación, el alcohol polihídrico sólido sin reaccionar es fácilmente eliminado de la masa de reacción por medios físicos convencionales, tales como la sedimentación, filtración o centrifugación, y el alcohol polihídrico sólido se obtiene en una forma que permite su reutilización en el proceso con un mínimo de procesamiento ya que, en la mayoría de los casos, el solvente en el alcohol polihídrico sólido húmedo se eliminará en los pasos iniciales de la operación de transesterificación. En general, los mejores resultados en la separación de alcohol polihídrico sólido sin reaccionar se obtienen a temperaturas de mezola anteriormente mencionadas. En la mayoría de los casos, los mejores resultados se obtendrán en un nivel de temperaturas entre los 20° C. y los 100° C.

EJEMPLO - 1

Se cargó alfa-D-glucósido de metilo (21.6 moles, 4194 gramos), palmitato de metilo técnico (5.0 moles, 1350 gramos), y un solvente primario, formamida de dimetilo (5940 gramos de formamida de dimetilo) en un matraz de 22 litros de capacidad equipado con un agitador de acero inoxidable en forma de media luna, muy ajustado, un termómetro para leer la temperatura de la mezola y una columna destiladora eficiente. La templa fué agitada, calentada a 110° C, y fué separado el des-



238850

5 tilado (formamida de dimetilo y agua) gota a gota al vacío, mientras se mantenía una temperatura de 110° C. y un alto nivel de reflujo. Se continuó la destilación durante 30 minutos, durante los cuales se recogieron 823 gramos de destilado en receptor de cabeza de alambique, y en una trampa de hielo seco de acetona, que estaba en línea con la bomba de vacío. Entonces fué restablecida la presión atmosférica en el interior del matraz.

10 Se cargó un catalizador de carbonato anhidro de potasio (18.6 gramos) a la mezcla y se reinició la destilación bajo presión reducida a la temperatura de 110° C. Se cerró la válvula de paso del destilado en el recolector de cabeza del alambique, para mantener un alto nivel de reflujo. Un condensador enfriado con agua helada, funcionando como un condensador parcial, permitió que la mayoría del metanol formado por
15 la reacción de transesterificación pasara a la línea de vacío, donde se condensó en la trampa de hielo seco de acetona. Se continuó esta destilación durante 143 minutos, con la temperatura de la templa entre los 109° - 110° C. Entonces se abrió
20 la válvula de paso del recolector del alambique y se continuó la destilación, mientras se separaba gota a gota el destilado durante 35 minutos. Entonces se desconectó el calor y se restableció la presión atmosférica en el sistema.

25 Las condiciones de reacción descritas anteriormente dieron reacción sustancialmente completa de palmitato de metilo con sustancia polihídrica (metil alfa-D-glucósido).



288050

El destilado recogido durante el período de reacción pesaba 903 gramos, incluyendo aproximadamente 160 gramos de metanol, de forma que en este momento, la mezcla contiene aproximadamente 4374 gramos de formamida de dimetilo.

5 Entonces se neutralizó la mezcla añadiendo ácido acético glacial (16.2 gramos) seguido de 8 minutos de agitación. Se añadió un solvente secundario, tolueno (7290 gramos, precalentados a 60° C.), 1.67 partes por parte de formamida de dimetilo, durante 5 minutos, mientras la temperatura de la mezcla iba de 108° C. a 97° C. Se continuó agitando durante 23 minutos mientras la temperatura bajaba a 93° C. Durante este tiempo, se formaron capas y terrones de glucoósido de metilo precipitado, que se destruyeron al agitar la mezcla.

10 Se centrifugó la mezcla y se lavó usando tolueno
15 (1188 gramos) precalentado a 60° C., para obtener 3177 gramos de glucoósido de metilo (94.5 % de sólidos) casi seco. Esta recuperación representa el 71.6 % del glucoósido de metilo usado inicialmente.

20 La combinación de filtrado y lavaduras (13,519
gramos) fué nuevamente cargada en el aparato en el cual se llevó a cabo la reacción, y se separó al vacío durante 46 minutos con una agitación de 110 revoluciones por minuto por peso de 3957 gramos, mientras se mantuvo la temperatura de la mezcla en la categoría de los 79° - 81° C reduciendo la presión para
25 mantener hirviendo la mezcla. Entonces se restableció la presión atmosférica en el aparato, y la mezcla fué cargada en un



288551

5 recipiente de resina de fondo redondo, cilíndrico, de vidrio, con una capacidad de 5 litros, equipado con un agitador de acero inoxidable en forma de ancla, muy ajustado, un termómetro para leer las temperaturas de la mezcla y un gran tubo de escape del vapor, conectado a un condensador y a una bomba al vacío.

10 En el recipiente de resina, la mezcla fué agitada y se separó al vacío mientras se mantenía la temperatura de la mezcla entre los 79° - 82° C. durante 72 minutos, mientras se reducía la presión gradualmente a 0.35 mm. de mercurio, para mantener la destilación. Entonces se desconectó el calentador eléctrico del recipiente, se restableció la presión atmosférica y se paró el agitador. El residuo del recipiente pesaba 2522 gramos y se encontró que este producto contenía 89.4
15 % de ésteres, 0.36 % de D-glucósido de metilo y el balance, formamida de dimetilo.

