



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE H.24317 - SPAIN.

406757

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

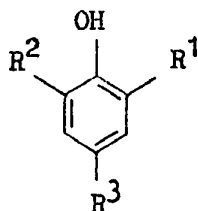
PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR GRASAS Y ACEITES

*Solicitante* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-  
dres S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con la estabilización  
de grasas y aceites.

La invención comprende una composición para esta-  
bilizar grasas y aceites, que comprende:

5. (i) un compuesto fenólico de fórmula:



5. en la que  $R^1$  es un grupo alquilo terciario con 4 a 18 átomos de carbono y preferiblemente con 4 a 8 átomos de carbono siendo más preferiblemente un grupo butilo terciario;  $R^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo terciario con 4 a 18 átomos de carbono y preferiblemente con 4 a 8 átomos de carbono, siendo más preferiblemente un grupo butilo terciario; y  $R^3$  es un grupo metilo, etilo, metoxi ó  $-CH_2OH$  y si  $R^3$  es  $-CH_2OH$  ó  $CH_3O-$  y  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquilo terciario,
10. un compuesto seleccionado entre los grupos (ii) ó (iii) y preferiblemente un compuesto de cada uno de los grupos (ii) y (iii) y, en el caso de otros compuestos del grupo (i) un compuesto de cada uno de los grupos (ii) y (iii), siendo el grupo (ii) un éster de ácido tio-di-alcanóico de fórmula:



- en la que p y q son enteros del orden de 1 a 6 y preferiblemente 2 ó 3, y  $R^4$  y  $R^5$  son grupos hidrocarburos alifáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono (siendo estos grupos adecuadamente grupos alquilo, y siendo ejemplos de tales diésteres los tio-dipropionatos de dilaurilo y diestearilo y el tiodipropionato de laurilestearilo) y siendo el grupo (iii) un ácido desactivador de metales, por ejemplo ácido cítrico, ácido tartárico, ácido etilendiamina-tetraacético, ácido orto-, meta- ó piro-fosfórico, ácido glucónico o ácido málico, o
20. sales de los mismos cuyos cationes sean de una toxicidad
- 25.



negligible y existan solamente en un estado de valencia, por ejemplo, litio, estroncio, sodio, potasio, magnesio o preferiblemente las sales de calcio.

5. La invención comprende también aceites y grasas comestibles estabilizadas con una cantidad estabilizante de una composición como anteriormente se ha indicado. Tales aceites y grasas pueden ser componentes de los alimentos más complejos, por ejemplo, patatas fritas, galletas y pasteles.

10. En las composiciones según la invención, es preferible que el componente (ii) y/o el componente (iii) estén presentes en proporciones comprendidas entre 10:1 y 1:10 partes en peso, basado en el peso del componente (i). El componente (i) está presente preferiblemente en las grasas y aceites en una concentración de 10 a 5.000 partes por millón en peso, preferiblemente en una concentración de 50 a 1.000 partes por millón en peso.

20. Los aceites y grasas comestibles que son estabilizados en la presente invención, incluyen grasas y aceites animales y vegetales, en especial aceites vegetales, por ejemplo, aceite de soja, aceite de colza y aceite de araquis.

#### EJEMPLO 1

25. 200 g alícuotos de aceite de soja refinado y desodorizado (que tenía el siguiente análisis inicial: contenido en ácido graso libre, 0,12 % en peso expresado como equivalente de ácido oléico; índice peróxido 7,4 meq. de oxígeno de peróxido/kg de aceite; índice de yodo, 136 g de I<sub>2</sub>/100 g de aceite), se mezclan con la cantidad apropiada de los compuestos indicados en la Tabla 1 y la solución resultante se divide en cuatro porciones iguales que fueron entonces almacenadas en botellas de cristal sueltamente tapadas, a 40°C.

30.



A intervalos, se extrajeron muestras representativas (aproximadamente 0,5 g) y se determinó su índice peróxido. A partir de estos resultados, se estimó el tiempo necesario para que el contenido en peróxido alcanzará un valor de 100 meq./kg.

5. Transcurridos 100 días desde el comienzo del experimento, se tomaron más muestras para determinar el contenido en ácido graso libre y el índice de yodo. En la Tabla 1, los valores mostrados constituyen los promedios de las determinaciones individuales para cada composición. Los índices peróxido
10. fueron determinados por yodimetría y el contenido en ácido graso por valoración.

