



344056

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE GRASAS ALIMENTICIAS PLASTICAS", a favor de la firma alemana NOBLEE & THÖRL GmbH., residente en HAMBURG-Harburg (Alemania) Seehafenstr. 24.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de grasas alimenticias valiosas para la fisiología de la nutrición y de buenas propiedades plásticas.

5. Desde que se ha reconocido la importancia del ácido linoleico para la fisiología de la nutrición, se han realizado esfuerzos para incorporar a las grasas alimenticias triglicéridos ricos en ácido linoleico. Esto resulta problemático para las grasas alimenticias plásticas, por cuanto los triglicéridos ricos en ácido linoleico funden a temperaturas bajas



344056

- y la plasticidad deseada sólo puede alcanzarse mediante la presencia simultánea de triglicéridos de fusión elevada. Si se quisiera originar estos triglicéridos en los aceites mediante hidrogenación, se reduciría forzosamente el contenido de ácido
5. linoleico; pero al mismo tiempo se formarían también en el aceite, por elaidinación del ácido oleico o por otras isomerizaciones, por ejemplo por el deslizamiento de enlaces dobles, ácidos grasos que no se presentan en las grasas naturales y que por lo tanto son indeseables en los alimentos.
10. Por la patente norteamericana 2 921 855 se conoce la manera de preparar grasas alimenticias de gran contenido de ácidos grasos esenciales (ácido linoleico) y escaso contenido de ácidos grasos trans, mediante transesterificación no dirigida de una mezcla de triglicéridos líquidos ricos en ácido linoleico
15. y de triglicéridos sólidos prácticamente saturados; sin embargo, las propiedades plásticas de las grasas transesterificadas no son todavía satisfactorias; es preciso mejorarlas mediante la mezcla de los productos del procedimiento con grasas de coco.
20. El solicitante se ha planteado el problema de preparar una grasa valiosa para la fisiología de la nutrición, de gran contenido de ácidos grasos insaturados y gran contenido de ácido linoleico y que, a pesar del gran contenido de ácidos grasos líquidos, y por lo tanto también de grasas líquidas, tenga buenas propiedades plásticas.
25. Este problema se resuelve, conforme al invento, por transesterificación no dirigida de una mezcla de triglicéridos que consta de:



344056

- a) 50 %, a lo menos, de una grasa líquida rica en ácido linoleico,
- b) 10 a 30 % de una grasa sólida, preferentemente que contenga ácidos grasos con 14 átomos de carbono a lo menos, y en particular con 16 a 18 átomos de carbono, y
5. c) 5 a 25 % de grasas del tipo de la de coco, para la cual se eligen las cantidades de los diversos componentes en dependencia de su composición, de modo que se obtenga una grasa transesterificada con dilataciones de 150 a lo sumo a 35° C, de 200-500 a 20° C y de 1000 a lo sumo a 0° C.
10. Las propiedades plásticas de una grasa o de una margarina dependen de la proporción cuantitativa de los glicéridos líquidos y sólidos. A 20-30° C, el contenido de glicéridos sólidos debe ser tan alto que la grasa o la margarina no pierda la forma ni se deshaga por acción de la fuerza de la gravedad o de otras fuerzas débiles. Por otra parte, el contenido de la grasa en glicérido sólido no debe ser tan alto que a las temperaturas ordinarias de elaboración la grasa no pueda ya extenderse, removerse o batirse con espuma. Además, una grasa plástica, debe mantenerse aún blanda a las temperaturas que imperan normalmente en las neveras domésticas. Por último, se exige de una grasa comestible que a la temperatura del cuerpo sea líquida en alto grado y no deje ningún resabio de sebo.
15. Las porciones de grasa todavía sólidas a temperaturas de 35° C deben hallarse presentes en la cantidad más pequeña posible.
- 20.
- 25.