E J E M P L O - II

20 Este procedimiento se llevó a cabo utilizando el mismo aparato, método y reactivos que en el Ejemplo I, excepto que el pentaeritritol (21.6 moles, 2941 gramos) reemplazó al alfa-D-glucósido de metilo como el alcohol polihídrico sólido. También la cantidad de solvente primario de formamida de dimetilo destilada durante los pasos de secado y reacción ha aumentado, de forma que el contenido de formamida de dimetilo de la
25 mezcla en el momento de la neutralización y de la adición de tolueno fué de 4965 gramos (1.47 partes de tolueno por parte



288850

de formamida de dimetilo).

Los residuos de pentaeritritol recobrados de la centrífuga estaban secos cuando se sacaron del recipiente y pesaban 2269 gramos, equivalentes al 77.2 % de la cantidad inicial de pentaeritritol.

El producto pesaba 1983 gramos y el análisis rendía 91.7 % ésteres, 1.87 % de pentaeritritol y 3.68 % de formamida de dimetilo.

E J E M P L O - III.

Sucrosa, 10.8 moles (3697 gramos de azúcar refinada de caña), ésteres de metilo de ácidos grasos superiores (3.0 equivalentes, 903 gramos), y 5940 gramos de formamida de dimetilo fueron cargados en un matraz de 22 litros de capacidad, equipado con un agitador, un termómetro para leer la temperatura de la mezcla y una eficiente columna destiladora. Se agitó la mezcla y se calentó a 110° C., y entonces se destiló gota a gota al vacío a temperaturas de mezcla de 110° C., durante 30 minutos, en cuyo tiempo se recogieron 465 gramos de destilado. Entonces se restableció la presión atmosférica en el recipiente, y se cargó un catalizador CO_3K_2 (18.6 gramos). Se reinició la destilación a presión reducida a la temperatura de la mezcla de 110° C., utilizando un condensador enfriado con agua helada en la parte superior de la columna como un condensador parcial para obtener un alto nivel de reflujo. El metanol producido por la reacción (junto con alguna formamida de dimetilo) se condensó en una trampa de hielo seco de acetona en la línea



288850

de vacío. Esta destilación se continuó durante 178 minutos, con temperaturas de mezcla entre los 109.5° - 111° C., durante cuyo tiempo se recogieron 249 gramos de destilado en la trampa de hielo sacó de acetona. Durante los próximos 43 minutos, se recogieron 408 gramos de destilado gota a gota del recolector del alambique, mientras se mantenía la temperatura de la mezcla en 110° C., y se mantenía un alto reflujo en la columna. Se desconectó el calentador eléctrico del recipiente y se restableció la presión atmosférica en el aparato. En este momento, la mezcla contenía aproximadamente 4914 gramos de formamida de dimetilo.

Se añadió ácido acético (16.2 gramos) y se mantuvo la temperatura del recipiente en 109° C. Se agitó la mezcla durante 5 minutos y entonces se añadió tolueno derivado del petróleo (5940 gramos, 1.25 partes por parte de formamida de dimetilo precalentada a 60° C.) durante 2 minutos, mientras la temperatura bajaba de 104° C. a 91° C. Se continuó agitando la mezcla durante 10 minutos, mientras la temperatura bajaba a 90° C. Entonces se centrifugó la mezcla para filtrar el azúcar precipitada. Se lavaron los residuos de la centrífuga con tolueno (1188 gramos precalentados a 60° C.) y se combinó las lavaduras con el filtrado principal. Los residuos húmedos de la centrífuga pesaban 3109 gramos conteniendo un 89 % de sólidos, equivalente a 2767 gramos de sucrosa seca. Esta recuperación representa 8.08 moles de sucrosa, equivalentes a 74.8 % de la sucrosa inicialmente empleada.



288850

5 Se reintrodujo en el aparato la combinación del filtrado y las lavaduras (12,650 gramos), el mismo en el cual se llevó a cabo la reacción y se separó al vacío con una agitación de 110 revoluciones por minuto, a un peso de 3963 gramos, mientras se mantenía la temperatura de la mezcla en la categoría de los 79° - 81.5° C., ajustando la presión. Al final de esta separación preliminar, se restableció la presión atmosférica en el aparato.

10 Se cargaron 2018 gramos (50.9 %) de la mezcla separada en recipiente de resina de fondo redondo, cilíndrico, de vidrio, de 5 litros de capacidad, equipado con un agitador de acero inoxidable, en forma de ancla, que encajaba exactamente, un termómetro para leer la temperatura de la mezcla y un gran tubo de escape del vapor, conectado a un eficiente sistema de condensación y a una bomba de vacío. Se agitó la
15 mezcla en el aparato a 55 revoluciones por minuto y se separó por destilación al vacío manteniendo la temperatura de la mezcla entre 78° - 82° C. durante 57 minutos, mientras se reducía la presión para mantener la destilación. Al final de este período, la viscosidad de la mezcla ha aumentado grandemente, así que se desconectó el calentador eléctrico del recipiente mientras se reducía constantemente la presión durante un período de 3 minutos, en cuyo tiempo, la temperatura de la mezcla se elevó a un máximo de 90° C. y la presión descendió a
20 un mínimo de 2.2 mm. En este momento, el calentador fue retirado del recipiente, se interrumpió la agitación y se resta-



288850

tableció la presión atmosférica. El residuo en el recipiente pesaba 997 gramos. A medida que se enfriaba se convirtió en un sólido parecido a la pez, suave pero quebradizo, en cuya forma se sacó del recipiente.

