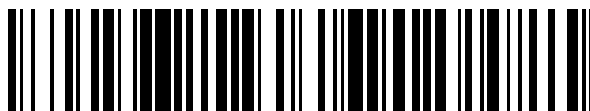


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 741**

51 Int. Cl.:

A61K 8/60

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05805675 .5**

96 Fecha de presentación: **29.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1811951**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÉSTERES PARCIALES DE HIDRATOS DE CARBONO.**

30 Prioridad:
10.11.2004 DE 102004054432

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2012

73 Titular/es:
**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**LE HEN FERRENBACH, Catherine;
BEUCHE, Marc y
ROUSSEL, Myriam**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 374 741 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de ésteres parciales de hidratos de carbono

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a un método mejorado para la producción de ésteres parciales de hidratos de carbono, mediante la transesterificación de glicosas con ésteres de ácidos grasos en presencia de emulsificantes y una mezcla especial de catalizador.

Estado de la técnica

10 Los ésteres de hidratos de carbono, que son definidos frecuentemente de manera simplista como "ésteres de azúcares" representan ésteres de mono u oligosacáridos, en otro sentido también de alcoholes de azúcar, con ácidos orgánicos o inorgánicos. Los ésteres de hidrato de carbono poseen distintivas propiedades de actividad superficial, razón por la cual se consideran hoy como una clase independiente de compuestos (denominada surfactantes de azúcar). Debido a su buena tolerancia dermatológica y toxicológica, los ésteres de hidratos de carbono sirven principalmente como emulsificantes para la producción de alimentos y cosméticos. Los poliésteres de sacarosa con 6 a 8 radicales de ácidos grasos son empleados como sustitutos alimenticios no utilizables por los organismos en la alimentación de personas con sobrepeso y deberían además ligar el colesterol LDL en el intestino. En el estado de la técnica se conoce una serie de métodos para la producción de ésteres de azúcares. Comúnmente las glicosas son sometidas a transesterificación en presencia de catalizadores alcalinos y, dado el caso, emulsificantes con metilésteres de ácidos grasos, la cual puede ser ejecutada tanto bajo adición de solventes como también libres de ellos, se prefiere entonces la variante libre de solvente, en particular cuando los ésteres de azúcar deberían ser empleados en la industria de los alimentos. Por ejemplo en la DE 4131505 se describe un método para la elaboración de ésteres de ácidos grasos con sacarosa los cuales son producidos en ausencia de solvente mediante transesterificación de sacarosa con alquilésteres de ácidos grasos en presencia de un catalizador básico de transesterificación, donde la sacarosa que no reaccionó es separada por filtración a una temperatura entre los puntos de fusión de la sacarosa empleada y el éster de sacarosa producido, y después se separan por destilación de la mezcla de reacción los alquilésteres de ácido graso que no reaccionaron. Es un objeto de la EP 254376 un método total libre de solvente para la producción de ésteres de ácido graso y polioliol, en el cual menos de la mitad de los grupos hidroxilos son esterificados, donde dado el caso en el intermedio tiene que añadirse un solvente, para formar aniones de polioliol catalíticamente activos. Los procesos libres de solvente para la producción de ésteres de ácidos grasos y polioliol altamente esterificados son también objetos de la WO 99/38875, de la EP 548272, de la EP 550526, de la EP 322971 y de la EP 349059. Un proceso libre de solvente para la producción de ésteres de ácidos grasos y azúcar en presencia de un catalizador básico es objeto de la EP 885898: aquí se hace reaccionar la sacarosa con alquilésteres de ácido graso a 120-160 °C bajo condiciones de presión de 25 a 100 mbar, se baja la temperatura entonces en otra etapa de la reacción a 90-130°C y el producto de reacción resultante es filtrado sin adición de un solvente. Este método suministra productos crudos viscosos marrón oscuro, que son blanqueados en una etapa siguiente. Un método para la producción de poliésteres de polioliol con calidad de color mejorada es objeto de la EP 349221: aquí se hacen reaccionar ésteres de alquil ácido graso C₁-C₃ con un contenido de carbonilo inferior a 200 ppm con un polioliol en presencia de un catalizador y simultáneamente se retira el alcohol formado en el equilibrio. A partir de la DE 19717968 se conoce un método para la producción de ésteres parciales de hidratos de carbono en el cual se lleva a cabo la transesterificación catalizada por álcalis en presencia de emulsificantes y se forma primero un sistema catalíticamente activo de carbonatos alcalinos con ésteres de alquilo pequeño con ácidos grasos y se hace reaccionar éste entonces con glicosas y ésteres parciales de hidrato de carbono como emulsificantes. Este método suministra así mismo productos crudos que tienen un color relativamente fuerte, los cuales exhiben también un contenido elevado de cenizas (métodos DGF "Asche C III 1097). La FR 9916213 describe mezclas a base de 10 a 90% en peso de ésteres de azúcares y 90 a 10% en peso de hidrocarburos que son utilizados en formulaciones cosméticas. Sin embargo, después de algún tiempo de almacenamiento las mezclas en forma de pastillas de estas mezclas exudan aceite.

