



357052

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UNILEVER N.V.

Residencia: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA GRASA
SOLIDIFICADA".

Prioridad: de la solicitud de patente británica No.
36657/67, del 9 de Agosto de 1.967.

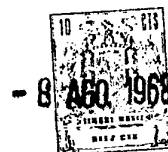
- . . . -



Este invento se refiere a un procedimiento para preparar grasas comestibles.

5 Manteca de cacao, sustitutos de manteca de cacao, y otras mantecas de estearina duras usadas en confitería requieren una combinación especial de propiedades de mezcla, ya que son relativamente duras a temperaturas ambiente de hasta aproximadamente 30°C y líquidas a temperatura del cuerpo (38°C), y por consiguiente se derriten de forma notoria entre 30°C y 38°C. El suministro de grasas naturales que se ajustan a estos requerimientos es insuficiente para hacer frente a la demanda y ha sido necesario modificar otras grasas mediante métodos químicos tales como solidificación e interesterificación, y métodos físicos tales como fraccionamiento por disolvente, a fin de obtener materiales apropiados. Son ampliamente usadas las grasas naturales que contienen una elevada proporción del ácido láurico de 10 ácido graso C₁₂ en sus glicéridos componentes, por ejemplo aceite de semilla de palma, y también es posible modificar grasas que contengan grandes cantidades de ácidos C₁₈ no saturados en sus glicéridos, por ejemplo aceites de soja, semilla de algodón, cacahuete, oliva y girasol, para obtener mantecas de estearina duras con las propiedades deseadas. 15 20

Se han hallado ahora condiciones mediante las cuales las grasas que contienen, en forma de triglicéridos, elevadas proporciones de ácidos grasos de largos de cadena aún mayores, por ejemplo el ácido erúxico del ácido C₂₂ monoeténico, pueden modificarse obteniéndose con buen rendimiento una manteca de estearina dura con las características de fusión deseadas. Hasta ahora ha sido considerado importante para la producción de buenos sucedáneos de la manteca de cacao asegurar que, como en la manteca de cacao, los ácidos grasos presentes contienen al menos 20% del ácido palmítico de ácido C₁₆ saturado, 25 o cantidades correspondientes de otros ácidos grasos saturados. Se ha 30



5 comprobado que usando aceites de valor de yodo inferior a 120 que
contienen elevadas proporciones de ácido erúxico no se obtienen
buenos sucedáneos de manteca de cacao con un rendimiento razona-
ble si las condiciones de modificación son tales que producen gra-
sas con importantes proporciones de ácidos grasos saturados en sus
10 glicéridos. Por consiguiente, con estos aceites las condiciones ne-
cesarias para fabricar un buen sucedáneo de la manteca de cacao con
elevado rendimiento son diferentes de las que se emplean con acei-
tes en los cuales predominan los ácidos grasos C_{18} . En particular,
debe evitarse un aumento importante del contenido de ácido graso
saturado durante la modificación del aceite.

15 El ácido erúxico es un principal constituyente de los
glicéridos de muchos aceites de crucifera y el establecimiento de
condiciones apropiadas de modificación permite la utilización prác-
tica de tales aceites, y especialmente aceite de semilla de colza,
como fuente de mantecas de estearina duras: un aceite típico de se-
milla de colza puede contener (como triglicéridos) hasta un 50% de
ácido erúxico, y 55% del total de ácidos grasos C_{20} y C_{22} no satura-
dos, en peso basado en el contenido total de ácidos grasos del acci-
20 te. Tales aceites de semilla de colza son especialmente favorables
como materiales de partida dado su bajo contenido de ácidos grasos
saturados. Es particularmente ventajoso utilizar aceites de elevado
contenido de ácido erúxico en lugar de aceites cuyo principal compo-
nente ácido lo aporten los ácidos C_{16} y C_{18} no saturados, porque du-
25 rante la solidificación de los ácidos polietenoicos presentes el
ácido erúxico es convertido en ácidos trans-monoetenicos, tales co-
mo ácido brassídico, mientras que los ácidos oleico, linoleico y li-
nolénico de los ácidos C_{18} no saturados forman ácidos C_{18} trans-
monoetenicos tales como ácido elaidico, y los glicéridos de ácido
30 brassídico tienden a proporcionar mejores propiedades físicas que



5 los glicéridos de ácido eláidico cuando los ácidos se hallan pre-
sentes en cantidades equivalentes. La presencia de ácido brasídi-
co juntamente con ácido eláidico permite alcanzar las deseadas
propiedades de fusión con un menor contenido de ácidos grasos sa-
10 turados y por ende puede proporcionar una manteca de estearina más
dura, ya que la contribución de un residuo de ácido brasídico con
respecto a un triglicérido de más alto punto de fusión es mayor
que la de un residuo de ácido eláidico. Como quiera que puede obte-
nerse con mayor facilidad un producto con el punto de fusión desea-
do sin aumentar el contenido de ácido graso saturado, esto hace po-
sible un control más estricto de la fase de solidificación neces-
aria para extraer los ácidos polietenoicos presentes en un aceite.
También se ha comprobado que el uso de aceites con elevado conteni-
do de ácidos C_{20} y C_{22} no saturados es preferible al uso de los que
15 poseen elevado contenido de ácidos C_{16} y C_{18} no saturados, ya que
el aceite solidificado en condiciones selectivas apropiadas produce
una menor cantidad de productos de alto punto de fusión susceptibles
de ser extraídos en la fase de fraccionamiento, y proporciona un ren-
dimiento elevado de la fracción deseada. El producto obtenido gene-
ralmente contiene mayores proporciones de residuos de ácidos grasos
20 no saturados que las mantecas de estearina basadas en grasas de alto
contenido de ácidos grasos C_{16} y C_{18} no saturados.