5. El rendimiento de 997 gramos del producto corresponde al rendimiento total de 1959 gramos si toda la mezcla hubiera sido separada en la misma forma. Se analizó y se encontró que contenía 6.9 % de azúcar, 3.7 % de formamida de dimetilo, y 87.9 % de ésteres de sucrosa. Estos valores corresponden a 7.9 partes de azúcar por 100 partes de productos de éster de sucrosa y 4.2 partes de formamida de dimetilo por 100 partes de producto de éster de sucrosa.

EJEMPLOS - IV - XI.

15 La tabla siguiente resume los ejemplos III y otros adicionales que se llevaron a cabo utilizando el mismo aparato, reactivo y solvente (incluyendo 1.25 partes de tolueno por parte de formamida de dimetilo), y procesos que en el Ejemplo III, excepto que los ésteres de metilo de los ácidos grasos superiores fueron reemplazados por ésteres de metilo y ésteres glicéridos de varios ácidos carboxílicos en varias cantidades que aparecen especificadas en la tabla:

288850



NÚMERO DEL MUESTRO Y CANTIDAD DE ESTER

AZÚCAR
recobrada consumida
gramos moles moles

III Esteres de ne-
tilo de ácidos
grasos de acei-
tes superiores,
905 grs. (5.0 mo-
les)

IV Oleato de metil-
lo, técnico,
869 grs. (5.0
moles)

V Sebaco de metil-
lo, 860 grs.
(5.0 moles)

VI Esteres de metil-
lo de ácidos gra-
sos de aceite de
coco, 669 grs.
(5.0 moles)

VII Salicilato de me-
tilo, 457 grs.
(5.0 moles)

VIII Palmítico de me-
tilo, técnico,
1080 (4.0 moles)

IX Palmítico de me-
tilo, técnico,
1620 (6.0 moles)

X Sebo de calidad
centrifugado

XI Sebo de calidad,
centrifugado,
574 (0.668 moles)

TRIBUTO DE ESTER DE SUCROSA

% azúcar	% éster	% formamida de dimetilo	% formamida total como es base de 100% (éster)
6.9	87.9	5.69	1959 grs. 1724 grs.
3.2	91.4	1.55	1913
6.6	86.7	4.94	1904
4.8	86.8	4.85	1716
5.7	91.6	12.5	1457
6.7	86.4	4.1	2379
10.1	86.0	5.2	3380
3.1	58.2	1.8	790
3.1	88.4	4.8	1269

1724 grs.

1746

1651

1490

1257

2054

2908

460

1145

2,600 7.69 5.21

2668 7.60 5.00

2937 7.64 5.16

2945 7.98 2.82

3666 6.38 2.42

2414 7.05 5.75

1998 5.72 5.08

3342 9.77 1.05

3042 9.01 1.79



288650

Las reacciones de transesterificación de los Ejemplos III a IX inclusive, fueron llevados a término en forma sustancial. El rendimiento del Ejemplo X es bajo porque solo cerca de la mitad del sebo reaccionó. El sebo sin reaccionar (447 gramos) fué recuperado por la extracción heptánica del producto de la separación final. El análisis del producto del Ejemplo X indica que todavía contenía algún heptano.

Es de notar que la conversión de los triglicéridos del Ejemplo X, en una sucrosa en relación con un mole de glicérido de 10.8 a 1 es bastante baja. Sin embargo, se consiguió una mejora en esta conversión en el Ejemplo XI, al aumentar esta relación de moles de 16.3 a 1. Este descubrimiento, de que se requiere una relación muy alta de moles de sucrosas a ésteres glicéridos para obtener una alta producción de ésteres de sucrosa, ha sido confirmado por el trabajo con ésteres glicéridos altamente no-saturados, tales como el aceite de semillas algodón y alazor.

EJEMPLO - XII.

Siguiendo sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo III, se hizo una preparación de monopalmitato de sucrosa utilizando 9 moles de sucrosa y 2.25 moles de palmitato metílico con suficiente formamida de dimetilo, de forma que cuando la reacción estuviera completa y la masa neutralizada con ácido acético, quedarán 5962 gramos de formamida de dimetilo. Esta cantidad de formamida de dimetilo era más que suficiente para mantener toda la sucrosa sin reaccionar



288850

5 en solución a la temperatura de 110° C. de reacción y neutralización, y la relación de 4 a 1 moles de sucrosa a el éster metílico graso era lo suficientemente alta como para asegurar un producto que es esencialmente 100 % monoéster de sucrosa. Después de la neutralización, esta preparación se dividió en un número de 50 gramos alícuotas, cada uno de los cuales contenía 12.5 gramos de sucrosa, 6.6 gramos de éster de sucrosa y el balance de formamida de dimetilo, que se utilizaron en los experimentos de precipitación que se resumen en la siguiente tabla:

TABLA II

Número del Ejemplo	Solvente de la preparación (SP)	Punto de Anilina en F	Relación de Peso SP/for manila de dimetilo	Temperatura de mescla filtrado 90.	Asúcar sin resacuar gramos recuperados en Producto	Remolimiento gramos sólidos de aster
XII	Tolueno	-57	3.0	90	12.4	6.5
XIII	Tolueno	-57	2.0	60	12.3	6.8
XIV	Tolueno	-57	1.5	90	12.1	7.0
XV	Tolueno	-57	1.5	50	11.6	7.1
XVI	Tolueno	-57	1.0	60	11.6	7.6
XVII	1/2 Acetona 1/2 Tolueno	<-57	1.5	60	11.6	7.1
XVIII	1/2 Tolueno 1/2 Ansoo 490 Inodoro	95.7	2.0	90	11.6	7.0
XIX	Heptano	127.4	5.0	90	11.6	6.2
XX	1/2 Heptano 1/2 Acetona		1.5	50	11.44	7.59
XXI	Espiritus de Lactol	109	3.0	100	12.4	6.4
XXII	Bafta para barnices y pinturas	125	3.0	120	12.0	6.4

288650





El Ejemplo XVII ilustra como el tolueno puede mezclarse con solventes oxigenados de bajo peso molecular hasta 50 % por peso del último.