35

40

45

Comúnmente el método libre de solvente suministra una mezcla compleja de reacción la cual contiene en gran escala producto de partida que no reaccionó, cuya separación es necesaria. Frecuentemente estos productos tienen colores muy oscuros. Se obtienen productos con colores claros según un método como se describe en la EP 349221. Esto supone sin embargo que se emplean alquilésteres de ácido graso previamente purificados, de modo que se requiere una etapa adicional de reacción.

50

Es un objeto de la presente invención poner a disposición un método alternativo, libre de solvente, económico, con buen rendimiento y tiempos de reacción tan cortos como fuera posible, el cual suministrara productos crudos mejorados coloreados con un contenido reducido en cenizas y que no supusiera la purificación previa de las materias de partida.

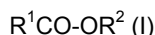
55

De modo sorprendente se estableció que puede alcanzarse un mejoramiento significativo del método cuando como mezcla catalizadora se emplea una mezcla de carbonato alcalino e hipofosfito de metal alcalino.

Descripción de la invención.

Es objeto de la invención un método libre de solvente para la producción de ésteres parciales de hidrato de carbono con un grado promedio de esterificación en el rango de 1 a 4, mediante esterificación catalizada por álcalis en presencia de una mezcla catalizadora de carbonato de metal alcalino e hipofosfito de metal alcalino, donde:

- a) Para la formación de un sistema catalíticamente activo se mezcla por lo menos un carbonato de metal alcalino (a1) y por lo menos un alquiléster de ácido graso (a2) de la fórmula (I).



En el cual R^1CO representa un radical acilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 6 a 30 átomos de carbono, y R^2 representa un radical alquilo ramificado o lineal con 1 a 5 átomos de carbono, y

- b) A la mezcla resultante de (a) se añaden con agitación constante (b1) glicosas con 5 a 12 átomos de carbono, (b2) ésteres parciales de carbohidratos como emulsificantes y (b3) hipofosfitos de metales alcalinos, de modo que resulta una dispersión y la mezcla resultante es retirada bajo agitación constante a temperaturas de hasta 100 °C, a una presión de hasta 50 mbar de agua y

- c) Se continua la reacción de esterificación a una presión de hasta 50 mbar y temperaturas de hasta 125 °C bajo agitación constante por el tiempo necesario para reducir el contenido de alquilésteres de ácido graso de la fórmula (I) a por lo menos 8% en peso, referido al peso total de la mezcla,

donde las etapas (a) a (c) son ejecutadas de modo opcional bajo atmósfera de gas protector, o ya en la etapa (a) se añade el hipofosfito de metal alcalino.

La combinación de catalizador de carbonato de metal alcalino e hipofosfito de metal alcalino suministra en el método acorde con la invención, productos con coloreado mejorado, en buen rendimiento y tiempos de reacción comparativamente más cortos, los cuales exhiben un contenido reducido de cenizas. Adicionalmente, se reduce la formación de subproductos, como jabones. Como gas protector se emplea preferiblemente nitrógeno. El empleo de gases protectores suministra productos coloreados aun más claros.

En la primera etapa (a) del método surge un cubrimiento de alquilésteres pequeños de ácidos grasos sobre el carbonato alcalino, con lo cual se activa el grupo acilo. En la segunda etapa se pone en contacto el catalizador activado con una mezcla de una glicosa, hipofosfito de metal alcalino y un éster parcial de carbohidrato, donde este último actúa como emulsificante. De acuerdo con la invención, también ya en la etapa (a) puede añadirse el hipofosfito de metal alcalino. En el sentido de la invención, esta forma de operar es considerada equivalente. Durante la reacción tiene lugar una transferencia de grupos acilo al emulsificante, el cual en las otras etapas de la reacción actúa en sí mismo como un agente de adición de grupo acilo y transfiere grupos acilo a la glicosa, la cual con ello por su parte es transformada en un éster parcial de hidrato de carbono. La reacción tiene lugar en ausencia de solventes, lo cual es una considerable ventaja tanto desde el punto de vista económico como también desde el punto de vista de una aplicación en el sector de los alimentos o de los cosméticos. En ello, otra ventaja inesperada del método consiste en que a pesar de la reducción del catalizador de metal alcalino, se alcanza una efectiva transformación en tiempos de reacción comparativamente cortos, con calidad mejorada en el color.