344056

- Como medida de la cantidad de las porciones sólidas puede emplearse la dilatación que se presenta con el aumento de temperatura por la fusión de los glicéridos. A base de estos índices de dilatación puede estimarse el contenido de glicéridos sólidos. Un índice de dilatación de 1000 mm³ por 25 g de grasa corresponde aproximadamente a un contenido de 40 % de glicéridos sólidos. Las grasas plásticas no deberían sobrepasar este índice a temperaturas superiores a 0° C. Para simplificar, en lo que sigue se indican únicamente los índices de dilatación en mm³ por 25 g de grasa, y ello a las temperaturas de 0° C, 20° C, y 35° C.
- 5.
- 10.

- Para la elaboración de grasas con objeto de formar grasa plástica anhidra o margarinas es además importante el punto de solidificación, el cual se indica como otro índice caracterizante.
- 15.

- Los ácidos grasos contenidos en las grasas líquidas ricas en ácido linoleico deberían constar en el 40 a 80 % en peso, y preferentemente en el 50 a 75 % en peso, de ácido linoleico y tener un contenido de ácido linolénico inferior al 10 % en peso, y preferentemente inferior al 3 % en peso. Para el uso práctico entran en cuenta, por ejemplo, el aceite de soja, pero de preferencia el aceite de cártamo, el aceite de girasol y el aceite de semilla de algodón o sus mezclas entre sí o con aceite de cacahuete o respectivamente aceite de colza.
- 20.

- En calidad de grasas sólidas se emplean las de un índice de yodo de 15 a lo sumo, y preferentemente inferior a 10; en particular, de 5 a 10. Cuanto más alto es el índice de yodo de este componente, tanto menor debe ser su proporción en
- 25.



344056

- la mezcla que se ha de transesterificar; por ejemplo, si el índice de yodo se halla en la escala de 10 a 15, la proporción de este componente no debe superar el 20 %. Para este fin pueden emplearse productos de hidrogenación de grasas
5. naturales de una composición correspondiente de ácido graso, por ejemplo los obtenidos de los aceites ricos en ácido linoleico que se han indicado antes; asimismo grasas hidrogenadas pobres en ácido linoleico, preferentemente de origen vegetal, como por ejemplo aceite de palma hidrogenado, o grasas hidrogenadas de origen animal, como por ejemplo sebo hidrogenado, aceites hidrogenados de pescado y de cetáceos, etc. Son utilizables además las fracciones sólidas de triglicéridos obtenidas de aceites o grasas naturales, como por ejemplo las porciones sólidas que se presentan en la winterización de aceites
 10. alimenticios, las fracciones de fusión elevada derivadas de aceite de palma o del sebo, o respectivamente los triglicéridos sólidos originados en la transesterificación dirigida de mezclas de triglicéridos y separados de otros componentes del producto de la transesterificación. Todas estas fracciones
 15. sólidas de triglicéridos pueden, en caso de necesidad, endurecerse.

- La hidrogenación puede efectuarse en la forma conocida para las grasas alimenticias, es decir, a temperaturas entre 110° C y 210° C, con 0 a 10 atmósferas de presión de hidrógeno y en presencia de catalizadores. Sin embargo, pueden elegirse
25. ventajosamente para el endurecimiento condiciones en las que se pueda pasar por alto una isomerización que posiblemente se

344056



- produzca; dado que la grasa se hidrógena a un índice de yodo inferior a 15, y preferentemente inferior a 10, la selectividad de la hidrogenación carece de importancia. De preferencia, la presión de hidrógeno puede aumentarse a más de 3 atmósferas, para obtener tiempos de endurecimiento más breves. En particular, se actúa con una presión entre 3 y 10 atmósferas.
5. por el mismo motivo puede ser ventajoso el empleo de otros metales o aleaciones metálicas para el catalizador, como el níquel; por ejemplo, con metales nobles finamente divididos, de preferencia paladio o platino, se rebaja la temperatura de hidrogenación.
- 10.

- A las grasas del tipo del aceite de coco pertenecen todas las grasas vegetales cuyos ácidos grasos están constituidos en más del 50 %, y preferentemente más del 65 %, por ácidos con 12 y 14 átomos de carbono. A esta clase pertenecen, además de la propia grasa de coco, el aceite de palmiche, el aceite de babassu, etc. Si se quiere, el índice de yodo de estas grasas, ya de por sí bajo, puede rebajarse todavía más mediante hidrogenación.
- 15.