Un procedimiento del invento sirve por consiguiente para
preparar una grasa solidificada en el cual un aceite triglicérido de
25 ácido graso que contiene ácidos grasos monoetenoicos y polietenoicos,
de los cuales los ácidos C_{20} y C_{22} no saturados proporcionan de 25 a
85% en peso del total de ácidos grasos en el aceite, es hidrogenado
en condiciones selectivas para la solidificación de ácidos poliete-
noicos a ácidos monoetenoicos, caracterizado por el hecho de que la
30 hidrogenación se lleva a cabo hasta que el valor yodo del aceite se



5 encuentra entre 70 y 85, siendo la caída del valor de yodo durante la hidrogenación al menos de 15, se eleva el índice trans del aceite a entre 50 y 80 mediante isomerización, y se aísla una manteca de estearina dura con dilataciones de D_{20} al menos de 1400 y D_{35} por debajo de 300 del aceite isomerizado solidificado por fraccionamiento.

10 Por aceite triglicérido debe entenderse un aceite que consta esencialmente de triglicéridos, si bien son aceptables pequeñas cantidades de glicéridos parciales y otros ésteres de ácidos grasos tales como pueden producirse en los aceites naturales: no obstante, con una crecida cantidad de éstos, desciende el rendimiento o calidad del producto. Preferentemente el aceite triglicérido que se usa como material de partida es uno que contiene de 35 a 65% de ácidos grasos C_{20} y C_{22} no saturados, y con preferencia de 25 a 60% de ácido erúico. Preferentemente menos de 10% u 8% y especialmente menos de 6% de ácidos grasos saturados se hallan presentes en el material de partida. Cantidades importantes de C_{12} y ácidos grasos inferiores deben evitarse en el material de partida ya que son susceptibles de proporcionar composiciones eutécticas. Preferentemente el contenido total de ácidos C_{14} y C_{16} es menor de un 15%, y especialmente menor de un 10% del ácido graso total, si han de obtenerse elevados rendimientos del producto. En la práctica el aceite de partida tendrá un valor de yodo no inferior a 90, y preferentemente entre 90 y 120.

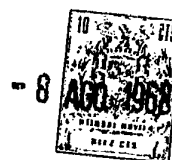
25 El aceite triglicérido usado es con preferencia un aceite de crucifera, y especialmente un aceite de semilla de colza de adecuado contenido de ácidos grasos C_{20} y C_{22} . Otros aceites de crucifera que pueden usarse son aceites de semilla de mostaza y de semilla de nabo blanco, y aceite crambe (el aceite de las semillas de Crambe abisinica); y aceites de tropeolea, por ejemplo aceite de semilla de

30



capuchina. El aceite puede ser un aceite natural (esto incluye una
mezcla de aceites naturales) que en la práctica haya sido blanquea-
do y refinado, o bien puede ser un aceite modificado por intereste-
rificación, o una mezcla de aceites naturales e interesterificados.
5 Pueden obtenerse aceptables resultados, aunque con un rendimiento
relativamente inferior, con aceites de pescado, si fuera necesario
mezclándolos convenientemente con otros aceites, aun cuando los
aceites de pescado son altamente complejos y contienen grandes can-
tidades de ácidos saturados y poliénoicos: tales aceites son por
10 ejemplo aceites de arenque, menhaden, anchoa y sardina.

Son bien conocidas las condiciones, incluidas naturale-
za y cantidad de catalizador, temperatura y presión, para una hidro-
genación selectiva conducente a la solidificación de ácidos poliete-
noicos (incluidos ácidos dietenoicos) a ácidos monoénoicos. Los ca-
15 talizadores comunes empleados en tales hidrogenaciones conducen a la
isomerización de ácidos cis-énoicos a ácidos trans-énoicos, y no
es necesaria una fase de isomerización separada usándolos, pero si
se requiere la isomerización para llevar el índice trans del aceite
solidificado al valor requerido, a saber entre 50 y 80%, se calienta
20 el aceite con un catalizador de isomerización. Es conveniente usar
un catalizador a base de níquel azufrado, por ejemplo uno que contenga
de 4 a 10% de azufre en peso de níquel, para la solidificación e
isomerización simultáneas, o para una isomerización post-solidifica-
ción cuando se requiera. Asimismo la isomerización puede efectuarse
25 antes de la solidificación. También pueden usarse catalizadores de
paladio de selectividad satisfactoria. Las temperaturas de hidrogena-
ción de 175° a 200°C y presiones de aproximadamente 1 a 6 atmós-
feras son en general convenientes con un catalizador a base de níquel
azufrado. Preferentemente se continúa la hidrogenación hasta que el
30 ácido poliénoico ha sido sensiblemente eliminado, indicado por el