Catalizadores

De acuerdo con la invención, se emplean como catalizadores una combinación de carbonato(s) de metales alcalinos e hipofosfito(s) de metales alcalinos. Se emplean preferiblemente carbonatos de sodio y/o potasio así como hipofosfitos de sodio y/o potasio. De acuerdo con la invención se emplean de modo ventajoso 0,06-0,6 mol de carbonato de metal alcalino y 0,01-0,1 mol de hipofosfito de metal alcalino por mol de glicosa. De acuerdo con la invención, ha probado ser particularmente ventajoso el empleo de cantidades de 0,07-0,3 mol de carbonato de potasio y 0,01-0,05 mol de hipofosfito de sodio por mol de glicosa, en particular 0,08-0,2 mol de carbonato de potasio y 0,01-0,03 mol de hipofosfito de sodio por mol de glicosa y muy particularmente preferido 0,1- 0,15 mol de carbonato de potasio y 0,012-0,02 mol de hipofosfito de sodio por mol de glicosa.

Alquilésteres pequeños de ácidos grasos.

Son ejemplos típicos de agentes de adición de grupos acilo los ésteres de ácido caprónico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido elaeosteárico, ácido araquínico, ácido gadoleínico, ácido behénico y ácido erúcico así como sus mezclas técnicas con metanol, etanol, propanol, isopropilalcohol, n-butanol, i-butanol, tert.butanol, n-pentanol e isopentanol. Preferiblemente se emplean ésteres de la fórmula (I), en las cuales R^2 representa un radical metilo y/o etilo. En otra variante preferida se emplean alquilésteres de ácidos grasos (a2) con radicales acilo lineales, saturados con 12 a 30

átomos de carbono, preferiblemente con 16 a 24 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los metilésteres de ácidos grasos C_{16} - C_{24} , en particular metilésteres de ácidos grasos C_{16} - C_{20} donde bajo estos de acuerdo con la invención, aplican de modo particularmente preferido los ésteres lineales y no ramificados. De acuerdo con la invención es ventajoso el empleo de metilésteres de ácidos grasos C_{16} o metilésteres de ácidos grasos C_{18} o de cualquier mezcla de metilésteres de ácidos grasos C_{16}/C_{18} , por ejemplo con una fracción C_{16}/C_{18} de 50:50 o 30:70 o 70:30.

La relación molar de uso de alquiléster de ácido graso (a2): glicosa (b1) es preferiblemente de por lo menos 0,5, en particular 0,5-2,5 y particularmente preferido 0,6-2,0. A relaciones molares más pequeñas, los productos de reacción son de modo creciente coloreados y viscosos, lo cual puede atribuirse presumiblemente a una caramelización del azúcar. De acuerdo con la invención se prefiere particularmente una relación molar de 1,3-1,6, en particular 1,4-1,55 para reducir la caramelización del azúcar y obtener productos crudos de colores claros.

Producción del sistema de catalizador.

Para producir el sistema de catalizador, es decir para activar el alquiléster de ácido graso como agente de adición de grupo acilo, se mezclan el alquiléster de ácido graso y carbonato alcalino bajo agitación fuerte. Con esto, ha probado ser ventajoso de acuerdo con la invención producir el sistema catalíticamente activo a temperaturas en el rango de 50°C a 100 °C, preferiblemente 60 a 90 °C. En particular, en el caso de alquilésteres de ácidos grasos sólidos, la temperatura debería estar por encima del punto de fusión del éster, para hacer posible una dispersión lo mas homogénea posible. Con esto, presumiblemente tiene lugar una quimiosorción del éster sobre la superficie del carbonato. Para la producción de una dispersión en partículas finas se mantiene el sistema comúnmente en el rango de temperatura mencionado arriba por aproximadamente 15-60 minutos, preferiblemente 15-30 minutos y agitación constante. Para esto, en la gran escala industrial técnica de producción es adecuado por ejemplo el Sigmarührer® SIR de la compañía Stelzer con en total 5 impulsores en el eje de agitación.

Glicosas.

Bajo las glicosas se resumen los polihidroxialdehídos (aldosas) y las polihidroxicetonas (cetosas), también definidos como hidratos de carbono, así como compuestos de alto peso molecular que mediante hidrólisis pueden ser convertidos en tales sustancias. En el sentido de la invención pueden emplearse como glicosas tanto los polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas (monosacáridos) monoméricos o sus dímeros a decámeros (disacáridos, trisacáridos, oligosacáridos). Como monosacáridos (también denominados "azúcares sencillos") entran por ejemplo en consideración diosas, triosas, tetrasas, pentosas, hexosas, heptosas, etc. Son ejemplos típicos de aldopentosas las D-ribosa, D-xilosa y L-arabinosa. A las aldohexosas más importantes pertenecen D-glucosa, D-manosa y D-galactosa; en las cetohehexosas son de mencionar D-fructosa y sorbosa. Los 6-desoxiazúcares L-fucosa y L-ramnosa son así mismo hexosas ampliamente distribuidas y entran en consideración así mismo como sustancias de partida. Los oligosacáridos mas sencillos que son adecuados como sustancias de partida representan los disacáridos. Preferiblemente se emplean sacarosa (azúcar de caña, azúcar de remolacha), lactosa (azúcar de leche) y/o maltosa (azúcar de malta). En el sentido de la invención se prefiere el uso de mono y/o disacáridos; en particular se prefiere el empleo de sacarosa o glucosa.