- Para la transesterificación es ventajoso que los materiales de partida que se introduzcan tengan la calidad de grasas alimenticias; en particular, es recomendable eliminar los mucílagos, los ácidos y el agua.
- 20.

- Como catalizadores de la transesterificación son aptos los metales libres sodio o potasio, sus aleaciones o sus compuestos de reacción alcalina, en particular los alcoholatos alcalinos.
- 25.



344056

Técnicamente se emplea en gran extensión para este fin el metilato sódico. En lugar del metilato sódico son utilizables también, sin embargo, alcoholatos de alcoholes monovalentes o polivalentes con 2 a 4 átomos de carbono; por ejemplo, los etlatos o los alcoholatos de la glicerina. También los hidróxidos alcalinos catalizan la transesterificación, siempre que se los distribuya finamente en la grasa que se ha de transesterificar. De todos modos, los hidróxidos alcalinos exigen temperaturas de trabajo algo más elevadas que los alcoholatos alcalinos. Sin embargo, pueden introducirse también otros metales o compuestos metálicos. Asimismo pueden catalizar la reacción los ácidos inorgánicos u orgánicos.

Los alcoholatos pueden añadirse disueltos en alcohol o en la forma de polvo fino corriente en el comercio. Se necesita por lo general de 0,01 a 0,5 %, y preferentemente de 10,1 a 0,3 %, del peso de la grasa que se ha de transesterificar. Esta cantidad se refiere al catalizador que adquiere eficacia en la grasa; es decir, si una parte del catalizador es inactivada por pequeñas cantidades de impurezas (por ejemplo, ácidos grasos libres) existentes en la grasa de partida, hay que introducir más catalizador en la proporción correspondiente. Los contenidos de ácido graso en la mezcla que se ha de transesterificar inferiores a 0,01 % pueden pasarse por alto. El contenido de agua de la mezcla grasa que se transesterifica debe ser inferior a 0,05 %, y de preferencia inferior a 0,01 %.

La temperatura de transesterificación debe elegirse de modo que durante toda la transesterificación no cristalice

344056



ningún componente de fusión elevada. Esto no se produce en general a temperaturas de unos 40° C por lo menos, y preferentemente de unos 50° C por lo menos; en interés de una mayor rapidez de reacción se actúa con frecuencia a unos 60 - 110° C. Como es lógico, la rapidez de la transesterificación puede aumentarse todavía mediante ulterior aumento de la temperatura; pero en la elaboración de grasas alimenticias no se sobrepasan por lo general los 150° C y, de preferencia, los 120° C.

10. Cuando se ha llegado al equilibrio de la transesterificación, los diversos radicales de ácido graso están distribuidos estadísticamente por las moléculas de triglicérido existentes. El cambio en la composición del triglicérido que se realiza en el curso de la transesterificación se reconoce en el cambio simultáneo del índice de dilatación de la grasa. Para 15. los fines de control de fabricación no es sin embargo estrictamente necesario comprobar continuamente los índices de dilatación; con frecuencia basta observar el punto de solidificación de la grasa; éste, al llegarse al equilibrio de la transesterificación, puede hallarse 10 a 25° C por debajo del punto de solidificación de la mezcla grasa de partida. 20.

Sin embargo, no siempre es necesario dejar transcurrir la transesterificación hasta que se establezca por completo el equilibrio de transesterificación. Dado que la rapidez de la transesterificación decrece en la medida en que la composición de la grasa se acerca al equilibrio de transesterificación, puede ser conveniente, por motivos de ahorro de tiempo y de mejor aprovechamiento de las instalaciones existentes, re- 25.



344056

nunciar a una transesterificación completa e interrumpir el tratamiento cuando se ha logrado la mejora deseada de las propiedades plásticas de la grasa.

- El producto de transesterificación bruto así obtenido se elabora luego de la forma conocida. En tal fin, se inactiva el catalizador, lo cual puede efectuarse por adición de agua, de sales ácidas o de ácidos, como por ejemplo ácido carbónico, ácido acético, ácido propiónico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, etc. Puede ser ventajoso emplear, para la inactivación del catalizador, agua o soluciones acuosas alcalinas, pues mediante la separación de la fase acuosa de reacción alcalina, que eventualmente contiene jabón, huelga la desacidificación que puede ser necesaria en la inactivación del catalizador con ácidos.

