



299374

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

299374

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato "Juan de la Cierva" de Investigación Técnica, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 150, Madrid, por "PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA EN GRASAS Y ACEBITES GLICERIDICOS", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

5 Así como en la preparación de grasas destinadas a la fabricación de margarinas, en la mayor parte de las ocasiones, conviene lograr mezclas de glicéridos heterogéneas, cuando se pretende obtener de ellas, por cristalización fraccionada, aceites culinarios y de ensalada con alta estabilidad al anturbiamiento, la constitución glicerídica de las mismas ha de ser lo más simple posible. Por estas circunstancias constitucionales son muy pocas las grasas naturales que permiten obtener, por 15 fraccionamiento, aceites del tipo indicado, con rendimientos económicos, a pesar de que en algunos casos su relación de ácidos grasos saturados a insaturados no sea muy distinta a la que presentan los aceites de origen vegetal. 20

La presente invención se refiere a un procedimiento para modificar la constitución glicerídica de las grasas de modo que la filtrabilidad de las mismas, frac

299374



25

cionadas por cristalización, se mejora notablemente, al mismo tiempo que se incrementa de modo sustancial la fracción de aceite de ensalada con alta estabilidad al enturbiamiento.

30

El proceso de interesterificación dirigida inventado por Eckey y patentado por The Procter & Gamble de EE.UU., abrió un nuevo camino en el campo de la modificación glicéridica de las grasas. Mediante él, y sin cambiar la naturaleza química de los radicales ácidos que las integran, se pueden transformar éstas en otras con características químico-físicas diferentes. Dicho

35

proceso consiste en realizar la interesterificación en presencia de una fase sólida integrada por uno o varios tipos de glicéridos idénticos o isomorfos con los existentes en la fase líquida en reacción. En este sistema, mediante descenso de su temperatura, se logra desplazar el equilibrio químico en la fase líquida, por desplazamiento del de cristalización en beneficio, ambos, de los glicéridos cuya naturaleza química sea igual o cuya forma de cristalización sea isomorfa con los existentes en la fase sólida.

40

45

Debido a la facilidad con que mezclas sobre-enfriadas de triglicéridos forman disoluciones sólidas, en especial cuando sus ácidos constitutivos son de longitud e insaturación no muy dispares, es muy difícil lograr una acusada selectividad siguiendo el procedimiento de Eckey.

50

55

En el proceso que aquí se patenta como invención propia, la siembra con cristales de una determinada especie de glicéridos tipo, se realiza a una temperatura tal, que sólo moléculas del mismo tipo se encuentren en estado de sobre-enfriamiento en la fase líquida reaccionante. Una vez realizada la siembra, y siempre que el -

299374



60

grado de sobreenfriamiento lo permita, se eleva la temperatura hasta aquella en que el equilibrio entre las fases líquida y sólida empieza a desplazarse en beneficio de la primera. Desde aquí se desciende ésta de nuevo lentamente hasta que la constitución de la mezcla ya no se modifica. Este proceso ha sido designado por los autores de esta patente bajo el término de Interesterificación Dirigida Selectiva.

65

Como el grado de sobreenfriamiento de un tipo determinado de glicéridos depende no solo de su naturaleza sino también de su concentración en la fase líquida, este procedimiento no será limitativo en su aplicación a realizar una transformación selectiva en beneficio de triglicéridos trisaturados, sino que podrá también aplicarse a enriquecer la mezcla en disaturados, o en monosaturados, siempre que la concentración inicial en los demás glicéridos tipo sea lo suficientemente pequeña para que no resulten sobreenfriados a la temperatura inicial de siembra ni durante todo el proceso.

70

75

80

85

La elevación de la temperatura después de la siembra tiene por objeto aumentar la velocidad de cristalización, mejorando las condiciones cinéticas del medio, pero manteniéndose siempre dentro de la zona de sobreenfriamiento correspondiente a los glicéridos que se quieren precipitar selectivamente. El lógico aumento en la solubilidad de la fase sólida en la líquida como consecuencia de tal incremento en la temperatura, viene contrarrestado por la disminución en la misma, originada por el cambio de constitución de la fase líquida en beneficio de los glicéridos triinsaturados. Este efecto se hace mayor cuanto más alto es el punto de fusión de los glicéridos cristalizados selectivamente.