Emulsificantes.

En el sentido de la invención, ha probado ser particularmente ventajoso emplear como emulsificantes ésteres parciales de hidratos de carbono, cuya unidad de hidrato de carbono es idéntica con la del producto objeto. De acuerdo con la invención es particularmente ventajoso emplear ésteres parciales de hidrato de carbono en los cuales tanto la unidad de hidrato de carbono como también el radical éster coinciden con la del producto objeto, los cuales por consiguiente se diferencian dado el caso solamente por el grado de esterificación. Se prefiere particularmente el uso de ésteres parciales de sacarosa con un grado promedio de esterificación en el rango de 2 a 6, en particular de 3 a 4. Son por ejemplo ésteres adecuados de azúcar Sisterna® SP 01, Sisterna® SP 30 y Sisterna® SP 50. De acuerdo con la invención se prefieren como emulsificantes los ésteres de azúcar con una pequeña fracción de monoéster, preferiblemente inferior a 30% en peso de fracción de monoéster y en particular inferior a 1% en peso de fracción de monoéster. De acuerdo con invención se prefiere particularmente emplear ésteres parciales de sacarosa con ácidos grasos C_{16}/C_{18} , los cuales exhiben una correspondiente sección pequeña de monoéster, puesto que estos reducen el tiempo de reacción y contribuyen a una rápida transformación. Los ésteres parciales de hidrato de carbono pueden ser empleados como polvo, en forma líquida pero también en forma de pellas. De este modo ha probado ser ventajoso emplear por ejemplo pellas de ésteres parciales de sacarosa con aquellos metilésteres de ácidos grasos los cuales son empleados también como reactantes.

Como coemulsificantes adicionales entran en consideración por ejemplo surfactantes no ionógenos de por lo menos uno de los siguientes grupos:

- (1) Productos de adición de 2 a 30 mol de óxido de etileno y/o 0 a 5 mol de óxido de propileno sobre alcoholes grasos lineales con 8 a 22 átomos de carbono, sobre ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono y sobre alquilfenoles con 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo.

- (2) Mono y diésteres de ácidos grasos $C_{12/18}$ de productos de adición de 1 a 30 mol de óxido de etileno sobre glicerina;
- (3) Mono y diésteres de glicerina y mono y diésteres de sorbitano de ácidos grasos saturados e insaturados con 6 a 22 átomos de carbono y sus productos de adición de óxido de etileno;
- (4) Mono y oligoglicosidos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono en el radical alquilo y sus análogos etoxilados;
- (5) Productos de adición de 15 a 60 mol de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- (6) Ésteres de polioliol y en particular de poliglicerina como por ejemplo poliricinoleato de poliglicerina o poli-12-hidroxiestearato de poliglicerina. Así mismo son adecuadas mezclas de compuestos de varias de estas clases de sustancias;
- (7) Productos de adición de 2 a 15 mol de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido;
- (8) Ésteres parciales a base de ácidos grasos $C_{6/22}$ lineales, ramificados, insaturados o bien saturados, ácido ricinoleico así como ácido-12-hidroxiesteárico y glicerina, poliglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo sorbitol) alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) así como poliglucósidos (por ejemplo celulosa);
- (9) Trialquilfosfatos así como mono di y/o tri-PEG-alquilfosfatos;
- (10) Alcoholes de cera de lana;
- (11) Copolímeros de polisiloxano-polialquilpoliéter o bien los correspondientes derivados;
- (12) Ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcoholes grasos según y/o ésteres mixtos de ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferiblemente glicerina así como
- (13) Polialquilenglicoles.

La relación molar de uso de ésteres parciales de hidratos de carbono (b2): glicosa (b1) es de preferiblemente 0,03-0,25, preferiblemente de 0,04-0,2 y particularmente preferido 0,09-0,12.

De acuerdo con la invención se prefiere un método en el cual la relación molar de (a1):(a2):(b1):(b2):(b3) varía en el rango de (0.06 - 0.6) : (0,6 - 2,0) : 1 : (0.04 - 0.2) : (0.01-0.1).

Conducción de la reacción.

La reacción es ejecutada de tal modo que se produce una emulsión/dispersión bajo fuerte agitación en la cual están presentes el sistema de catalizador, la glicosa y el éster de hidrato de carbono así como dado el caso otros emulsificantes. En el caso de mezclas de media a alta viscosidad, a escala industrial la agitación mecánica es ejecutada con un sistema de agitación de agitador por impulsor en combinación con desviador de corriente a un número de revoluciones de 50 a 400 revoluciones por minuto, preferiblemente 100-300 revoluciones por minuto.