Eventualmente se amortigua y/o blanquea la grasa.

- La grasa así obtenida puede utilizarse directamente, sin ninguna elaboración ulterior, como grasa alimenticia; tiene un gran contenido de ácido linoleico y carece de los ácidos grasos no presentes de ordinario en las grasas naturales y originados simultáneamente por isomerización de ácidos grasos. Tienen además buenas propiedades plásticas, que se hacen notar satisfactoriamente cuando se transforma la grasa transesterificada y elaborada en una grasa alimenticia plástica. Con tal fin, las grasas, prácticamente anhídras, se enfrían de la manera ordinaria hasta que se ha segregado una parte de los glicéridos presentes. Las grasas enfriadas se tem-



344056

- mezcla de 20 kg de la grasa de girasol endurecida, 48 kg de aceite de girasol desacidificado y blanqueado y 12 kg de grasa de coco desacidificada y blanqueada, y se la secó durante una hora con un vacío de 4 mm de Hg. La mezcla contenía entonces 0,01 % de ácido graso libre y menos de 0,01 % de agua;
5. presentaba un punto de fusión ascendente de 57,9^o C y un punto de solidificación de 44,2^o C. En este estado, la mezcla grasa era inapropiada para la preparación de una margarina o de una grasa plástica anhidra de propiedades satisfactorias.
10. Se trató con 160 g de etilato sódico en polvo la mezcla desecada y, agitando, se la mantuvo a temperatura de 80^o C. Al cabo de una hora se inactivó el catalizador con 400 g de agua y con una centrifugadora de plato se centrifugó el jabón formado y el agua residual.
15. A continuación se trató la grasa con 2 % de tierra decolorante y, después de separar la tierra por filtración, se desodorizó la grasa con vapor de agua directo durante 6 horas, a 200^o C y con un vacío de 4 mm de Hg.
- Se comprobaron en la grasa los siguientes datos
20. analíticos:
- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| Acidos grasos libres: | 0,02 % |
| Punto de fusión ascendente: | 36,8 ^o C |
| Punto de solidificación: | 24,7 ^o C |
| Indice de yodo según Hanus: | 80,5 |
25. Refracción n_D^{40} :
- | | |
|---|--------|
| Refracción n_D^{40} : | 1,4616 |
| Composición de la porción de ácido graso: | |
| Contenido de ácidos grasos saturados | 42 % |
| Contenido de ácidos grasos insaturados | 58 % |

344056



Contenido de ácidos grasos esenciales
(ácido linoleico, determinado por es-
pectrofotometría ultravioleta): 36 %

5. Contenido de ácidos grasos con enlaces
dobles trans (espectrofotometría infra-
roja): inferior a 2 %

Dilataciones (mm³ por 25 g de grasa):

	0 ^o C	=	885
	10 ^o C	=	803
10.	20 ^o C	=	438
	30 ^o C	=	210
	35 ^o C	=	65

15. La grasa así preparada se elaboró hasta formar una
grasa plástica en un refrigerador tubular, en el que unas ras-
quetas móviles impedían el depósito de cristales de grasa en
la pared interna, al que seguía un recipiente agitador. La tem-
peratura de entrada en el refrigerador fué de 46^o C y la tempe-
ratura de salida de la instalación, de 21^o C. Antes de la en-
trada en el refrigerador tubular se añadieron por cada 100 g de
20. grasa 15 cc de nitrógeno en forma finamente dividida.

25. La materia plástica así obtenida era aún maleable a
temperaturas entre 0 y 10^o C. A estas temperaturas se la podía
con facilidad amasar o batir en forma espumosa. Por otra parte,
a temperaturas entre 25^o C y 33^o C no se presentaron, aún des-
pués de varios días, alteraciones de la forma ni segregaciones
de aceite, a pesar de que la grasa contenía 60 % de aceite lí-
quido y carecía prácticamente de enlaces dobles trans.