299374

90

El término "siembra" se define aquí como el acto de suministrar, a la fase líquida, núcleos cristalinos ya formados del tipo de glicéridos en cuyo beneficio desee desplazarse el equilibrio químico durante el proceso de Interesterificación Dirigida Selectiva. El término abarca lo mismo la incorporación de los cristales desde el exterior del medio reaccionante como la que procede de crearlos dentro del mismo, mediante enfriamiento a temperaturas lo suficientemente bajas como para que los glicéridos seleccionados se hallen sobreenfriados pero superiores a aquellas en que el sobreenfriamiento pudiera afectar a los de punto de fusión inmediatamente inferior. El primer sistema suele considerarse como más apropiado, cuando se trata de grasas con muy baja concentración en el tipo de glicérido elegido para dirigir selectivamente la reacción, y el segundo en grasas en que la concentración de este último es lo suficientemente alta como para estar sobresaturado en el medio líquido reaccionante a temperaturas muy por encima de aquellas a las que estarían también sobresaturados los glicéridos con punto de fusión inferior.

100

105

110

De todo cuanto se ha expuesto anteriormente, se deduce que para cada constitución glicéridica, existe una temperatura por debajo de la cuales muy difícil lograr una Interesterificación Dirigida Selectiva. Esta temperatura límite inferior será aquella por debajo de la cual el sobreenfriamiento afecta a más de un tipo de glicéridos. La temperatura límite superior vendrá dada por la de fusión del glicérido de siembra dentro del medio reaccionante.

115

120

Se ha podido comprobar que los núcleos cristalinos, tanto de cristales simples como mixtos, persisten aun después de la fusión completa de la grasa, por ello es



299374

125 muy difícil dirigir selectivamente la reacción una vez --
creados cristales mixtos, aun cuando posteriormente se --
permite el ascenso de la temperatura hasta los límites --
usados cuando la reacción se realiza en condiciones de --
Interesterificación Dirigida Selectiva.

130 El fraccionamiento de las grasas modificadas por In-
teresterificación Dirigida Selectiva, puede realizarse --
por cualquiera de los procedimientos de cristalización --
propuestos con tal fin. Lo mismo que también por cualquier
otro procedimiento de separación de glicéridos.

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

135 1ª. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTE-
RIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEITES GLICERI-
DICOS, caracterizado por: Calentar la grasa fundida en --
presencia de un catalizador de interesterificación a baja
temperatura para lograr la distribución al azar de los ra-
140 dicales ácidos entre los glicéridos. Enfriarla a una velo-
cidad de enfriamiento no superior a diez grados por hora,
hasta la temperatura en que aparecen cristales. Mantener-
la a esta temperatura durante un tiempo no superior a --
aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equili-
brio. Descender de nuevo la temperatura a una velocidad --
de enfriamiento no superior a diez grados por hora, hasta
145 entre 1 y 6 grados por debajo de esta última. Mantenerla
a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel
en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio.
Continuar los descensos de temperatura, según el esquema
anterior, hasta la inmediata superior a aquella en la --
150 que la constitución glicéridica de la mezcla no se modi-
fica con el tiempo. Desactivar el catalizador cuando aún
está la mezcla a esta última temperatura. Eliminar los --
jabones y materias extrañas que puedan haberse formado --



23374

durante el proceso de desactivación.

155

2°. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEITES GLICERICOS,

160

caracterizado por: Calentar la grasa fundida en presencia de un catalizador de interesterificación a baja temperatura para lograr la distribución al azar de los radicales ácidos entre los glicéridos. Enfriarla a

165

continuación a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora hasta la temperatura en que aparecen cristales. Calentar de nuevo la mezcla de glicéridos a una temperatura inferior a la de fusión total de los

170

cristales formados. Descender la temperatura de nuevo a una velocidad de enfriamiento no superior a la de 10 grados por hora, hasta una temperatura superior o igual a aquella en que aparecieron los primeros cristales. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a

175

aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Descender la temperatura a una velocidad de enfriamiento no superior a diez grados por hora, hasta entre 1 y 6 grados por debajo de esta última. Mantenerla a esta

180

temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Continuar los descensos de temperatura según el esquema anterior hasta la inmediata superior a aquella en la que la

constitución glicéridica de la mezcla no se modifica con el tiempo. Desactivar el catalizador cuando aun está la mezcla a esta última temperatura. Eliminar los jabones y materias extrañas que puedan haberse formado durante el proceso de desactivación del catalizador.