Preferiblemente la presión en la etapa (b) y etapa (c) es como máximo de 25 mbar y de modo particularmente preferido como máximo 15 mbar, en particular como máximo 10 mbar. Mediante estas condiciones de presión se asegura que el agua es retirada del equilibrio de reacción de la manera más eficiente posible. En particular, el "secado previo" en la etapa (b) debería servir para eliminar el agua residual debida a las materias primas. La etapa (b) es ejecutada preferiblemente a temperaturas de 70-85 °C, en particular 75-80 °C y a una presión de 1 a 25 mbar, preferiblemente 1 a 15 mbar. La verdadera reacción de esterificación, etapa (c) es ejecutada preferiblemente a temperaturas de 100 °C - 125 °C, en particular 110 °C - 120°C, particularmente preferidos 115 °C - 120 °C y a una presión de 1 a 25 mbar, preferiblemente 1 a 15 mbar y particularmente preferido 1-10 mbar. La reacción de esterificación (c) es continuada hasta que el contenido de alquilésteres de ácido graso de la fórmula (I) es reducido a como mínimo 8% en peso referido al peso total de la mezcla, preferiblemente como mínimo 5% en peso referido al total de la mezcla. Los tiempos de reacción están comúnmente en el rango de 5 a 15 horas y pueden ser reducidos de manera considerable mediante agitación eficiente. Los productos así fabricados exhiben comúnmente la siguiente distribución: 5-20% en peso de monoésteres, 15-30% en peso de diésteres, 20-40% en peso de triésteres y 30-40% en peso de tetraésteres y una pequeña fracción de homólogos mayores. La fracción de glicosas en el producto crudo que no reaccionaron está comúnmente en 15% en peso como máximo, preferiblemente 10% en peso como máximo.

En otra forma preferida de operar se conduce una suave corriente de gas protector nitrógeno a través de la mezcla de reacción, sin abandonar sin embargo las condiciones de presión arriba indicadas. Esta forma del método conduce a productos con colores claros.

Elaboración de la mezcla cruda.

En una variante del método preferida de acuerdo con la invención, se disuelve el producto de reacción caliente en un emoliente adecuado para aplicaciones cosméticas y/o para alimentos y después de la separación de las glicosas que no reaccionaron se blanquea con peróxido de hidrógeno-preferiblemente bajo atmósfera de nitrógeno-dado el caso se trata con un ácido para ajustar un valor de pH entre 6 y 8 y después de modo opcional se filtra a través de un medio auxiliar de filtración. En ello, en el sentido de la invención, se entienden por emolientes los aceites corporales que son líquidos a 60 °C, preferiblemente a 40 °C y en particular a 20 °C y presión normal. El emoliente

tiene que poder disolver los ésteres parciales de hidrato de carbono producidos según el método acorde con la invención, bien sea a temperatura ambiente o dado el caso en calor. Son también adecuados como emolientes los aceites corporales que a temperatura ambiente son sólidos, pastosos o con textura de cera, pero en el estado fundido tienen un buen poder de disolución para los ésteres parciales de hidrato de carbono. Entre los adecuados de acuerdo con la invención están por ejemplo los hidrocarburos, aceites de éster, polioles, dialquileteres, dialquilocarbonatos como por ejemplo Cetiol® S, Sylko® 365 NF, Panalane® L 14 E, Cetiol® NPC, Cetiol® SN, Cetiol® PGL, Edenor® V, Cetiol® OE, Cetiol® CC. De acuerdo con la invención son preferiblemente adecuados los hidrocarburos y entre estos un poliisobuteno líquido a 20°C y presión normal, en particular un poliisobuteno endurecido, el cual es obtenible en el mercado bajo la denominación Panalane® L14 E (productor: Amoco; denominación INCI: poliisobuteno hidrogenado). Este último se distingue, aparte de una baja viscosidad, por muy buenas propiedades de disolución para los ésteres de sacarosa producidos de acuerdo con la invención, y ventajas sensoriales referidas a las formulaciones cosméticas finales. También son bien adecuados como solventes para los ésteres parciales de hidrato de carbono producidos de acuerdo con la invención, los aceites de éster líquidos, pastosos o con textura de cera de ácidos grasos C₆-C₂₂ y los alcoholes C₁-C₃ como por ejemplo Edenor® ME 16V.

La separación de las glicosas que no reaccionaron puede ocurrir por ejemplo mediante decantación, centrifugación o mediante filtración. De acuerdo con la invención se prefiere hacer la separación mediante filtración, preferiblemente con filtros que pueden ser calentados. Preferiblemente se hace la filtración a 60-80 °C.