valor de yodo alcanzado en relación con el contenido de ácido original del aceite. El aumento en ácido graso saturado durante la hidrogenación debe ser en la práctica menor de un 10% y con preferencia menor de 5 o 6% en peso del total de ácidos grasos, representando este aumento el grado de selectividad de la hidrogenación. El valor de yodo del aceite solidificado sometido a fraccionamiento se halla con preferencia comprendido en los límites de 72 a 77.

El aceite solidificado puede someterse a interesterificación antes del fraccionamiento, si se desea, siendo esto prácticamente equivalente a usar un aceite interesterificado para la hidrogenación.

El fraccionamiento de grasas es también un proceso bien conocido: en la forma de fraccionamiento húmedo conocido como fraccionamiento disolvente, las grasas son fraccionalmente cristalizadas a partir de un disolvente apropiado, por ejemplo acetona; las fracciones más blandas compuestas por los glicéridos de punto de fusión más bajo permanecen detrás en el disolvente mientras que las grasas más duras cristalizan o precipitan en forma líquida y son separadas. Se ha comprobado que en la práctica es necesario usar proporciones relativamente elevadas de disolvente, por ejemplo al menos 8 partes en volumen de acetona por 1 parte en peso de grasa, a fin de evitar la separación inicial de la grasa en la fase líquida durante el enfriamiento. Es conveniente expresar la cantidad relativa de disolvente en partes en volumen y la de grasa en partes en peso, debiendo entenderse que se prevén litros a kilos o cc a gramos. La cantidad de cristalización y por ende la fracción separada se regula parcialmente mediante ajuste de la concentración inicial de la grasa en la solución pero principalmente por la temperatura a la cual se enfría ésta. Aunque por lo general es necesario un fraccionamiento de dos fases para aislar una fracción media, en algunos casos es incluso



5 posible evitar una segunda fase y lograr un producto de propiedades satisfactorias empleando un fraccionamiento de una fase en el cual solamente se extrae una fracción inferior u oleina. En los casos en que se emplea un fraccionamiento de dos fases, se extrae con preferencia la fracción superior (grasa dura), que es menor de un 15 o un 20% del aceite solidificado, antes del fraccionamiento. En los casos en que se extrae una fracción superior, puede interesterificarse con una proporción adecuada de fracción inferior y el triglicérido resultante puede mezclarse con un material de partida a base de aceite natural, con preferencia usando pequeñas proporciones, y usar el aceite mezclado en un procedimiento de acuerdo con el invento.

10 Preferentemente se ajusta el fraccionamiento para producir una fracción grasa con dilataciones de D_{30} al menos de 800, y especialmente al menos 1000, de D_{20} al menos 1600 y especialmente al menos 1700, y de D_{35} menores de 250.

15 Puede formularse un producto fraccionado de manteca dura para pastelería a partir de un procedimiento del invento con otros materiales apropiados para formar dulces o confituras mediante los procedimientos habituales, que incluyen elaboración en conche y temple según se precise. Así, un material a base de chocolate puede hacerse formulando el producto con sabor apropiado, por ejemplo cacao en polvo, azúcar, leche en polvo, y lecitina. Las formulaciones adecuadas son:

	<u>Partes en peso</u>
25 <u>Formulación A (Chocolate con leche)</u>	
Producto fraccionado	35,5
Cacao en polvo (con 10-12% manteca cacao)	5
Costra de azúcar	43
Leche en polvo desnatada	16,5
30 Lecitina	0,45



		<u>Partes en peso</u>
	<u>Formulación B (Chocolate con leche)</u>	
	Producto fraccionado	30
	Cacao en polvo (con 10-12% manteca cacao)	5
	Costra de azúcar	43
5	Leche en polvo con toda su crema	22
	Lecitina	0,45
	<u>Formulación C (Chocolate con leche)</u>	
	Producto fraccionado	25
	Cacao en masa	10
10	Costra de azúcar	43
	Leche en polvo con toda su crema	22
	Lecitina	0,45
	<u>Formulación D (Chocolate corriente)</u>	
	Producto fraccionado	34
15	Cacao en polvo (con 10-12% manteca cacao)	21
	Costra de azúcar	45
	Lecitina	0,45
	<u>Formulación E (Chocolate corriente)</u>	
	Producto fraccionado	30,5
20	Cacao en masa	7,5
	Cacao en polvo (con 10-12% manteca cacao)	17
	Costra de azúcar	45
	Lecitina	0,45
	<u>Formulación F (Toffee)</u>	
25	Producto fraccionado	6
	Azúcar granulada	12
	Glucosa	12
	Leche condensada edulcorada con toda su crema	12
30	Agua	1



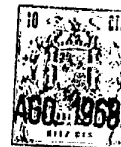
Por dilatación debe entenderse la expansión de fusión isotérmica expresada en milímetros cúbicos y referida a 25 gramos de material, medida según se describe en la patente británica No. 827.172. Índice trans significa el % de contenido trans medido por el método recomendado descrito en J.Amer.Oil Chemists' Soc., 1959, 36, 627-31, y calculado como elaidato metílico.