185

3°. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEITES GLICERICOS,

caracterizado por: Calentar la grasa fundida en presencia de un catalizador de interesterificación a ba-

3374



190 ja temperatura para lograr la distribución al azar de --
los radicales ácidos entre los glicéridos. Enfriarla a --
continuación a una temperatura tal que los cristales de
195 triglicéridos tipo puros, que habrán de adicionarse como
siembra desde fuera, permanezcan sin fundir, pero no --
tan baja como para que se encuentre sobresaturada, tam-
bién, en glicéridos distintos a los añadidos. Adicionar
los glicéridos tipo puros. Descender luego la temperatu
200 ra a una velocidad de enfriamiento no superior a los 10
grados por hora hasta entre 1 y 5 grados por debajo de
esta última. Mantenerla a esta temperatura durante un --
tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante
ha llegado al equilibrio. Continuar los descensos de tem
peratura según el esquema anterior hasta la inmediata -
superior a aquella en la que la constitución glicéridi-
ca de la mezcla reaccionante no se modifica con el tiem
po. Desactivar el catalizador cuando aun está la mezcla
a esta última temperatura. Eliminar los jabones y mate-
205 rias extrañas que puedan haberse formado durante el pro
ceso de desactivación.

4°. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTE
RIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEITES GLICERI
DICOS, caracterizado por: Calentar la grasa fundida en --
210 presencia de un catalizador de interesterificación a baja
temperatura para lograr la distribución al azar de los ra
dicales ácidos entre los glicéridos. Enfriarla a continua
ción a una temperatura tal que los cristales de triglicé-
ridos tipo puros, que habrán de adicionarse como siembra
215 desde fuera, permanezcan sin fundir, pero no tan baja co-
mo para que se encuentre sobresaturada, también, en glicé
ridos tipo distintos a los añadidos. Adicionar los crista
les de glicéridos tipo puros. Calentar de nuevo la mezcla
de glicéridos a una temperatura inferior a la de fusión --



374

220 total de los cristales añadidos. Descender la temperatura a una velocidad de enfriamiento no superior a la de 10 grados por hora hasta una temperatura superior o igual a aquella en que se añadieron los cristales previamente formados. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Descender luego la temperatura a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora, hasta entre 1 y 6 grados por debajo de esta última. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Continuar los descensos de temperatura según el paso anterior hasta la inmediata superior a aquella en que la constitución glicéridica de la mezcla no se modifica con el tiempo. Desactivar el catalizador cuando aún está la mezcla a esta última temperatura. Eliminar los jabones y materias extrañas que puedan haberse formado durante el proceso de desactivación del catalizador.

225

230

235

5°. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEITES GLICERIDICOS, caracterizado por, calentar la grasa hasta fundir.

240 Enfriarla a continuación a una velocidad de enfriamiento nunca superior a 10 grados por hora hasta la temperatura en que aparecen cristales. En estas condiciones añadir el catalizador de interesterificación a baja temperatura. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Descender de nuevo la temperatura a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora, hasta entre 1 y 6 grados por debajo de esta última. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Continuar los descensos de temperatura hasta la inmediata

245

250

29937/



255 superior a aquella en la que la constitución glicéridica de la mezcla reaccionante no se modifica con el tiempo. Desactivar el catalizador cuando aún está la mezcla a esta última temperatura. Eliminar los jabones y materias extrañas que puedan haberse formado durante el proceso de desactivación del catalizador.