Como filtros son adecuados por ejemplo los filtros a base de celulosa y tierra de sílice como Fibra Fix® AF6 de la Filtrix AG con una eficiencia de aproximadamente 2800-3600 l/m² por minuto (referidos al agua a 100 kPa), el cual es adecuado para una filtración bruta. Son por ejemplo agentes auxiliares de filtración adecuados Hyflo Super Cel® (Lehmann & Voss), Becolite® 5000 (Begerow Chemie), Arbocel® BC 200 y B600, Filtracel® AFC 1400 (J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co.), TriSyl® o TriSyl® 2 (Grace Davison), Bleicherden (por ejemplo Tonsil® de Süd-Chemie) y tierras de sílice, por ejemplo tierras diatomáceas como Seitz Ultra® (Pall Corporation).

Dependiendo del agente auxiliar de filtración se obtienen productos turbios a claros, viscosos, más o menos coloreados. Los productos tienen un color notoriamente más claro que en el caso del uso de solo carbonatos de metales alcalinos. Respecto a la calidad de color y eficiencia en la filtración se ha experimentado de acuerdo con la invención en particular con tierras de sílice. En particular es adecuado un producto que está en el mercado con el nombre Seitz Ultra®. Para la filtración se añade el agente auxiliar de filtración, se homogeniza la mezcla mediante agitación constante y después se separa por filtración. Después de la primera filtración se obtienen comúnmente productos cuyo contenido residual de azúcar es inferior a 10% en peso, en particular inferior a 5% en peso referido al total de la mezcla de producto. A esta primera etapa de filtración sigue una etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno la cual es ejecutada preferiblemente en atmósfera de nitrógeno. El producto de reacción es entonces secado bajo vacío para eliminar el agua residual. El valor de pH de la mezcla de producto debería estar entre 6 y 8 y dado el caso es ajustado mediante la adición de ácidos. Para esto pueden emplearse ácidos minerales o ácidos frutales comunes. De acuerdo con la invención es particularmente adecuado el empleo de ácido cítrico o ácido láctico. El ácido láctico es particularmente adecuado puesto que los productos neutralizados con él conducen a formulaciones cosméticas finales más estables.

La filtración es, dado el caso, repetida varias veces para reducir al mínimo el contenido residual de azúcar. Las otras filtraciones pueden ser ejecutadas con filtros con una permeabilidad de aproximadamente 240-300 l/m² por minuto (referido al agua a 100 kPa). De acuerdo con la invención es adecuado por ejemplo Fibra Fix® AF 41H de la Filtrix AG, un filtro a base de celulosa y aditivos inorgánicos. La reducción al mínimo del contenido residual de azúcar es ventajosa para obtener productos con buena calidad de color. Cuanto más alto es el contenido residual de azúcar, más oscuros son los productos y más tendencia tienen ellos en el curso del tiempo a tener coloraciones adicionales oscuras. Para reducir al mínimo el contenido de ácidos grasos y jabones libres en el producto final, todas las etapas de postratamiento para la elaboración de la mezcla cruda deberían ser ejecutadas en tiempos tan cortos como fuera posible.

En una variante preferida del método acorde con la invención, a la solución del éster parcial de hidrato de carbono se le añade un alcohol graso C₁₆-C₄₀, preferiblemente un alcohol graso C₁₈-C₃₀ y particularmente preferido C₂₀-C₂₄ o una mezcla cualquiera de estos alcoholes grasos, dado el caso se postblanquea con peróxido de hidrógeno y el producto es transformado en pellas, extruido, granulado, cristalizado, secado por atomización o transformado en tabletas. Comúnmente, la adición ocurre a la solución caliente a aproximadamente 70-85 °C. De acuerdo con la invención se prefiere añadir 1-10% en peso, preferiblemente 1-5% en peso de un alcohol graso C₁₆-C₄₀ o una mezcla cualquiera de estos alcoholes grasos, referido al total de la mezcla resultante. La adición de alcoholes grasos hace posible obtener cuerpos moldeados que no exudan aceite (por ejemplo hidrocarburos). Los cuerpos moldeados sin alcoholes grasos exudan a lo largo del tiempo aceite, es decir ellos "sudan" y de allí son poco estables al almacenamiento. De acuerdo con la invención, los alcoholes grasos C₂₀-C₂₄ han probado ser ventajosos.

De acuerdo con la invención es particularmente adecuada la adición de un alcohol graso C₂₂, behenilalcohol, el cual por ejemplo es mercadeado bajo la denominación Lafette® 22 de la Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, en particular en cantidades de 1-5% en peso, preferiblemente 1-3% en peso referido a la formulación final.

Aplicabilidad industrial

Los ésteres de hidrato de carbono obtenibles según el método acorde con la invención exhiben sobresalientes propiedades de actividad superficial y pueden servir por ejemplo como emulsificantes para la producción de alimentos (pan, productos de pastelería, helados, etc.), en los cuales pueden estar presentes en cantidades de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso y en particular 1 a 5% en peso. Los ésteres de hidratos de carbono acordes con la invención pueden ser empleados también como emulsificantes para la producción de compuestos de ácido poliacrílico o bien ácido polimetacrílico, los cuales pueden servir como superadsorbentes por ejemplo para pañales para bebe. Puesto que los emulsificantes permanecen en el producto, se vuelven importantes aquí no solo sus sobresalientes propiedades técnicas de aplicación sino también su particular tolerancia con la piel.