344056

Ejemplo 2

Se mezclaron 300 g de un aceite de colza endurecido (punto de fusión ascendente, 66,1° C; índice de yodo = 1,1) y refinado, con 1 400 g de aceite de cártamo y 300 g de grasa de coco y se transesterificó la mezcla como en el Ejemplo 1. La grasa transesterificada, blanqueada y desodorizada presentó el punto de fusión ascendente 32,5° C. El contenido de ácidos grasos esenciales (ácido linoleico) fué del 50,4 %, y el contenido de ácidos grasos saturados, del 35 % (respecto a la proporción de ácido graso de la grasa).

Se hallaron los siguientes índices de dilatación:

0° C	=	570
10° C	=	438
20° C	=	210
30° C	=	53

Las margarinas o las grasas plásticas anhidras preparadas a partir de esta grasa estaban aún blandas a 0° C y por otra parte a 25° C no desprendían todavía ningún aceite.

Ejemplo 3

Se mezclaron 15 kg de aceite de arenque desacidificado, blanqueado y endurecido (índice de yodo = 10,1; punto de fusión ascendente = 53,8° C) con 32,5 kg de aceite de girasol y 2,5 kg de grasa de coco y se transesterificó la mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1. La grasa transesterificada, blanqueada y desodorizada presentó un punto de fusión ascendente de 35,2° C, un contenido de ácidos grasos esenciales (ácido

344056



linoleico) de 38 % y un contenido de ácidos grasos saturados de 37 % (respecto a la proporción de ácido graso de la grasa).

Se comprobaron los índices de dilatación siguientes:

5.	0 ^o C	=	733
	10 ^o C	=	580
	20 ^o C	=	225
	30 ^o C	=	95

10. Ejemplo 4

Se endureció hasta un índice de yodo = 8,2 , procediendo como en el Ejemplo 1, una mezcla de 2,0 kg de aceite de soja desmulcilaginado y 0,5 kg de grasa de palmiche desacidificada y blanqueada. 0,25 kg de la grasa endurecida y refinada se transesterificaron, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, con 0,75 kg de aceite de semilla de algodón desacidificado y blanqueado. El punto de fusión ascendente de la grasa transesterificada y desodorizada fué de 36,1^o C. La grasa contenida 32 % de ácido linoleico y 41 % de ácidos grasos saturados (respecto a la proporción de ácidos grasos) y además 850 mg de sopoferol completo natural por 1 kg de grasa.

A base de resultados de ensayos se explica a continuación de qué modo los índices de dilatación a 0, 20 y 35^o C (abreviadamente, D₀, D₂₀ y D₃₅) y los puntos de solidificación (abreviadamente, E_p) dependen de la composición. Con tal fin se transesterificaron mezclas de aceite de soja endurecido (índice de yodo = 10) y aceite de girasol; se obtuvieron así



344056

grasas de las siguientes características:

	<u>aceite de soja endurecido</u>	-	<u>aceite de girasol</u>	-	<u>D₀</u>	<u>D₂₀</u>	<u>D₃₅</u>	<u>Ep</u>
	10 %		90 %		340	65	0	19,2
	20 %		80 %		545	173	58	21,4
5.	30 %		70 %		868	410	178	26,3
	40 %		60 %		1225	995	570	35,8

La grasa con 10 % de aceite de soja endurecido es muy blanda a 20° C. mientras que la grasa con 40 % es muy firme. Las mejores propiedades de plasticidad se hallan en la grasa con 30 % de aceite de soja endurecido; pero el índice de dilatación a 35° C es todavía tan alto que la grasa produce en la boca un resabio seboso.

Si se quisiera mejorar de manera conocida por adición de grasa de coco la grasa transesterificada a base de 30 % de aceite de soja endurecido y 70 % de aceite de girasol, debería añadirse a lo menos 40 % de grasa de coco, para rebajar el índice de dilatación a 35° C hasta un nivel que asegure una fusión irreprochable en la boca. Con ello, sin embargo, la grasa perdería dos ventajas esenciales: no sería ya a 0° C suficientemente blanda y el contenido de aceite líquido, y por lo tanto el contenido de ácido linoleico y de otros ácidos grasos líquidos, disminuiría considerablemente.