El invento es ilustrado por los siguientes ejemplos, en los cuales las temperaturas son en °C. El ácido monoenoico C₂₂ en los materiales de partida es totalmente ácido erúico.

10 EJEMPLO 1

Un aceite danés de semilla de colza (cosecha de verano) refinado y blanqueado, con un valor de ácido de 0,1, un valor de saponificación de 174, un valor de yodo de 103,7 y composición de ácidos grasos contenida en la tabla que se facilita más adelante fue selectivamente hidrogenado usando un catalizador de níquel sustentado. El catalizador fue uno preparado por reducción de carbonato de níquel básico con kieselguhr en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura elevada seguido por azufrado simultáneo del níquel resultante en polvo de kieselguhr con azufre y oxidación controlada proporcionando un catalizador no pirofórico de níquel en kieselguhr con un contenido de un 43% de níquel y un 6,8% de azufre en peso de níquel.

El aceite (100 partes en peso) y el catalizador (0,5 partes) fueron agitados conjuntamente en un autoclave de hidrogenación y caldeados a 185°C: a continuación se introdujo gas hidrógeno a partir de la parte inferior del recipiente en la mezcla agitada a 500 r.p.m., con reemplazamiento del nitrógeno mediante desahogo y a continuación operación del autoclave de hidrogenación como sistema sin salida. Se introdujo rápidamente el hidrógeno hasta alcanzar una presión de 34 lb/pulg² (15,30 kgs/6,45 cm²), y el flujo de hidrógeno fue después ajustado en el recipiente para mantener esta presión.



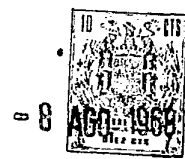
Se extrajeron pequeñas muestras de aceite mediante exudación periódica y se determinaron su valor de yodo y punto de fusión aproximado.

Se interrumpió la hidrogenación durante 6 horas, cuando el valor de yodo del aceite filtrado y enfriado fue de 75,0 y de 33° su punto de fusión aproximado. La dilatación del aceite solidificado fue medida a 20°, 30°, 35° y 40° y analizado su contenido en ácidos grasos.

El aceite solidificado (100 partes en grs-peso) y acetona seca (900 partes en cc-volumen) fueron mezclados y calentados a 40°, y a continuación enfriados a 10° durante 20 minutos; después se dejó reposar la mezcla 30 minutos, se filtró y lavó la grasa cristalizada tres veces con acetona (150 partes cada vez) a 10°: se calentaron los cristales lavados para extraer la mayor parte de la acetona restante, y se extrajo la pequeña cantidad de acetona residual mediante caldeo en una destiladera al vacío, obteniéndose un producto de aceite fraccionado (60 partes) de un valor de yodo de 71,0, cuyas dilataciones a 20°, 25°, 30° y 35° fueron medidas y analizado de nuevo el contenido en ácido graso.

El contenido de ácido graso en % en peso del total de ácidos grasos, y otras características determinadas fueron como sigue:

	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>
Valor yodo	103,7	75,0	71,0
Acidos			
Saturados			
C ₁₆	3,5	3,4	3,1
C ₁₈	1,1	1,9	2,0
C ₂₀	0	0	0,7
C ₂₂	0,4	1,3	2,3



	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>	
No saturados				
5	C ₁₈ monoeno	16,3	40,2	32,8
	C ₁₈ dieno	14,3	0	0
	C ₁₈ trieno	9,7	0	0
	C ₂₀ monoeno	8,1	8,1	6,1
	C ₂₂ monoeno	46,4	45,1	53,0
	Total polieno	25	0	0
10	Total no saturado			
	C ₂₀ y C ₂₂	54,5	53,2	59,1
	Total saturado	5,0	6,6	8,1
	Indice <u>trans</u>	0	67	75

Las dilataciones medidas fueron como sigue:

15	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Aceite solidificado	1375	-	455	30	20
Aceite fraccionado	1770	1650	1170	290	-

20 Las muestras de grasa fraccionada fueron convertidas en confituras usando las Formulaciones A a F facilitadas anteriormente. La confitura de la formulación A mostró excelente resistencia al florecimiento, buena resistencia a marcas dactilares, una frágil fractura con buen mordisco y satisfactoria disolución en la boca. La confitura moldeada mostró buenas propiedades de desprendimiento del molde y la retención de lustre al ser separada fue excelente.

25 La formulación puede usarse con confituras templadas o no, por ejemplo en una condición no templada como un adorno de pastel. Las formulaciones B a E también mostraron propiedades satisfactorias. La formulación F proporcionó un frágil toffee con buena disolución en la lengua.