Ejemplo.

10 Ejemplo 1 (escala de laboratorio).

La síntesis fue ejecutada bajo una suave corriente de nitrógeno, la cual fue introducida a la mezcla de reacción.

En un reactor de vidrio de doble chaqueta de 2 kg con agitador de rápido giro, enfriador de reflujo y embudo de decantación se colocaron 636,7 g (2,2 mol) de metiléster de ácido graso de palma endurecido ((Edenor® ME AS 16 V)), y se calentó a 65 °C. A una velocidad de agitación de 1300 rpm se añadieron 26,7 g (0,19 mol) de carbonato de potasio, correspondientes a 4% en peso referido al metiléster. Se agitó la mezcla por 10 minutos. A la dispersión así obtenida se añadieron en porciones 134 g (0,16 mol) de diestearato de sacarosa (Sistema® SP 30C), se agitó por 10 minutos a 1500 rpm, después se añadieron 503 g (1,47 mol) de sacarosa (azúcar en polvo de Beguin Say), se agitó por 20 minutos a 2000 rpm, después se añadieron 2 g (0,023 mol) de hipofosfito de sodio, donde la velocidad de agitación se mantuvo en 2000 rpm. A continuación se calentó la emulsión/dispersión resultante a una presión de 1-5 mbar a 85 °C y se agitó por otros 30 minutos. Después se aumentó lentamente la temperatura a 125 °C y se agitó la mezcla de reacción a una presión de 7 mbar y una velocidad de agitación de 2000 rpm por otras 11 h. Resultó un éster de sacarosa con un contenido de 14% en peso de monoéster, 22% en peso de diéster, 30% en peso de triéster y 34% en peso de tetraéster y homólogos mayores-referido a la cantidad total de éster de hidrato de carbono. El contenido de éster no consumido en la mezcla de reacción era de aproximadamente 5% en peso, el contenido de sacarosa libre era de 4% en peso.

Elaboración:

Después de que la mezcla de reacción fue enfriada a aproximadamente 110 °C, se añadieron 244 g de Panalane L 14 E (Amoco) y la mezcla fue homogenizada bajo agitación por aproximadamente 15 minutos. La solución caliente fue filtrada sobre un filtro mediante empleo de sustancia auxiliar filtrante de Seitz Ultra® y fue blanqueada bajo atmósfera de nitrógeno por 1 h con 15 ml (0,29 mol) de una solución de peróxido de hidrógeno al 35% (en peso). Se ajustó el valor de pH mediante adición de 7,2 ml de una solución de ácido láctico al 80% (en peso) y la solución fue sometida a otra filtración con Seitz Ultra®. A 80 °C se añadió 2% en peso (referido a la mezcla total) de behenilalcohol, se homogenizó bajo agitación y el producto fue transformado en pellas.

Ejemplo 2 (escala industrial)

35 La reacción fue ejecutada de modo análogo al Ejemplo 1, mediante ajuste a la escala industrial (por ejemplo el correspondiente agitador).

Se mezclaron mutuamente 887 kg de metiléster de ácido graso de palma, 37 kg de mezcla catalizadora (carbonato de potasio e hipofosfito de sodio), 187 kg de diestearato de sacarosa y 700 kg de sacarosa. Resultó un éster de sacarosa con un contenido de 12,3% en peso de monoéster, 25,1% en peso de diéster, 33,1% en peso de triéster, 31,5% en peso de tetraéster y homólogos superiores-referido a la cantidad total de éster de hidrato de carbono. El contenido de éster no transformado en la mezcla de reacción estuvo en aproximadamente 6% en peso. La elaboración ocurrió de modo análogo al Ejemplo 1.

Elaboración:

45 El producto obtenido según el Ejemplo 2 fue elaborado con metiléster de ácido graso de palma endurecido (Edenor® ME AS 16 V) en lugar de Panalane L 14 E.

Después de haber enfriado la mezcla de reacción a aproximadamente 100 °C, se añadieron 320 kg de metiléster de ácido graso de palma (Edenor® ME AS 16 V; Cognis) y se homogenizó la mezcla mediante agitación por aproximadamente 45 minutos. Se filtro la solución caliente sobre un filtro empleando como agente auxiliar de filtración Seitz Ultra® y se blanqueo bajo atmósfera de nitrógeno por 45 minutos con 10 kg de una solución al 35% de peróxido de hidrógeno (en peso) a 85 °C. Se ajustó el valor de pH mediante adición de 9 kg de una solución al 80% de ácido láctico (en peso) y se sometió la solución a otra filtración con Seitz Ultra®.