5 El Ejemplo XVIII ilustra como el tolueno puede mezclarse con solventes de hidrocarburos con altos punto de Anilina, siempre que la mezcla tenga un punto de Anilina no superior a 130.

10 Las temperaturas de mezcla y filtrado mantenidas en los varios Ejemplos ilustran que la temperatura se selecciona de acuerdo con el tipo de solvente precipitado en la mezcla de reacción. Se observará que los materiales teniendo más altos puntos de Anilina (Ejemplos XIX, XXI, XXII), requieren altas temperaturas para la precipitación eficiente del azúcar sin reaccionar.

15 Con el propósito de establecer comparaciones, se dan los siguientes resultados obtenidos con otros solventes secundarios y/o otras condiciones operacionales:

TABLA III

Solvente	Punto de Anilina en F	Relación de Peso, SP/for- mada de di- metilo	Temperatura en C. mezcla filtrada	Azúcar sin reaccionar gramos recuperados en producto	Rendimiento gramos sólidos óster
Shell Sol 360	150.6	1.5	90	3.9	14.4
Shell Sol 360	150.8	3.0	120	6.8	10.5
Shell Sol 14	141.8	3.0	120	8.9	8.2
Spiritus Mine rales (Shell)	151.4	3.0	120	8.5	9.8
metanol		1.0	90	10.48	8.6
isopropanol		3.0	90	10.7	8.4
Acetona		1.0	90	9.6	9.0
Acetona		1.5	90	11.0	8.0
Acetona		1.5	50	10.5	8.5
2/3 Acetona 1/3 Heptano	<84.6	1.5	90	11.0	8.7
Heptano	127.4	1.5	90	NO SE PRECIPITO AZUCAR	





"Shell Sol 14" es un solvente hidrocarburo, cuyas propiedades típicas son: gravedad específica a 60° F. de .7985; Punto de Anilina, 136° F., punto inicial de ebullición de 362° F., y punto final de 408° F. "Shell Sol 360" es un solvente hidrocarburo del cual se han eliminado los hidrocarburos aromáticos. Tiene las siguientes propiedades típicas: gravedad específica a 60° F. de .7786; Punto de Anilina, 149° F.; límites de destilación, 156.7° C. a 180° C. "Espiritus de Lactol" es un solvente de hidrocarburo con las siguientes propiedades típicas; gravedad específica a 60° F. de .7499; Punto de Anilina, 109° F.; límites de destilación entre 203° F. a 228° F. "Solvente Inodoro 450" es un solvente hidrocarburo sintetizado de gases del petróleo por el proceso de alquilación, sus propiedades típicas son: punto inicial de ebullición, 209° C.; 50 % destilado a 221° C; y punto final de ebullición, 231° C.; Punto de Anilina, 196° F.

Los Ejemplos del XII al XXII demuestran los efectos de variación de la naturaleza del solvente, la relación del solvente y la temperatura sobre la eficiencia de la separación del azúcar del éster en el proceso de refinación. Los bajos valores para porcentos de "azúcar sin reaccionar en los productos sólidos", indican separación eficiente de azúcar del producto éster, y altos valores por producción de éster demuestran que el azúcar sin reaccionar es precipitada libre del producto éster. Los Ejemplos también demuestran que la eficiencia de la separación disminuye a medida que aumenta el Punto



288850

de Anilina del hidrocarburo precipitado. Es evidente una diferencia muy brusca en la eficiencia al ir desde los Espíritus de Lactol (Ejemplo XXI, Punto de Anilina 109^o F.) a través del heptano (Ejemplo XIX, Punto de Anilina 127.4^o F.), al Shell Sol 360 (Punto de Anilina 150.9^o F.).

EJEMPLOS XXIII - XXIV.

Se hicieron dos (2) preparaciones de éster suuro-
sa siguiendo los mismos procedimientos que en el Ejemplo III,
pero usando 2.5 moles de palmitato de metilo técnico en lugar
de 3.0 moles de ácidos grasos superiores, y usando 7290 gramos
de tolueno para la precipitación del azúcar (1.5 partes por
parte de formamida de dimetilo) y, en el caso de una prepara-
ción, eliminando la neutralización con ácido acético. La ta-
bla siguiente demuestra los resultados de estos experimentos
en términos de la cantidad y naturaleza de estos productos:

EJEMPLO Y PROCEDIMIENTO	RENDIMIENTO Y PROPIEDADES DEL PRODUCTO				
	Rendimiento en gramos	% de ésteres	% de azúcar	Nº de Sap.	Pruebas de humedad, método Shapiro en agua destilada
XXIII Neutralizado	1514	86.2	4.9	99.3	136 seg. a 0.1 % con. a 25° C. 37 seg. 0.1 % con. a 60° C.
XXIV No Neutralizado	1188	88.3	6.4	121	1125 segs. a 0.1 % con. a 25° C. 100 seg. a 0.1 % con. a 60° C.