15. Para los sistemas que contienen dos o más aditivos, la estabilidad en el almacenamiento se calculó añadiendo a la estabilidad al almacenamiento observada, conseguida con 200 ppm de 4-metoxi-2,6-di-terc-butilfenol solamente (aproximadamente 40 días), la diferencia entre la vida en almacenamiento observada del aceite no inhibido (22 días) y del aceite tratado con el otro u otros aditivos. Los sistemas triples
20. K y L pueden considerarse también como equivalentes respectivamente a los sistemas G y H con la adición de 200 ppm de tiodipropionato de dilaurilo (sistema D). Sobre esta base, la estabilidad calculada del sistema K es de 71 días y medio, la cual es una diferencia de los 47 días y medio de la estabilidad observada: para el sistema L la estabilidad calculada
25. correspondiente es de 68 días y medio lo cual representa una diferencia de 29 días.

30. Podrá observarse que, en todos los casos, el empleo de tiodipropionato de dilaurilo y/o un ácido desactivador de metales (ácido cítrico/maléico) en combinación con 4-metoxi-2,6-di-terc-butilfenol mejora enormemente la estabilidad en



el almacenamiento del aceite de soja. La confirmación de que esto constituye una inhibición exacta de la peroxidación y no es el resultado de la descomposición acelerada de los peróxidos a medida que éstos se forman, se demuestra por el hecho

5. de que el incremento en contenido en ácido graso libre y la disminución del índice de yodo son significativamente inferiores en los sistemas binarios (y especialmente en los sistemas ternarios).

T A B L A 1

Referencias de los sistemas	Concentración de aditivo - ppm en peso				Estabilidad al almacenamiento Tiempo (días) para alcanzar 100 meq/kg de oxígeno peróxido			Cambio después de 100 días	
	4-metoxi-2,6-di-terc-butil fenol	Tiodi propionato de dilaurilo	Acido cítrico	Acido maléico	Observada	Calculada	Diferencia	Incremento en % en peso de ácido graso libre como ácido oléico	Disminución del índice de yodo g.I <sub>2</sub> /100 g.
A	Nada	Nada	Nada	Nada	22	---	---	0,27	5
B	200	Nada	Nada	Nada	40	---	---	0,15	2
C	Nada	100	Nada	Nada	25½	---	---	0,22	4
D	Nada	200	Nada	Nada	28½	---	---	0,20	9
E	Nada	Nada	100	Nada	21	---	---	0,26	7
F	Nada	Nada	Nada	100	22	---	---	0,20	4
G	200	100	Nada	Nada	76	43½	32½	0,09	1
H	200	Nada	100	Nada	65	39	26	0,10	2
J	200	Nada	Nada	100	62	40	22	0,13	2
K	200	200	100	Nada	119	45½	73½	0,06	1
L	200	200	Nada	100	97½	46½	51	0,06	½



EJEMPLO 2

200 g alicuotos de aceite de colza refinado y desodorizado (que tenía el siguiente análisis inicial: contenido en ácido graso libre, 0,12 % en peso expresado como equivalente de ácido oléico; índice peróxido, 1,9 meq. de oxígeno peróxido por kilogramo de aceite; índice de yodo, 111 g de yodo por 100 g de aceite) se mezclan con la cantidad apropiada del compuesto o compuestos mostrados en la Tabla 2, y la solución resultante se divide en cuatro porciones iguales que fueron entonces almacenadas en botellas sueltamente tapadas, a 40°C. A intervalos, se extrajeron muestras representativas (aproximadamente 0,5 g) y se determinó su índice peróxido. A partir de estos resultados, fué estimado el tiempo necesario para que el contenido en peróxido alcanzara un valor de 20 meq. por kilogramo. En la Tabla 2, los valores mostrados constituyen las medias de las determinaciones individuales para cada composición. Los índices de peróxido fueron determinados por yodimetría.