EJEMPLO 2

Un aceite de semilla de colza blanqueada y neutralizado (500 g) con un valor de yodo de 105,2 y una composición de ácidos grasos mostrada en la tabla que se facilita a continuación fue selectivamente hidrogenado en un vaso de análisis de solidificación usando un catalizador de níquel azufrado (7,5 g) y caldeada la mezcla a 180° bajo dióxido de carbono con agitación a 1000 r.p.m. El hidrógeno fue absorbido a una velocidad de 150 litros/hora y se interrumpió la reacción después de 30 minutos cuando el valor de yodo del aceite filtrado y enfriado era de 74,5 y su grado de fusión aproximado de 34°: el aceite fue analizado.

El aceite solidificado (100 partes en grs-peso) fue disuelto en acetona seca (550 partes en co-volumen) a 40° y enfriada la mezcla a una velocidad de 1° por 5 minutos a 6° y mantenida a dicha temperatura durante una hora. A continuación fueron separados los cristales por decantación y lavados tres veces con acetona (200 partes en co-volumen) a 6°; después se eliminaron las trazas de acetona. El producto, que presentaba un punto de fusión aproximado de 35°, fue luego analizado.

	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>
Valor yodo	105,2	74,5	72,4
Ácidos			
Saturados			
C ₁₆	3,7	3,7	3,8
C ₁₈	1,0	2,2	3,0
C ₂₀	traza	0,7	traza
C ₂₂	traza	2,2	2,8
No saturados			
C ₁₈ monoeno		30,4	29,9



	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>
	C ₁₈ dieno	38,8	5,4
	C ₁₈ trieno		0
5	C ₂₀ monoeno	8,5	8,1
	C ₂₂ monoeno	47,8	47,0
	Total no saturado		
	C ₂₀ y C ₂₂	56,3	57,9
	Total saturado	4,7	9,6
10.	Indice <u>trans</u>	0	74

Las dilataciones medidas fueron las siguientes:

	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Aceite solidificado	1320	840	280	0	-
Aceite fraccionado	1680	1370	850	100	0

15

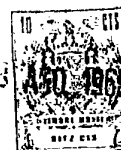
EJEMPLO 3

20

25

30

Un aceite de semilla de colza de Alemania oriental, no blanqueado, neutral, con un valor de ácido de 0,04, un valor de saponificación de 173,1 y un valor de yodo de 103,1, y composición de ácidos grasos mostrada en la tabla que se facilita a continuación, fue selectivamente hidrogenado según se describe en el Ejemplo 1 excepto que se usó 1 parte en peso del catalizador, y la hidrogenación fue interrumpida después de 2 horas, cuando el valor del yodo del aceite hidrogenado era de 73,6 y su punto de fusión aproximado de 35,3°. El aceite fue analizado y (100 partes en grs-peso) mezclado con acetona seca (900 partes en cc-volumen); se calentó la mezcla a 40°, a continuación se enfrió a 10° a la velocidad de 2° por minuto, se mantuvo a 10° durante 30 minutos, y se filtró y lavó la grasa cristalizada tres veces con acetona (100 partes cada vez) a 10°. Los cristales lavados (60 partes) fueron nuevamente disueltos en acetona (540 partes), se calentó la mezcla a 40° y se enfrió a razón



de 1° por minuto a 22,5°: después de 30 minutos a dicha temperatura fue filtrada y lavada tres veces la grasa cristalizada con acetona (60 partes) a 22,5°, y extraída la acetona del filtrado combinado obteniéndose un producto fraccionado (49 partes) de un punto de fusión aproximado de 35,5°, el cual fue analizado.

El contenido de ácido graso (% en peso del total de ácidos grasos) y otras características determinadas fueron como sigue:

	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>	
10	Valor yodo	103,1	73,6	71,4
	Ácidos			
	Saturados			
	C ₁₆	3,6	3,1	3,3
	C ₁₈	1,0	2,3	2,5
15	C ₂₀	traza	1,1	0,8
	C ₂₂	traza	1,9	1,8
	No saturados			
	C ₁₈ monoeno	13,0	32,7	31,2
	C ₁₈ dieno	14,9	2,1	4,0
20	C ₁₈ trieno	9,9	0	0
	C ₂₀ monoeno	10,0	9,3	7,2
	C ₂₂ monoeno	47,5	47,3	48,5
	Total polienu	25,8	2,1	4,0
	Total no saturado			
	C ₂₀ y C ₂₂	57,5	56,6	55,7
25	Total saturado	4,6	8,4	8,4
	Indice <u>trans</u>	0	58,7	66,1

Las dilataciones medidas fueron las siguientes:

	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀	
30	Aceite solidificado	1420	1140	700	145	15
	Aceite fraccionado	1780	1715	1290	260	0