El rendimiento menor, el más alto número de saponi-
ficación y la eficiencia humectante más baja del Ejemplo XXIV
en comparación con el Ejemplo XXIII, evidencia que el fallo pa-
ra inactivar el catalizador transesterificador causa algún cam-
bio importante en la naturaleza del producto de la esterifica-
ción. La reacción de transesterificación no puede ser revertida



ya que uno de los productos, el metanol, ha sido eliminado por destilación, de forma que el cambio causado por la presencia del catalizador debe ser de alguna otra naturaleza. De todas formas, es evidente que para productos de máxima calidad como los agentes activos de superficie hidrofílicos, es necesario que el catalizador de la transesterificación sea inactivo antes de llevar a cabo la separación del azúcar. Para productos que no requieran máximas propiedades hidrofílicas, el paso de inactivación puede ser innecesario; y en algunos casos, indeseable.

EJEMPLO - XIV.

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo III, se hizo una preparación de monopalmitato de sorbitol utilizando 1640 gramos (9 moles) de sorbitol y 608 gramos (2.25 moles) de palmitato de metilo, con 7425 gramos de N-metilo-2-pirrolidona como solvente reactivo. Durante el curso de los pasos de deshidratación y reacción, el solvente fue destilado de forma que 5632 gramos quedaron en la mezcla, una cantidad que fue suficiente para mantener todo el sorbitol no reaccionado en solución cuando se completó la reacción y el catalizador fue inactivado con 26 gramos de ácido cítrico. Se guardó la masa de la reacción en frascos bien cerrados.

Los destilados obtenidos durante los procesos de secado y reacción fueron analizados en busca de agua. Se encontró que las más pequeñas cantidades de agua recobradas en esta forma, eran sustancialmente iguales al agua usada inicial.



282850

mente con los reactivos. Evidentemente, no ocurrió ciclización -dehidratación de los residuos de sorbitol bajo las condiciones de este experimento, así que el producto de éster consiste en verdaderos ésteres de sorbitol.

5 50 gramos alícuotas de la masa de reacción, equivalentes a 1/157.7 avo. de la mezcla, se cargaron en un vaso picudo de 300 cc., agitados y calentados a 90° C. En este momento, se añadieron 81 gramos de tolueno precalentado a 90° C. (2.27 partes por parte de N-metilo-2-pirrolidona). Se continuó
10 agitando sin calor hasta que la temperatura fuera de 30° C. y la alícuota había sido filtrada por succión. Los residuos del filtro fueron secados en un horno al vacío a 80° C., para dar 8.49 gramos de sorbitol crudo recobrado, equivalentes a 1338 gramos de sorbitol crudo recuperado de la mezcla total. El filtrado fué evaporado a sequedad utilizando un horno de aire circulante a 80° C. y entonces se secó a 80° C. al vacío hasta
15 producir 5.59 gramos de producto, conteniendo 96.7 % de ésteres, equivalentes a un rendimiento total de 867 gramos de éster, tomando como base la mezcla total.

20 El procedimiento de refinación en miniatura del Ejemplo XXV fué repetido usando otros 50 gramos alícuotas de la misma masa de reacción, pero con 81 gramos de acetona como precipitante (2.27 partes por parte de N-metilo-2-pirrolidona) en lugar del tolueno, y con la mezcla teniendo lugar a 60° C y la
25 filtración a 30° C. Tuvo lugar muy poca precipitación de sorbitol, solo 1.46 gramos de residuo seco de filtración, lo cual



288850

equivale a solo 230 gramos de sorbitol recuperados. El filtra-
do seco contenía solamente 45 % de ésteres, de forma que el
"producto" consistía en su mayor parte en sorbitol.

EJEMPLO - XXVI.

5 Siguiendo los procedimientos del Ejemplo XII, pero
con el tiempo de la reacción de transesterificación acertado
aproximadamente en una hora, se preparó un éster usando 1640
gramos (9 moles) de manito y 738 gramos (2.25 de equivalentes)
del éster metílico de los ácidos grasos C_{18} polimerizados, con-
10 sistentes en su mayoría en dímeros y trímeros de ácidos grasos
no saturados hechos por tratamiento termal, que vende Wilson y
Co. bajo el nombre registrado de "Wilmar Dioleic 150", usando
7425 gramos de formamida de dimetilo como solvente reactivo.
Durante el curso del secado y la reacción, el solvente fué des-
15 tilado de forma que al final del período de reacción y en el
momento de inactivación del catalizador con 26 gramos de ácido
oítrico en lugar de ácido acético, la reacción contenía 5850
gramos de formamida de dimetilo, una cantidad que era suficiente
para sostener sustancialmente todo el manito sin reaccionar en
20 solución a la temperatura (109° C.) de neutralización. Esta ma-
sa de reacción fué empacada en frascos bien cubiertos.

25 Los destilados obtenidos durante los pasos de secado
y reacción fueron analizados en busca de agua. Y se encontró
que las más pequeñas cantidades de agua así recuperadas eran
sustancialmente iguales al agua añadida con los reactivos. Evi-
dentemente, no ocurrió ciclización-deshidratación de los resi-
duos de manito bajo las condiciones del experimento, de forma
que el producto éster consiste en verdaderos ésteres de manito.



