



331.095

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

por VEINTE años

en España, a favor de la razón social ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY, de nacionalidad americana, una corporación del Estado de Delaware, E.U.A., residente en 733 Marquette Avenue, Minneapolis, Minnesota; cuya Patente se refiere a:

" PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MONOGLICERIDOS ALCOXILADOS "

- - - - -

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La presente invención se refiere a monoglicéridos alcoxilados. En un aspecto, la presente invención se refiere a la preparación de monoglicéridos alcoxilados a partir de monoglicéridos. En otro aspecto más, ésta invención se refiere a un método para preparar monoglicéridos etoxilados mediante un procedimiento de una sólo etapa, a partir de triglicéridos grasos.

5. Se ha investigado, y ésta investigación forma la base de la presente invención, que pueden prepararse monoglicéridos alcoxilados a partir de monoglicéridos. Estos monoglicéridos alcoxilados (Vgr., etoxilados) son útiles como aditivos y acondicionadores para pan, cuando se usan a concentraciones de, por ejemplo, 0.05 a 0.6% con base en el peso de la harina.

10. Estos monoglicéridos etoxilados son sustancias superficialmente

15.



activas y también pueden usarse como emulsificantes, etc. Se ha descubierto adicionalmente que también pueden prepararse monoglicéridos etoxilados en un procedimiento de una sólo etapa haciendo reaccionar simultáneamente un triglicérido graso, glicerina y óxido de etileno en la forma descrita más adelante.

5. De conformidad con la presente invención, se prepararon monoglicéridos etoxilados haciendo reaccionar un monoglicérido con óxido de etileno a temperatura de 148.8 a 248.8°C., y preferentemente a temperaturas de 160 a 221°C., v. gr., de
10. 171.1 a 193.3°C. La presión puede variar de 0.70 a 14.6 Kg/cm², v. gr., de 2.1 a 3.5 Kg/cm². Los tiempos de reacción usualmente serán de 10 minutos a 2 horas, aunque son más comunes tiempos de alrededor de 15 a 45 minutos. Para obtener éstos tiempos bajos de reacción, se ha estimado necesario emplear un cata-
15. lizador. Los hidróxidos de metal alcalino (v.gr., de sodio, potasio, litio, etc.) y los hidróxidos de metal alcalino-térreo (v. gr., de calcio, de bario, de estroncio) son los preferidos. Pueden usarse mezclas de éstos catalizadores. Típicamente, la cantidad de catalizador usada será una cantidad catalítica de
20. 0.05 a 1%, v. gr., 0.1 a 0.5%, con base en el peso del monoglicérido. Se prefiere mantener la cantidad de catalizador a un mínimo para evitar la formación de cantidades innecesarias de jabón.

25. Típicamente, los productos de condensación o aductos de la presente invención contendrán de 10 a 95% en peso de óxido de etileno con base en 100 partes en peso del producto etoxilado. Más comúnmente, éstos productos etoxilados contendrán de 25 a 80% en peso de óxido de etileno con base en 100 partes



en peso de producto etoxilado. Una cantidad particularmente preferida de óxido de etileno es de 45 a 75% en peso (sobre la misma base).

- Una ventaja de la presente invención es que pueden prepararse productos útiles (v. gr. aditivos útiles para pan) a partir de una amplia variedad de fuentes monoglicéridas. Las fuentes monoglicéridas que pueden hacerse reaccionar con óxido de etileno para preparar monoglicéridos etoxilados pueden contener cantidades tan pequeñas como 10% en peso, y hasta 90% en peso o más de monoglicéridos totales (alfa más beta), con el resto, si lo hay, comprendiendo uno o más de los siguientes: (1) diglicéridos, (2) triglicéridos y (3) glicerina. Típicamente los monoglicéridos estarán presentes como mezclas de éstos tres. Consecuentemente, los productos monoglicéridos etoxilados de la presente invención son típicamente mezclas muy complejas. Aunque alguno de los productos etoxilados podrían separarse (v. gr. separar la glicerina etoxilada), se ha comprobado que esto es innecesario para los propósitos de la invención.
- Se prefiere que los monoglicéridos (es decir los materiales de partida) sean preparados a partir de ácidos grasos de 10 a 24 átomos de carbono, v. gr., de ácidos grasos de 14 a 18 átomos de carbono, o sus triglicéridos correspondientes (v. gr. aquellos que tienen radicales grasos de 10 a 24 átomos de carbono). Como se indicó previamente, se ha observado que pueden prepararse aditivos efectivos para pan etoxilando mezclas amplias de monoglicéridos (es decir, mezclas con, por ejemplo, diglicéridos y glicerina) del tipo ya conocido, v.gr., conocido en el arte de hornear. Alternativamente, pueden emplearse monoglicéridos destilados 90%



mínimo de alfa). Los monoglicéridos comercialmente obtenibles (son mezclas, por ejemplo, con diglicéridos) que contienen 25 a 70% en peso de monoglicéridos totales, son especialmente útiles. Dichos monoglicéridos son ya conocidos en la industria, v. gr., la industria de hornear.