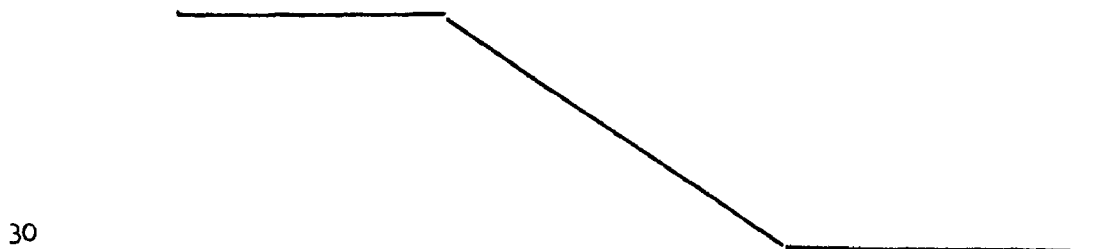


EJEMPLO 4

5 El material de partida a base de aceite de semilla de colza del Ejemplo 3 fue desordenadamente interesterificado mediante caldeo a 105° con 0,5% en peso de metóxido sódico en una atmósfera inerte durante 5 minutos, enfriado y lavado con agua hasta estar oxento de álcali. El análisis demostró que el aceite interesterificado resultante poseía la misma especificación que el material de partida.

10 El aceite interesterificado fue selectivamente hidrogenado según se describe en el Ejemplo 3 durante 4 horas, tras las cuales el aceite filtrado y enfriado tenía un valor de yodo de 74,9 y un punto de fusión aproximado de 35,1°. El aceite fue analizado y (100 partes en grs-peso) mezclado con acetona seca (900 partes en cc-volumen); se calentó la mezola a 40°, a continuación se enfrió a 15 10° a razón de 2° por minuto, se mantuvo a 10° durante 30 minutos, y se filtró y lavó tres veces la grasa cristalizada con acetona (100 partes cada vez) a 10°. Los cristales lavados (49 partes) fueron disueltos de nuevo en acetona (450 partes) a 40° y enfriada la solución a 23° a razón de 1° por minuto: después de 30 minutos a dicha 20 temperatura, se filtró la grasa cristalizada, se lavó tres veces con acetona (25 partes) a 23°, y se evaporó el filtrado combinado obteniéndose un producto fraccionado (32 partes) de un punto de fusión aproximado de 34,1°, el cual fue analizado.

25 El contenido de ácido graso (% en peso del total de ácidos grasos) y otras características determinadas fueron como sigue:





		Material de partida	Aceite solidificado	Aceite fraccionado
	Valor yodo	103,1	74,9	72,1
	Acidos			
5	Saturados			
	C ₁₆	3,6	3,2	3,9
	C ₁₈	1,0	2,1	2,0
	C ₂₀	traza	0,6	1,1
	C ₂₂	traza	1,2	1,0
10	No saturados			
	C ₁₈ monoeno	13,0	29,6	25,2
	C ₁₈ dieno	14,9	6,1	1,8
	C ₁₈ trieno	9,9	0	0
	C ₂₀ monoeno	10,0	8,2	9,5
15	C ₂₂ monoeno	47,5	49,0	55,5
	Total polieno	25,8	6,1	1,8
	Total no saturado			
	C ₂₀ y C ₂₂	4,6	57,2	65,0
	Total saturado	4,6	7,1	8,0
20	Indice <u>trans</u>	0	66,7	65,8

Las dilataciones medidas fueron las siguientes:

	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Aceite solidificado	1310	-	545	115	15
Aceite fraccionado	1775	1690	1285	65	20

25

EJEMPLO 5

30

Un aceite de crambe neutral de un valor de ácido de 0,50, un valor de saponificación de 169,4, un valor de yodo de 95,3, y la composición de ácidos grasos representada en la tabla que se facilita a continuación, fue selectivamente hidrogenado en las condiciones descritas en el Ejemplo 1 exoepto que la temperatura



fue de 180°. Se completó la hidrogenación en 7 horas y el aceite filtrado y enfriado tenía un valor de yodo de 74,6 y un punto de fusión aproximado de 33,0, y fue analizado. El aceite (100 partes en grs-peso) fue disuelto en acetona seca (900 partes en co-volumen) a 35° proporcionando una solución clara que fue enfriada a 10° a razón de 3° por minuto, mantenida a 10° durante 30 minutos y lavada tres veces con acetona (50 partes cada vez) a 10°. Los cristales lavados (63 partes) fueron disueltos de nuevo en acetona (560 partes) a 35° y enfriada la solución a 22,5° a razón de 1° por minuto: después de 30 minutos a dicha temperatura se filtró la grasa cristalizada, se lavó tres veces con acetona (30 partes cada vez) a 22,5° y se evaporó el filtrado combinado obteniéndose un producto fraccionado (57 partes) de un punto de fusión aproximado de 34,5°, que fue analizado.