288850

5 Se cargaron 2022 gramos alícuotas de la masa de
reacción representando 25 % de la mezola, en un matraz de 5 li-
tros de capacidad, y se agitó mientras se añadían 2165 gramos
de xileno de petróleo (1.5 partes por peso por parte de forma-
mida de dimetilo). Entonces se agitó la mezcla y se calentó a
111° C., se filtró por succión mientras se mantenía la alimen-
tación al embudo del filtro a 110° C. Fueron secados los resi-
duos de manito, que quedaron en el filtro, a 80° C. al vacío
para dar 283 gramos de manito recobrado que fué analizado co-
10 mo 91.29 % de manito, equivalente a 1033 gramos de 100 % de ma-
nito en la base de la mezcla total.

15 El filtrado fué separado por destilación a 74°-86° C.
de temperatura de la mezcla, hasta que el producto se volvió
muy espeso para agitarlo, en cuyo momento la temperatura de la
templa era de 86° C. y la presión de 4 mm. Hg. En este momen-
to, el producto pesaba 394 gramos y se convirtió en un sólido
vidrioso a la temperatura ambiente. Este producto fué secado
al vacío a 80° C. para dar 277 gramos de producto conteniendo
79.0 % de éster, equivalentes a 874 gramos de éster producido
20 tomando como base la mezcla total.

E J E M P L O - XXVII.

25 Usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo XII,
se hizo una preparación de monopalmitato rafinoso usando 1338
gramos (2.25 moles) de pentahidrato rafinoso, 152 gramos (0.563
moles) de palmitato de metilo técnico y 4.65 gramos de CO_3K_2
anhidro, usando 6422 gramos de acetamida de dimetilo como sol-
vente. Durante la reacción, se destiló el solvente, de forma
que al final de la reacción, quedaban en la masa, 3963 gramos



288850

de acetamida de dimetilo cuando fué neutralizado el catalizador por la adición de 4.05 gramos de ácido acético glacial. Después de la neutralización, se añadieron 1100 gramos de Shell Sol 71 y se agitó la mezcla hasta que la temperatura llegó a los 39° C. Bajo estas condiciones, no hubo precipitación apreciable del azúcar, y se formaron dos capas. Se separó la superior (capa rica en hidrocarburos) para eliminar los ésteres de metilo no reaccionados, y la inferior (capa de producto) fué empacada en frascos bien cerrados.

Una alícuota de 1632 gramos de la capa de producto, representando un 30 % de la mezcla, fué cargada en un recipiente de resina de 2 litros de capacidad, y se separaron por destilación con agitación a 80° C., hasta que el residuo en el recipiente pesaba 784 gramos. En este momento, el residuo contenía 372 gramos de acetamida de dimetilo. La refinosa fué precipitada del residuo al añadir 803 gramos de solvente hidrocarburo (1/2 de tolueno y 1/2 de Shell Sol 360, teniendo la mezcla un Punto de Anilina de 63° F.), alcanzando la temperatura los 111° C. cerca del final de la adición del solvente, y siendo de 106° C. al final de la adición del solvente. Se continuó la agitación hasta que la temperatura bajó a 62° C., en cuyo momento, la capa superior (capa de producto) fué vertida y separada de la capa inferior (refinosa), de aspecto amolecido, que pesaba 356 gramos y contenía 71.3 % de sólidos y 70.4 % de refinosa, equivalente a 874 gramos de refinosa. La capa de producto fué separada por destilación en un recipiente de resina, a unos 80° C.



288850

de temperatura, hasta que la temple se volvió muy espesa para agitarse bien. El residuo pesaba entonces 158 gramos y era un sólido vídrioso a la temperatura ambiente, conteniendo 87.8 % de sólidos y 84.7 % de éster, representando 418 gramos de 100 % de monopalmitato de rafinosa tomando como base la mezcla total.

EJEMPLO - XXVIII.

Sucrosa (1383 gramos), 272 gramos de "Eldo metil 72" (una fracción de ésteres de metilo de ácidos grasos de aceite de coco correspondientes a los obtenidos de los ácidos grasos de sebo) y 3100 gramos de formamida de dimetilo (contenida de agua recientemente destilada, 0.11 % fueron cargados en un matraz de 5 litros de capacidad, con un agitador de acero inoxidable fuertemente ajustado (110 revoluciones por minuto) y equipado para destilar al vacío. La mezcla fué agitada, calentada y sometida al vacío durante 47 minutos, en cuyo tiempo las temperaturas se elevaron de 22° a 115° C. y la presión bajó de la atmosférica a una presión de 21.1 pulgadas de mercurio al vacío. Entonces se destiló la mezcla a 115° C. durante 51 minutos al vacío de 21.1 a 21.8 pulgadas de mercurio. Se retiraron 695.7 gramos de formamida de dimetilo de la mezcla de reacción. El material restante fué restablecido a la presión atmosférica y se añadieron 10.0 gramos de catalizador anhidro de carbono potásico. Se reanudó la destilación y continuó durante 22 minutos a temperaturas entre 113° y 115° C. a un vacío de 21.8 a 21 pulgadas. Entonces se destiló de nuevo la mezcla durante 45 minutos a 115° - 116° C., a un vacío de 21 a 22.1