5. Como una variante del procedimiento, se puede preparar primero un monoglicérido mediante glicerólisis de un triglicérido. Subsecuentemente, se puede condensar el monoglicérido con óxido de etileno en la forma previamente indicada.
10. De conformidad con éste procedimiento alternativo, se hace reaccionar una mezcla de triglicérido graso y glicerina a temperaturas de 148.8 a 348.8°C., y preferentemente a temperaturas de 154.4 a 221°C., v. gr., 160 a 193.5°C. La presión es típicamente atmosférica, aunque pueden usarse presiones elevadas. La mezcla
15. de reacción generalmente contendrá (inicialmente) de 5 a 40, más usualmente de 8 a 30% en peso de glicerina, el resto siendo triglicérido graso. Se ha observado que la reacción procede mucho mejor (para los propósitos de la invención) si se usa un rocío lento de gas (v. gr. nitrógeno). Los tiempos de reacción
20. usualmente variarán de 1/2 a 6 horas con 1 a 4 horas, v. gr. de 2 horas, siendo más comunes. Se requieren catalizadores y estarán presentes en una cantidad catalítica de 0.05 a 1%, v. gr. de 0.1 a 0.5% con base en el peso combinado del triglicérido y la glicerina. Se prefiere usar los hidróxidos de metal
25. alcalino y los hidróxidos de metal alcalino-térreo como catalizadores. Se ha descubierto que es ventajoso utilizar los hidróxidos de metal alcalino pulverizados (v. gr. hidróxido de potasio) y dispersarlos primero en glicerina. También



- adicionalmente se ha investigado que utilizando hidróxidos de metal alcalino como catalizadores para ésta reacción de glicerólisis (v.gr. a nivel de 0.3% en peso), se puede proceder directamente a la reacción de condensación con óxido de etileno
5. sin añadir catalizador adicional (aunque se podría añadir más). En cualquier caso, después que se ha preparado el monoglicérido mediante glicerólisis, se condensa subsecuentemente con óxido de etileno en la forma descrita aquí antes.
10. Como otra alternativa más, se prepara la mezcla de triglicérido y glicerina como para hacer un monoglicérido mediante glicerólisis. Sin embargo, se introduce simultáneamente óxido de etileno a la zona de reacción y se hacen reaccionar éstos tres materiales en un procedimiento de una sola etapa. Para éste propósito, se usa típicamente temperaturas de 154.4
15. a 221°C., v.gr., 160 a 193.3°C, y presión elevada (como con la reacción de condensación simple de óxido de etileno). Una vez más, se usa un catalizador (un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino-térreo o mezcla de ellos). Se prefiere particularmente el hidróxido de potasio.
20. Mediante cualquiera de los procedimientos anteriores, se encuentra conveniente, frecuentemente, neutralizan finalmente el producto monoglicérico etoxilado utilizando un agente neutralizante ácido, v. gr., ácido acético. Se prefiere el ácido fosfórico para éste propósito, ya que su uso dá por resultado
25. un producto de color más claro. Estos agentes neutralizantes contrarrestan la basicidad residual creada por los catalizadores alcalinos.

Puesto que los monoglicéridos empleados en la práctica



- de ésta invención frecuente y ventajosamente son mezclas de alfa- y beta-monoglicéridos con diglicéridos, triglicéridos y/o glicerina libre (ésto desde un punto de vista económico), el cálculo de la cantidad de moles de óxido de etileno que han sido condensadas no es una tarea fácil. En beneficio de la simplicidad y de la consistencia, las referencias contenidas aquí respecto al peso por ciento de óxido de etileno, se basan en el peso del producto etoxilado que típicamente es una mezcla compleja de monoglicérido etoxilado.
5. Por consiguiente es conveniente considerar tanto las cifras que se refieren al porcentaje en peso de óxido de etileno en el condensado complejo, como las cifras que se refieren al porcentaje de monoglicérido total presente en la fuente monoglicérida cruda inicial, para comparar efectivamente diversos datos de prueba,
10. Utilizando éstas dos series de cifras, es posible hacer comparaciones bastante precisas de dos productos monoglicéridos etoxilados diferentes. Esto es particularmente cierto, dado que las cantidades de diglecérido, triglicérido y glicerina libre presentes en un monoglicérido comercialmente obtenible, son sustancialmente fijas una vez que se ha determinado el porcentaje de contenido total de monoglicérido (alfa más beta).
15. 20.