El contenido de ácido graso (% en peso del total de ácidos grasos) y otras características determinadas fueron como sigue:

	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>
Valor yodo	95,3	74,6	72,4
Acidos			
Saturados			
C ₁₆	2,8	2,8	1,6
C ₁₈	0,8	1,3	1,6
C ₂₀	0,3	0,3	0,6
C ₂₂	0,5	2,4	2,9
No saturados			
C ₁₈ monoeno	15,9	32,6	31,8
C ₁₈ dieno	10,2	1,6	1,6
C ₁₈ trieno	7,8	0	0
C ₂₀ monoeno	4,8	3,3	2,3



	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>
C ₂₂ monoeno	56,8	55,5	57,7
Total polieno	18,0	1,6	1,6
5 Total no saturado			
C ₂₀ y C ₂₂	61,6	58,8	60,0
Total saturado	4,4	6,8	6,7
Indice <u>trans</u>	0	63	62,4

Las dilataciones medidas fueron las siguientes:

	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
10 Aceite solidificado	1345	-	460	70	5
Aceite fraccionado	1780	1665	1115	140	15

EJEMPLO 6

Un aceite neutro de semilla de mostaza de un valor de ácido de 0,16, un valor de saponificación de 177,8 y un valor de yodo de 115,5 fue selectivamente hidrogenado (6 horas) y sometido a un fraccionamiento de dos fases según se describe en el Ejemplo 3, excepto que la temperatura de hidrogenación fue de 180°, y en la primera fase del fraccionamiento se obtuvo una producción de 50 partes de cristales, la cual fue disuelta en acetona (450 partes) para la segunda fase, en la cual la temperatura de cristalización fue de 21,5°, obteniéndose un rendimiento de 40 partes de producto final.

El contenido de ácido graso (% en peso del total de ácidos grasos) y otras características determinadas fueron como sigue:

	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>
25 Valor yodo	115,5	76,8	71,5
Punto fusión aproximado	-	34,1	34,6
Acidos			
Saturados			
30 C ₁₆	4,1	3,9	3,4



	<u>Material de partida</u>	<u>Aceite solidificado</u>	<u>Aceite fraccionado</u>
	C ₁₈	1,4	3,4
	C ₂₀	traza	1,7
5	C ₂₂	traza	1,8
	No saturados		
	C ₁₈ monoeno	21,8	48,9
	C ₁₈ dieno	20,0	2,4
	C ₁₈ trieno	12,6	0
10	C ₂₀ monoeno	11,6	11,3
	C ₂₂ monoeno	27,9	27,9
	Total polieno	32,6	2,4
	Total no saturado		
	C ₂₀ y C ₂₂	39,5	39,2
15	Total saturado	5,5	9,4
	Indice <u>trans</u>	0	59,8
			65,5

Las dilataciones medidas fueron las siguientes:

	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Aceite solidificado	1270	-	400	50	0
20 Aceite fraccionado	1830	1720	1140	75	10

EJEMPLO 7

El material de partida a base de aceite de semilla de mostaza del Ejemplo 6 fue desordenadamente interesterificado mediante caldeo a 105° con 0,5% en peso de metóxido sódico en una atmósfera inerte durante 5 minutos, enfriado y lavado con agua hasta quedar exento de álcali. El análisis mostró que el aceite interesterificado

25 resultante poseía la misma especificación que el material de partida.

El aceite interesterificado fue selectivamente hidrogenado y sometido a un fraccionamiento de dos fases (5 horas) según se describe en el Ejemplo 3; en la primera fase de fraccionamiento se

30



obtuvo una producción de 45 partes de cristales, la cual fue disuelta en acetona (400 partes) para la segunda fase, en la cual la temperatura de cristalización era de 22°, obteniéndose un rendimiento de 30 partes de producto final.

5 Las características determinadas como antes fueron:

	Material de partida	Aceite solidificado	Aceite fraccionado
Valor yodo	115,5	72,6	70,1
Punto fusión aproximado	-	35,3	33,7
10 Acidos			
Saturados			
C ₁₆	4,1	3,5	5,1
C ₁₈	1,4	4,0	4,7
C ₂₀	traza	1,6	1,8
15 C ₂₂	traza	1,6	1,0
No saturados			
C ₁₈ monoeno	21,8	48,4	42,2
C ₁₈ dieno	20,0	3,0	2,4
C ₁₈ trieno	12,6	0	0
20 C ₂₀ monoeno	11,6	11,2	12,1
C ₂₂ monoeno	27,9	26,6	30,7
Total polieno	32,6	3,0	2,4
Total no saturado			
C ₂₀ y C ₂₂	39,5	37,8	42,8
25 Total saturado	5,5	10,7	12,6
Indice <u>trans</u>	0	59,6	61,9

Las dilataciones medidas fueron las siguientes:

	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
30 Aceite solidificado	1260	-	570	135	10
Aceite fraccionado	1785	1730	1285	245	15