280050

pulgadas de mercurio. De esta destilación se recobró un total de 771.7 gramos de formamida de dimetilo y alcohol metílico. El material restante fué nuevamente restablecido a la presión atmosférica, tratado con 10.0 gramos de catalizador anhidro de carbono potásico, y se redestiló por un total de 32 minutos a la temperatura de 116° C. y un vacío de unas 22 pulgadas de mercurio. Se recuperó un total de 430.7 gramos de formamida de dimetilo y alcohol metílico. El material restante fué agitado durante 3 minutos a temperaturas de 116° a 112° C. y un vacío de 22 pulgadas de mercurio. Entonces se restableció la presión atmosférica y se agitó durante 5 minutos adicionales a temperaturas de 112° a 110° C. Entonces se añadió una mezcla de 6 gramos de un agente catalizador neutralizante de ácido acético glacial y 1800 gramos de Solvesso 150 (Solvesso 150 es la marca registrada de la Standard Oil Company de New Jersey para una mezcla de hidrocarburos con una variación de punto de ebullición de 186° a 211°C. un n° Kauri-Butanol de 89.1 y un Punto de Anilina de menos 22° F) dentro de la mezcla durante un período de 8 minutos, a temperaturas desde 92° - 110° C. La mezcla fué agitada durante 5 minutos a temperaturas de 92° - 90° C. y filtrada por succión. El residuo de azúcar sin reaccionar recobrado pesaba 1344.6 gramos y contenía 80.0 % de sólidos con un número de saponificación de 1.8. Entonces se lavaron los residuos de azúcar con 600 gramos de Solvesso 150, y el filtrado y las lavaduras (con un peso combinado de 3795.8 gramos) (29.9 gramos era el peso del condensado atrapado) fueron cargadas nue



288850

vamente en el recipiente, y se agitó al calor durante 35 minutos, en cuyo tiempo se elevó la temperatura de 24° a 90° C. Entonces se destiló la mezola durante 212 minutos a temperaturas entre 90° y 92° C. y a un vacío de 26.9 a 29.5 pulgadas de mercurio. Durante esta destilación, se separaron 1151.3 gramos de formamida de dimetilo y 1644.2 gramos de solvesso 150. El residuo fué destilado al vapor con 6500 cc. de agua durante 8 minutos a temperaturas entre 92° a 70° C. y a un vacío de 29.5 a 21.2 pulgadas de mercurio, y entonces durante 537 minutos a una temperatura de 69° a 70° C. a un vacío de 21.2 a 21.7 pulgadas de mercurio. Se recobraron 377.9 gramos de Solvesso 150 y 6012.0 gramos de agua, de la destilación. El residuo era un gel con un peso de 871.2 gramos compuestos de 71.0 % de sólidos y 22.2% de agua. Diez (10) gramos de esta mezcla fueron secados durante 18.5 horas a temperatura de 70° C. a un vacío de 30 pulgadas de mercurio. El producto seco pesaba entonces 7.1 gramos. Tenía una tensión superficial de 41.6 dinas por centímetro a 0.005 % de concentración, y una tensión superficial de 53.4 dinas por centímetro a 0.001 de concentración. En el análisis se reveló como 0.09 % de nitrógeno como formamida de dimetilo.

En el procedimiento descrito en los Ejemplos, el solvente secundario ha sido añadido a la masa de reacción. Sin embargo, esta última puede ser añadida -si se desea- a la primera, o las dos se pueden mezclar simultáneamente. Otras modificaciones y equivalente están dentro del alcance de las recla-



288850

reacciones.

En las siguientes reivindicaciones el término "Relación de reacción efectiva" significa la relación del número de moles de alcohol polihídrico sólido cambiado inicialmente, al número de equivalentes de reactivo éster que se convierten en ésteres de alcohol polihídrico solo durante el período de reacción. Por ejemplo: si 2.0 moles de sucrosa y 1.0 moles de palmitato de metilo son cargados inicialmente y se lleva a cabo la reacción hasta que 0.5 moles de palmitato de metilo se conviertan en palmitato de sucrosa, la relación de reacción efectiva es 4.0.

5

10



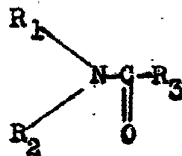
288850

N O T A

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones.

5 1.- Procedimiento para refinar ésteres de alcoho-
 les alifáticos polihídricos sólidos no reductores y ácidos car-
 boxilos, conteniendo dichos alcoholes de 4 a 18 átomos de car-
 bono, al menos cuatro grupos hidroxilos, estando libres de gru-
 10 pos que interfieran con las reacciones de transesterificación
 y teniendo puntos de fusión al menos tan altos como 85° C., cu-
 yos ésteres han sido sintetizados por reacción de transesteri-
 ficación en la presencia de catalizador alcalino entre dicho
 alcohol polihídrico sólido y otro éster en relación de reacción
 efectiva de al menos 1.2 moles de alcohol polihídrico sólido
 15 cargado por equivalente de reactivo éster que reacciona por
 transesterificación, teniendo lugar dicha transesterificación
 en un solvente de reacción primaria seleccionado del grupo con-
 sistente de:

(1)



20 en la cual: R₁ es de la clase consistente de los grupos alquilo
 y alcoxi-alkilo teniendo de 1 a 5 átomos de car-
 bono;

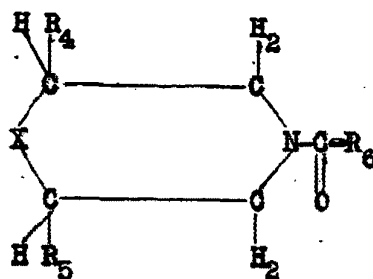
25 R₂ es de la clase consistente de grupos de hidróge-
 no, alquilo y alcoxi-alkilo, teniendo de 1 a 5
 átomos de carbono; y



289850

R₃ es de la clase consistente de hidrógeno y un grupo de alquilo, teniendo de 1 a 3 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono no mayor de 8;

(2)