La estabilidad en el almacenamiento, expresada como el tiempo en días necesario para obtener un contenido de 20 meq. por kilogramo de oxígeno peróxido, se indica también. La diferencia entre este valor y el de una muestra que no contenía aditivo se muestra en la diferencia de la columna patrón. En la diferencia calculada de la columna patrón, la estabilidad al almacenamiento, en días, se calcula suponiendo un efecto simplemente aditivo de los aditivos incluidos; es decir, se suma la diferencia en la estabilidad al almacenamiento conseguida por cada aditivo en ausencia de los otros aditivos (excepto en el caso del sistema 17). En la diferencia debida a la columna de sinergia, se registran las

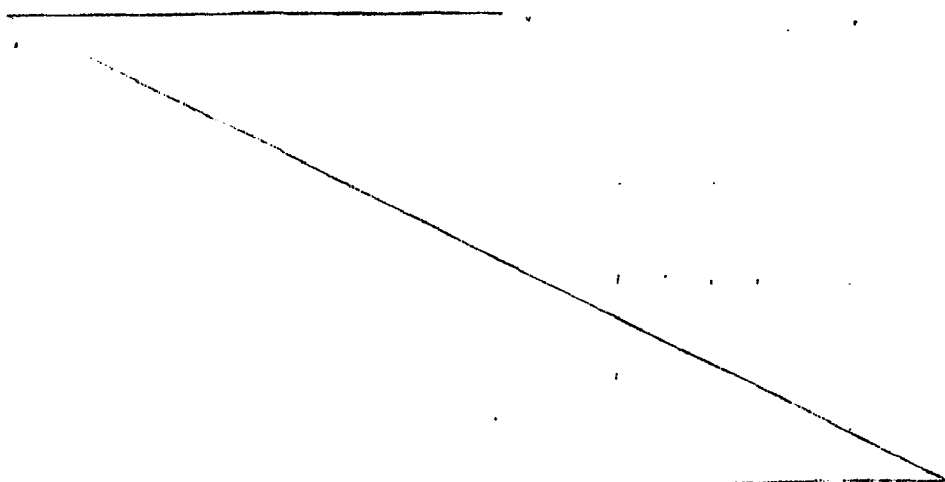


diferencias entre este valor calculado y el valor de la diferencia observada para dicha composición.

5. Para los sistemas que contienen 3 aditivos, son posibles otros cálculos de los valores de sinergia, comparando las diferencias del valor patrón observado para el sistema con los 3 aditivos con el conseguido con el sistema dual del compuesto fenólico y éster de ácido tiodialcanóico y el conseguido con el ácido desactivador de metales, o alternativamente con el conseguido con el sistema dual del compuesto fenólico
10. con el ácido desactivador de metales y el conseguido con el éster de ácido tiodialcanóico. En la composición 11, estos cálculos alternativos proporcionan valores de sinergia de 11,7 y 13,6 respectivamente, y en el caso de la composición 14 proporcionan en ambos casos valores de por lo menos 17,2.

15. En el caso del sistema 17, la diferencia calculada del patrón está basada en la suma de las diferencias observadas del patrón para los sistemas 16 y 5.

20. Podrá observarse que, en todos los casos, el empleo del éster de ácido tiodialcanóico y/o agente desactivante metálico, en combinación con el compuesto fenólico, mejora enormemente la estabilidad en el almacenamiento del aceite de colza.





T A B L A : 2

Referencia del sistema	Compuesto fenólico (200 ppm)	Tiodi-propi-nato de di-laurilo (DLTP) o de di-estearilo (DSTP) (200 ppm)	Acido des-activante de meta-les (100 ppm)	Estabi-lidad al al-macena-miento (obser-vada en días)	Dife-rencia del pa-trón (es de cir-siste-ma 1)	Diferen-cia calcula-da del patrón	Diferencia debida a sinergia
1	ninguno	ninguno	ninguno	34,2			
2	4-metil-2,6-di-terc.-butil-fenol	ninguno	ninguno	47,0	12,8		
3	4-metoxi-2,6-di-terc.-butil-fenol	ninguno	ninguno	41,2	7,0		
4	4-hidroxi-metil-2,6-di-terc.-butil-fenol	ninguno	ninguno	46,7	12,5		
5	ninguno	DLTP	ninguno	57,7	23,5		
6	ninguno	DSTP	ninguno	48,3	14,1		
7	ninguno	ninguno	Acido tar-tárico	29,5	- 4,7		
8	ninguno	ninguno	<sup>3</sup> EDTA	21,2	-13,0		
9	4-meto-xi-2,6-di-terc.-butil-fenol	DSTP	ninguno	61,8	27,6	21,1	+ 6,5
10	4-metoxi-2,6-di-terc.-butil-fenol	ninguno	Acido tar-tárico	41,1	6,9	2,3	+ 4,6
11	"	DSTP	Acido tar-tárico	68,8	34,6	16,4	+18,2
12	4-metil-2,6-di-terc.-butil-fenol	DSTP	ninguno	75,3	41,1	26,9	+14,2