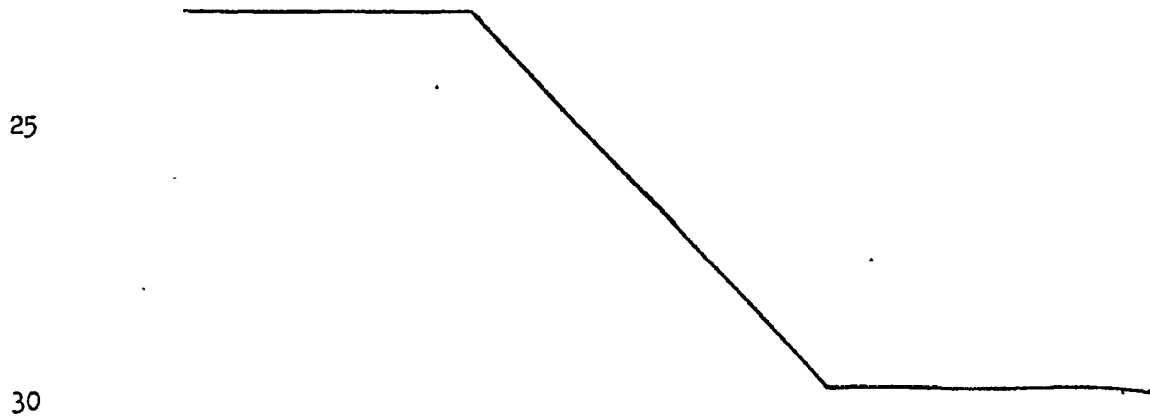


EJEMPLO 8

Un aceite de sardina neutro de un valor de ácido de 0,1, un valor de saponificación de 191,0 y un valor de yodo de 206,0, con un contenido de ácido graso saturado de 30,5% (en peso del total de ácidos grasos), aproximadamente 34% de ácido monoenoico y 35% aproximadamente de ácido polienoico, y aproximadamente 38% de ácidos C₂₀ y C₂₂ no saturados, fue sometido a una hidrogenación selectiva y fraccionamiento de dos fases similar a la descrita en el Ejemplo 3; la temperatura de hidrogenación fue de 180°, se usó 2,0% de catalizador, se interrumpió la hidrogenación después de 11 horas cuando el valor de yodo había descendido a 84,5 y el punto de fusión aproximado del aceite era de 32,3°. El contenido total de ácido graso saturado del aceite hidrogenado fue de 31% y solamente quedó una pequeña proporción de ácidos polienoicos, siendo el índice trans de 67,2. Se usaron temperaturas de fraccionamiento de 0° y 22° para la primera y segunda fases. Se obtuvo una producción de un 43% a partir de la primera fase, y un 33% de producción total en la segunda.

El punto de fusión aproximado del producto final fue de 34,0, su índice trans 58,4, y sus dilataciones como sigue:

	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
	1640	1495	945	190	0





REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar una grasa solidificada en el cual un aceite triglicérido de ácido graso contentivo de ácidos grasos monoetenoico y polietenoico, de los cuales los ácidos C_{20} y C_{22} no saturados proporcionan de 25 a 85% en peso del total de ácidos grasos en el aceite, es hidrogenado en condiciones selectivas para la solidificación de ácidos polietenoicos a ácidos monoetenoicos, caracterizado por el hecho de que la hidrogenación se lleva a cabo hasta que el valor de yodo del aceite se encuentra entre 70 y 85, siendo la caída del valor de yodo durante la hidrogenación al menos de 15, se eleva el índice trans del aceite a entre 50 y 80 mediante isomerización, y se aisla una manteca de estearina dura, con dilataciones de D_{20} al menos 1400 y D_{35} por debajo de 300, del aceite isomerizado solidificado por fraccionamiento.
- 10
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el aceite triglicérido usado contiene de 35 a 65% de ácidos grasos C_{20} y C_{22} no saturados.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el aceite triglicérido usado contiene de 25 a 60% de ácido erúico.
- 20
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el aceite triglicérido usado es un aceite de crucifera.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el aceite triglicérido usado es un aceite de semilla de colza.
- 25
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el aceite triglicérido usado es aceite de orambe.
- 30
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones



ciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el aceite es un aceite natural.

5 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el aceite es un aceite interesterificado.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el aceite triglicérido contiene menos de un 10% de ácidos grasos saturados.

10 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el valor de yodo del aceite triglicérido antes de la hidrogenación se halla comprendido entre 90 y 120.

15 11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el aumento en contenido de ácido graso saturado durante la hidrogenación es menor de un 6% en peso del total de ácidos grasos.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el valor de yodo del aceite solidificado sometido a fraccionamiento se halla comprendido en los límites de 72 a 77.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el aceite solidificado se fracciona por fraccionamiento disolvente.

25 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que se usa aceitona como disolvente en proporción de al menos 8 en volumen a 1 en peso del aceite solidificado.

30 15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el fraccionamiento es un fraccionamiento en dos fases para aislar una fracción media y la fracción superior extraída es menor de un 20% del aceite



solidificado.

5 16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que el fraccionamiento es un fraccionamiento de una fase en la cual solamente se extrae una fracción inferior.

10 17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el fraccionamiento es tal que produce una fracción grasa con una dilatación D_{20} de al menos 1600.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por el hecho de que el fraccionamiento es tal que produce una fracción grasa con una dilatación D_{20} de al menos 1700.

15 19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA GRASA SOLIDIFICADA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 de Agosto de 1.968

20

BERNARDO UNGRIA
P.P.

25

30