260 6°. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEBITES GLICERICOS, caracterizado por, calentar la grasa hasta fundir. Enfriarla a continuación a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora, hasta la temperatura en que aparecen cristales. En estas condiciones añadir el catalizador de interesterificación a baja temperatura. Calentar de nuevo la mezcla de glicéridos a una temperatura inferior a la de fusión total de los cristales formados. Descender la temperatura de nuevo a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora, hasta una temperatura superior o igual a aquella en que aparecieron los primeros cristales. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Descender la temperatura a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora hasta entre 1 y 6 grados por debajo de esta última. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Continuar los descensos de temperatura según el paso anterior hasta la inmediata superior a aquella en la que la constitución glicéridica de la mezcla no se modifica con el tiempo. Desactivar el catalizador cuando aun está la mezcla a esta última temperatura. Eliminar los jabones y materias extrañas que puedan haberse formado durante el proceso de desactivación del catalizador.

265

270

275

280

285

299374



290

295

300

305

310

315

320

7*. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACBITES GLICERICOS, caracterizado por, calentar la grasa hasta fundir. Enfriarla a continuacion a una temperatura tal que los cristales de triglicéridos tipo puros, que habrán de adicionarse como siembra, desde fuera, permanezcan sin fundir, pero no tan baja como para que se encuentren sobresaturada, también, en glicéridos distintos a los añadidos, Adicionar los cristales de glicéridos tipo puros. En estas condiciones añadir el catalizador de interesterificacion a baja temperatura. Mantenerlo a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Descender luego la temperatura a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora, hasta entre 1 y 6 grados por debajo de esta última. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Continuar los descensos de temperatura según el esquema anterior hasta la inmediata superior a aquella en la que la constitucion glicéridica de la mezcla no se modifica con el tiempo: Desactivar el catalizador cuando aun está la mezcla a esta última temperatura. Eliminar los jabones y materias extrañas que puedan haberse formado durante el proceso de desactivacion del catalizador.

8*. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACBITES GLICERICOS, caracterizado por: Calentar la grasa hasta fundir. Enfriarla a continuacion a una temperatura tal que los cristales de triglicéridos tipo puros, que habrán de adicionarse como siembra, desde fuera, permanezcan sin fundir, pero no tan baja como para que se encuentre sobresaturada, también, en glicéridos distintos a los añadidos. Adicionar los cristales de glicéridos tipo puros. En estas condiciones añadir el catalizador de intereste-

299374



325

rificación a baja temperatura. Calentar de nuevo la mezcla de glicéridos a una temperatura inferior a la de fusión total de los glicéridos añadidos. Descender la temperatura de nuevo a una velocidad de enfriamiento no superior a la de 10 grados por hora hasta una temperatura superior o igual a aquella en que se añadieron los cristales previamente formados. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Descender luego

330

la temperatura a una velocidad de enfriamiento no superior a 10 grados por hora, hasta entre 1 y 6 grados por debajo de esta última. Mantenerla a esta temperatura durante un tiempo no superior a aquel en que la mezcla reaccionante ha llegado al equilibrio. Continuar los descensos de temperatura según el esquema anterior hasta la inmediata superior a aquella en la que la constitución glicéridica de la mezcla no se modifica con el tiempo. Desactivar el catalizador cuando aun está la mezcla a esta última temperatura. Eliminar los jabones y materias extrañas que puedan haberse formado durante el proceso de

335

desactivación del catalizador.

340

9°. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEBITES GLICERIDICOS, caracterizado por, hacerse en las condiciones descritas en las reivindicaciones desde la 1 a la 8, pero sin necesariamente llegar al descenso de temperatura hasta la inmediata superior a aquella en la que la constitución glicéridica de la mezcla no se modifica con el tiempo.

345

350

10°. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEBITES GLICERIDICOS, caracterizado por, hacerse en las condiciones descritas en las reivindicaciones desde la 1 a la 9 (ambas inclusive), pero añadiendo además un disolvente que no



299374

355

reacciona con el catalizador empleado, en proporción entre el 2 y el 20% y eliminarse el disolvente después de desactivado el catalizador.

360

11º. PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE LA INTERESTERIFICACION DIRIGIDA SELECTIVA DE GRASAS Y ACEBITES GLICERICOS, tal y como se describe en el cuerpo de esta Memoria, que consta de doce páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 ABO 1934