- La presente invención se entenderá adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos específicos que incluyen una modalidad preferida. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.
- 25.

PREPARACION DE MONOGLICERIDOS ALOOXILADOS

EJEMPLO I

Se prepara un monoglicérido a partir de una mezcla de



- 90 partes de sebo hidrogenado (es decir, un triglicérido graso), 10 partes de glicerina y 0.3 partes de hidróxido de potasio en polvo. El hidróxido de potasio en polvo se mezcla primero con la glicerina. La mezcla se calienta a presión atmosférica a 160°C., mientras se utiliza un rocío de nitrógeno. La reacción de glicerólisis se termina después de dos horas. El producto resultante se analiza y se encuentra que contiene aproximadamente 30% de monoglicéridos totales /25% de alfa-monoglicérido), y 2.2% de glicerina libre. El resto es una mezcla de di- y triglecéridos.

- Se condensa entonces el óxido de etileno con ésta fuente de monoglicérido cruda a una temperatura de 171.1 a 176.6°C., y una presión de 2.1 a 3.5 Kg./cm². El recipiente de reacción empleado es una bomba "Parr" de acero inoxidable y el tiempo de reacción es de alrededor de 15 minutos. Se introduce óxido de etileno dentro de la bomba a través de un tubo que tiene su extremo de salida colocado cerca del fondo gravimétrico de la bomba "Parr". Se introduce suficiente óxido de etileno en el recipiente de reacción para formar un producto etoxilado que contiene 29.8% en peso de óxido de etileno con base en 100 partes en peso del producto etoxilado complejo. El catalizador empleado durante la reacción de etoxilación es el mismo hidróxido de potasio empleado durante la glicerólisis. No se añade catalizador adicional. El monoglicérido etoxilado complejo obtenido mediante ésta técnica es un semi-sólido blanco.

EJEMPLO II

Se repite el procedimiento del ejemplo I utilizando



la misma fuente de monoglicérido crudo. La reacción de condensación se continúa hasta que se ha producido un monoglicérido etoxilado que contiene 46.1% de óxido de etileno. Este producto complejo es un semisólido blanco.

5.

EJEMPLO III

Se repite el procedimiento del ejemplo I utilizando la misma fuente de monoglicérido crudo. La reacción de condensación se continúa hasta que se haya producido un monoglicérido etoxilado que contenga 51.4% de óxido de etileno.

10.

Este producto complejo es un semisólido blanco.

EJEMPLO IV

Se repite el procedimiento del ejemplo I, utilizando el mismo monoglicérido crudo. Se continúa la reacción de condensación hasta que se haya producido un monoglicérido etoxilado que contenga 55.8% de óxido de etileno. Este producto complejo es un semisólido blanco.

15.

EJEMPLO V

Se repite el procedimiento del ejemplo I y se continúa la reacción hasta que se produce un monoglicérido etoxilado que contiene 70% de óxido de etileno.

20.

EJEMPLO VI

Se repite el procedimiento del ejemplo I. Se continúa la reacción hasta que se produce un monoglicérido etoxilado que contiene 90% de óxido de etileno.

25.

EJEMPLO VII

Se repite el procedimiento de condensación del Ejemplo I, a 185°C. utilizando una materia prima de mono- y diglicérido comercialmente obtenible (Starfol GMS 400). El con-



tenido total de monoglicérido de éste producto es alrededor de 53%. Se continúa la reacción de condensación hasta que se produce un producto etoxilado que contiene 55% de óxido de etileno.

5.

EJEMPLO VIII

Se repite el procedimiento de condensación del ejemplo I, utilizando un monoglicérido comercialmente obtenible como materia prima (Stafol GMS 900) y utilizando una mezcla de hidróxido de sodio o hidróxido de calcio (Total 0.4%) como catalizador. Este producto contiene un mínimo de 90% de alfa-monoglicérido. La reacción de condensación se continúa hasta que se produce un monoglicérido etoxilado que contiene 64% de óxido de etileno.

10.

EJEMPLO IX

15. Se mezclan íntimamente 80 partes de triglicérido graso saturado de 16 a 18 átomos de carbono y 20 partes de glicerina que contiene 0.3 partes de hidróxido de potasio en polvo, en una bomba "Parr". Se calienta la mezcla a 165.5°C. 176.6°C., a una presión de 5.6-6.3 kg/cm² mientras se introduce óxido de etileno a la zona de reacción. Se continúa la reacción hasta que se ha producido un producto etoxilado que contiene 40-45% de óxido de etileno (con base en el peso combinado de glicerina y triglicérido graso). El producto de reacción se enfría a continuación y el producto se neutraliza con ácido fosfórico.

20.

25.