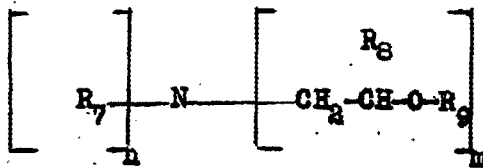
donde;

R₄ y R₅ son de la clase consistente de hidrógeno y un grupo de alquilo teniendo de 1 a 2 átomos de carbono;

R₆ es de la clase consistente de hidrógeno y un grupo alquilo teniendo de 1 a 3 átomos de carbono; y

X es de la clase consistente de -O-, -CH₂-, y -N.CH₃-, siendo el número total de átomos de carbono no mayor de 8;

(3)



donde:

R₇ es alquilo teniendo de 1 a 2 átomos de carbono;

R₈ es de la clase consistente en hidrógeno y metilo;

R₉ es alquilo teniendo de 1 a 2 átomos de carbono;

n es un valor entero entre 0 y 2;

m es un valor entero entre 1 y 3; y

n + m = 3; y el número total de átomos de carbono no

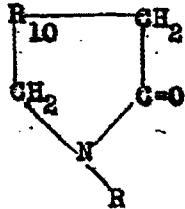


288850

es mayor de 9;

y

(4)



donde;

R es de la clase consistente de hidrógeno y alquilo, teniendo de 1 a 4 átomos de carbono; y

R₁₀ es de la clase consistente de CH₂ y C₂H₄;

10

caracterizado por la mezcla con la masa de reacción después de la transesterificación y mientras contiene al menos 20 % por peso del solvente primario, de una cantidad de un solvente secundario suficiente para causar la precipitación del alcohol polihídrico sin reaccionar, separando el alcohol polihídrico precipitado del licor madre, siendo dicho solvente secundario un solvente hidrocarburo con de 0 a 50 % de solvente hidrocarburo oxigenado en el cual cada molécula contiene no más de 4 átomos de oxígeno y no más de 2 grupos hidroxilos y no más de 11 átomos de carbono, teniendo dicho solvente secundario un Punto de Anilina no mayor de 130° F.; y teniendo lugar la precipitación y separación del alcohol polihídrico sin reaccionar del licor madre a temperaturas entre los 20 y 140° C.;

15

20

que es suficientemente alta como para mantener los ésteres de alcoholes polihídricos en solución, pero suficientemente baja como para causar la precipitación del alcohol polihídrico, incluyendo también dicho procedimiento el paso de

25



288850

neutralizar dicho catalizador alcalino en la masa de reacción subsiguiente al término de dicha reacción de transesterificación y antes de completar dicho paso de precipitación, para impedir la modificación del producto después que ha empezado la precipitación del alcohol polihídrico sin reaccionar de la masa de reacción.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente secundario consiste esencialmente de un hidrocarburo teniendo una variación de punto de ebullición que sea bajo los 350° C. a la presión atmosférica y de 0 a 50 % de solvente de hidrocarburo oxigenado en el cual cada molécula contiene no más de 4 átomos de oxígeno, no más de 2 grupos hidroxilos y no más de 11 átomos de carbono.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el solvente secundario consiste esencialmente de un solvente hidrocarburo teniendo un Punto de Anilina no mayor de 130° F. y una variación de punto de ebullición que sea bajo los 350° C.

4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque dicho hidrocarburo es un compuesto aromático.

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de alcohol polihídrico sólido proporcionado y la cantidad de solvente primario retenida en la masa de reacción es suficiente como para que el número de moles de alcohol polihídrico sólido sin com-



288850

binar disuelto el número de equivalentes de ácido graso como ésteres de alcohol polihídrico sólido en la masa de reacción al final de la reacción sea igual al menos a 0.6.

5 6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de solvente secundario añadida es de unas 0.8 a 4.0 veces el peso del solvente primario retenido en la masa de reacción.

10 7.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, caracterizado porque el alcohol polihídrico sólido es sucrosa.

8.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, caracterizado porque el alcohol polihídrico sólido es sorbitol.

15 9.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, caracterizado porque el alcohol polihídrico sólido es manito.

10 10.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, caracterizado porque el alcohol polihídrico sólido es metil D-glucósido.

20 11.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, caracterizado porque el alcohol polihídrico sólido es etil D-glucósido.

25 12.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, caracterizado porque el alcohol polihídrico sólido es rafinosa.

13.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el



288850

ácido carboxilo es un ácido graso.

14.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el solvente primario es dimetil formamida.

5 15.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones de la 1 a la 7 y 13 y 14, caracterizado porque el alcohol polihídrico sólido es sucrosa y el solvente secundario consiste esencialmente en hidrocarburos aromáticos teniendo una variación de punto de ebullición bajo los 250° C.

10 16.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones de la 1 a la 13 y 15, caracterizado porque el solvente primario es pirrolidinona.

15 17.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones de la 1 a la 13 y 15, caracterizado porque el solvente primario es N-metil pirrolidinona.

20 18.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque después de la interesterificación, la masa de reacción contiene de 30-80 % por peso de solvente primario.

25 19.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la neutralización del catalizador alcalino es efectuada al menos por una de las siguientes sustancias ácidas; ácidos carboxilos como el ácido acético; ácidos sulfónicos; ácidos minerales inorgánicos; y ácidos orgánicos polibásicos tales como el



288850

ácido tartárico, ácido cítrico, ácido itacónico y ácido fumárico.

20.- Procedimiento para refinar ésteres de alcoholes polihídricos sólidos.

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

Madrid, a 8 de Junio de 1963.

CARLOS ROSES

P.º

Con.