Ahora bien, se obtiene sorprendentemente una grasa apropiada si, antes de la transesterificación, se reemplaza por grasa de coco una parte del aceite de soja endurecido. Es suficiente hasta 100 % de grasa de coco, sin que tenga que rebajarse el contenido de aceite de girasol. Una mezcla de grasa

344056



transesterificada a base de:

25 % de aceite de soja endurecido (índice de yodo = 10)

5 % de grasa de coco y

70 % de aceite de girasol

5. presentó, por ejemplo, los índices siguientes:

$D_0 = 785$ $D_{20} = 310$ $D_{35} = 96$ $E_p = 23,62 \text{ C}$

Por medio del aumento del contenido de grasa de coco puede bajarse todavía más el índice de dilatación a 35° C:

10. 15 % de aceite de soja endurecido (índice de yodo = 10)

15 % de grasa de coco y

70 % de aceite de girasol

$D_0 = 620$ $D_{20} = 160$ $D_{35} = 0$ $E_p = 17,02 \text{ C}$

15. 15 % de aceite de colza endurecido (índice de yodo = 12)

15 % de grasa de coco y

70 % de aceite de girasol

$D_0 = 570$ $D_{20} = 173$ $D_{35} = 0$ $E_p = 19,82 \text{ C}$

20. Si estas grasas en determinados casos son demasiado blandas para el producto final, puede aumentarse un poco la proporción de grasa endurecida y de aceite de coco, sin que por ello se obtenga una grasa de sabor seboso:

20 % de aceite de soja endurecido (índice de yodo = 10)

20 % de grasa de coco y

25. 60 % de aceite de girasol

$D_0 = 758$ $D_{20} = 293$ $D_{35} = 50$ $E_p = 19,52 \text{ C}$

344056



A pesar de la introducción de cantidades relativamente altas de grasa sólida o respectivamente grasa de coco sólida, la proporción de ácido graso de esta grasa está constituida en el 36 % por ácido linoleico y solamente en el 42 % por ácidos grasos saturados.

= . =

344056



N O T A

5. Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº N 29 014 IV/12 o del 12 de agosto de 1.966.

10. 1.- Procedimiento para la preparación de grasas alimenticias plásticas, valiosas para la fisiología de la nutrición, por transesterificación no dirigida de una mezcla de glicéridos que contienen triglicéridos líquidos, provistos de ácido linoleico y sólidos, caracterizado por transesterificarse en forma no dirigida una mezcla de glicéridos constituida por:

- a) 50 % a lo menos de una grasa líquida rica en ácido linoleico,
- 15. b) 10 a 30 % de una grasa sólida, que preferentemente contiene ácidos grasos con 14 a lo menos, y en particular con 16 a 18, átomos de carbono, y
- c) 5 a 25 % de grasas del tipo de la de coco,

20. eligiendo para ello las cantidades de los diversos componentes en dependencia de su composición, de tal manera que se obtenga una grasa transesterificada con dilataciones de 150 a lo sumo a 35º C, de 200 - 500 a 20º C y de 1000 a lo sumo a 0º C.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los ácidos grasos contenidos en las grasas ricas en ácido linoleico están constituidos en el 40 a 80 % en peso, y preferentemente en el 50 a 75 % en peso, por ácido linoleico.

344056



3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse grasas sólidas con un índice de yodo de 15 a lo sumo, preferentemente inferior a 10 y en particular de 5 a 10; y en el caso de un índice de yodo en la

5. escala de 10 a 15, no hallarse la proporción de estos componentes por encima del 20 % de la mezcla total.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que las grasas transesterificadas y acabadas de la manera ordinaria se reelaboran convirtiéndolas en

10. grasas plásticas anhidras.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que las grasas transesterificadas y acabadas de la manera ordinaria se reelaboran convirtiéndolas en

15. margarina.

6.- Procedimiento para la preparación de grasas alimenticias plásticas.

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

20.

Madrid, a

11 AGO. 1967

p.a.

JAIME ISERN

Administración de Patentes