Habiendo descrito la presente invención con un cierto grado de particularidad, se comprenderá que numerosas modificaciones y variaciones menores, que caen dentro del espíritu



y alcance de la invención, se harán obvias a quién rutinariamente está relacionado con éste arte. Consecuentemente, no se pretende que la invención esté limitada a ninguno de los materiales que han sido mencionados específicamente en beneficio de la ilustración, sino que más bien se pretende reivindicar en las cláusulas que vienen a continuación todas las novedades inherentes a la invención.

Habiendo descrito la invención, se considera como una novedad y, por lo tanto, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES:

1ª.- Procedimiento para preparar monoglicéridos alcoxilados, que comprende: a) hacer reaccionar una mezcla de alrededor de 90 partes en peso de sebo hidrogenado y alrededor de 10 partes en peso de glicerina a una temperatura de 148.8 a 248.8°C., y una presión de por lo menos la atmosférica, en presencia de una cantidad catalítica de hidróxido de metal alcalino, durante un tiempo suficiente para formar un producto de glicerólisis que contiene por lo menos 10% en peso de monoglicéridos totales, cuya reacción es acompañada por el uso de un rocío lento de nitrógeno, y b) hacer reaccionar subsecuentemente dicho producto de glicerólisis con óxido de etileno a una temperatura de 148.8 a 248.8°C., y una presión de 0.7 a 14.0 kg/cm² durante un tiempo suficiente para formar un producto etoxilado que contenga 10 a 95% de óxido de etileno con base en el peso del producto etoxilado.

2ª.- Procedimiento para preparar monoglicéridos alcoxilados, de acuerdo con el cual se hace reaccionar óxido



de etileno con una fuente de monoglicérido a presión superatmosférica y una temperatura de 148.8-248.8°C. durante un tiempo suficiente para producir un producto etoxilado que contiene 10 a 95% de óxido de etileno.

5. 3ª.- Procedimiento para preparar monoglicéridos alcoxilados, según la reivindicación 2ª, en el cual dicha temperatura es de 171.1 a 193.3°C., en donde dicha presión es de 0.7 a 14.0 kg/cm²; en donde se emplea un catalizador seleccionado del grupo que consiste de hidróxido de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino-térreo y sus mezclas; y en donde dicha fuente de monoglicérido es una mezcla de monoglicéridos grasos de 10 a 24 átomos de carbono con por lo menos uno del grupo consistiendo de diglicéridos, triglicéridos y glicerina, en donde el contenido total de monoglicérido en la mezcla es por lo menos 10% en peso.

15. 4ª.- Procedimiento para preparar monoglicéridos alcoxilados, según la reivindicación 3ª, en donde dicho contenido total de monoglicérido es de 25 a 70% en peso, y en donde dicho producto etoxilado se neutraliza con ácido fosfórico.

20. 5ª.- Procedimiento para preparar monoglicéridos alcoxilados, que comprende: hacer reaccionar simultáneamente glicerina, triglicerina grasa y óxido de etileno a una temperatura de 154.4 a 221°C. y a una presión superatmosférica durante un tiempo suficiente para formar un producto etoxilado que contiene de 10 a 95% en peso de óxido de etileno.

25. 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el cual dicho triglicérido graso es un triglicérido graso de 10 a 24 átomos de carbono; en donde la cantidad de glicerina



presente es de 5 a 40% con base en el peso combinado de la glicerina y el triglicérido; en donde la presión es de 1,4 a 7.0 kg/cm², y en donde la temperatura es de 160 a 193.3°C.

- 7ª.- Procedimiento para preparar monoglicéridos alcoxilados, que comprende: (a) hacer reaccionar una mezcla de triglicérido y glicerina a una temperatura de 148.8-248.8°C., y una presión por lo menos igual a la atmosférica durante un tiempo suficiente para formar un producto de glicerólisis que contiene por lo menos 10% en peso de monoglicéridos totales,
5. y (b) hacer reaccionar subsecuentemente dicho producto de glicerólisis con óxido de etileno a temperatura de 148.8-248.8°C., y presión superatmosférica durante un tiempo suficiente para formar un producto etoxilado que contiene 10 a 95% en peso de óxido de etileno.
- 10.

- 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en donde la glicerina llega a una cantidad de 8 a 30% en peso de dicha mezcla, en donde se usa hidróxido de potasio como catalizador para ambas reacciones y en donde el producto etoxilado contiene 25 a 80% en peso de óxido de etileno.
- 15.

- 9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MONOGLICERIDOS ALCOXILADOS".
- 20.

Todo ello, conforme se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de DOCE hojas, escritas a máquina por una sóla de sus caras.

Madrid, 10 de Septiembre de 1.966

E. GONZÁLEZ VACAS
P.I.P.