T A B L A 2 (Continuación)

Referencia del sistema	Compuesto fenólico (200 ppm)	Tiodi-propiolato de dilaurilo (DLTP) o de distearilo (DSTP) (200 ppm)	Acido desactivante de metales (100 ppm)	Estabilidad al almacenamiento (observada en días)	Diferencia del patrón (es decir sistema 1)	Diferencia calculada del patrón	Diferencia debida a sinergia
13	4-metil-2,6-di-terc.-butil-fenol	DSTP	*EDTA	48,2	14,0	-0,2	+14,2
14	"	DSTP	*EDTA	80,0	45	13,9	32,1
15	4-hidroximetil-2,6-di-terc.-butil-fenol	DLTP	ninguno	77,3	43,1	36	+7,1
16	"	ninguno	Acido cítrico	47,1	12,9		
17	"	DLTP	Acido cítrico	80,8	46,8	36,4	10,4

\* Acido etilendiamina-tetraacético.

N O T A  
=====

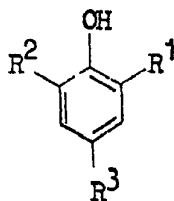
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 43439/71 de 17 de septiembre de 1971, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR GRASAS Y ACEITES; caracterizándose por lo siguien-



te:

1.- Procedimiento para estabilizar grasas y aceites, caracterizado porque comprende por lo menos dos de las etapas de:

5. (a) añadir a la grasa o aceite un compuesto fenólico de fórmula:



10. en la que  $R^1$  es un grupo alquilo terciario con 4 a 18 átomos de carbono;  $R^2$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo terciario con 4 a 18 átomos de carbono y  $R^3$  es un grupo metilo, etilo, metoxi o  $-CH_2OH$ ,
- (b) combinar, con el compuesto fenólico, un éster de ácido tiodialcanoico de fórmula  $R^4OOCCH_2CH_2SCCH_2COOR^5$  en donde p y q son enteros del orden de 1 a 6, y  $R^4$  y  $R^5$  son grupos hidrocarburo alifáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono,
15. (c) introducir al mismo tiempo, en la grasa o aceite, un ácido desactivante de metales, o una sal del mismo, de la cual los cationes son de una toxicidad negligible existiendo solamente en un estado de valencia,
20. combinándose la etapa (a) con la etapa (b) y/o etapa (c) en el caso en el cual  $R^3$ , en la fórmula del compuesto fenólico, es un grupo metoxi o  $-CH_2OH$  y  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquilo terciario, y combinándose la etapa (a) con la etapa (b) y etapa (c) en el caso de todos los otros compuestos fenólicos.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R^1$  y  $R^2$  tienen de 4 a 8 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque  $R^1$  y  $R^2$  son grupos butilo terciario.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-



caciones anteriores, caracterizado porque p y q son 2 ó 3.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son grupos alquilo que tienen de 12 a 18 átomos de carbono.

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido desactivante de metales es ácido cítrico, ácido tartárico, ácido etilendiamina-tetraacético o ácido maléico.

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto fenólico es 4-metoxi-2,6-di-terc-butilfenol y está presente dicho éster de ácido tiodialcanoico y dicho ácido desactivante de metales o sal del mismo.

15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el éster de ácido tiodialcanoico y/o ácido desactivante de metales o sal del mismo están presentes en proporciones comprendidas entre 10:1 y 1:10 partes en peso, basado en el peso del compuesto fenólico.

20. 9.- Procedimiento para estabilizar grasas y aceites, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid, - 1 ABR. 1975  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y ROBAY  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz  
*Jesús Suárez*