Tabla 1: Influencia de la cantidad de catalizador de carbonato de potasio (comparación) sobre el rendimiento del metiléster de ácido graso

La reacción fue realizada de modo análogo al Ejemplo 1. Como metiléster de ácido graso (ME) se empleó un metiléster de ácido graso C₁₆/C₁₈ con una fracción de ácido graso C₁₆:C₁₈ de 50:50. Como éster parcial de hidrato de carbono (SE) se empleó Seitz Ultra®. El porcentaje en peso de catalizador (K₂CO₃) se refiere al contenido en la mezcla total. La información del rendimiento en porcentaje se refiere al porcentaje en peso de metiléster de ácido graso en la mezcla total de reacción.

Tiempo	K ₂ CO ₃ 5 % en peso V1	K ₂ CO ₃ 2.5 % en peso V2	K ₂ CO ₃ 1.5 % en peso V3
	Rendimiento %	Rendimiento %	Rendimiento %
3h	31,2	30,9	41,1
4h	27,5	27,3	
5h	22,0	28,9	31,4
6h	19,1		
7h	15,7	24,8	23,8
8h	10,7		
9h		10,2	19,5
10h		7,1	
11h			13,0
ME	475 g	487.5 g	640.2 g
SE	100 g	102.6 g	134.8 g
K ₂ CO ₃	50 g	25 g	19.5 g
Sacarosa	375 g	384.9 g	505.4 g

5

Tabla 2: Comparación entre mezcla de catalizador acorde con la invención (B1) y carbonatos de metal alcalino (B1) y carbonatos de metal alcalino (V4 y V5)

La reacción fue ejecutada de modo análogo al Ejemplo 1. Como metil éster de ácido graso (ME) se empleó un metiléster de ácido graso C₁₆/C₁₈ con una fracción de ácidos grasos C₁₆:C₁₈ de 50:50. Como ester parcial de hidrato de carbono (SE) se empleó Sistema® SP 30C. El porcentaje en peso de catalizador (K₂CO₃ en V4; K₂CO₃ y NaH₂PO₂ en B1 así como Na₂CO₃ en V5) se refiere al contenido en la composición total. La información del rendimiento en porcentaje se refiere al porcentaje en peso del metiléster de ácido graso en la mezcla total de reacción.

Tiempo	K ₂ CO ₃ 2.5 % en peso V4	2.5 % en peso K ₂ CO ₃ 0.2 % en peso NaH ₂ PO ₂ B1	1.92 % en peso -% Na ₂ CO ₃ V5
	Rendimiento %	Rendimiento %	Rendimiento %
3h	30,9	28,4	42,2
4h	27,3		
5h	28,9	19,7	38,1
6h			

ES 2 374 741 T3

7h	24,8	13,3	Ningún cambio adicional
8h			Ningún cambio adicional
9h	10,2		Ningún cambio adicional
10h	7,1	3,9	Ningún cambio adicional
ME	487.5	634.3	637.5
SE	102.6	133.4	134.2
K ₂ CO ₃	25	32.5	-
NaH ₂ PO ₂	-	2.6	-
Sacarosa	384.5	500.4	503.4
Na ₂ CO ₃	-	-	25

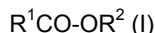
Tabla 3: Mezclas de catalizadores acordes con la invención y rendimiento porcentual del metiléster de ácido graso C_{16/18}

<p>La reacción fue ejecutada de modo análogo al ejemplo 1. Como metiléster de ácido graso (ME) se empleó un metiléster de ácido graso C₁₆/C₁₈ con una fracción de ácido graso de C₁₆/C₁₈ 50:50. Como éster parcial de hidrato de carbono (SE) se empleo Sistema® SP 30C. El porcentaje en peso de la mezcla de catalizador acorde con la invención se refiere al contenido en la composición total. La información del rendimiento en porcentaje se refiere al porcentaje en peso del metiléster de ácido graso en la mezcla total de reacción.</p>			
Tiempo	2.5 % en peso K ₂ CO ₃ 0.2% % en peso NaH ₂ PO ₂ B2	1.9 % en peso K ₂ CO ₃ 0.1% % en peso NaH ₂ PO ₂ B3	1.5 % en peso K ₂ CO ₃ 0.5% % en peso NaH ₂ PO ₂ B4
	Rendimiento %	Rendimiento %	Rendimiento %
3h	28,4		24,5
4h			
5h	19,7		21,5
6h			
7h	13,3	9,2	15,6
8h			
9h		4,8	
10h	3,9		6,3
11h		3,6	
ME	634.3	636.7	637
SE	133.4	134	134.2
K ₂ CO ₃	32.5	24.7	19.2
NaH ₂ PO ₂	2.6	2	6.5
Sacarosa	500.4	502.6	502.8

REIVINDICACIONES

1. Método libre de solvente para la producción de ésteres parciales de hidrato de carbono con un grado promedio de esterificación en el rango de 1 a 4 mediante esterificación catalizada por álcalis en presencia de una mezcla catalizadora de carbonato de metal alcalino e hipofosfito de metal alcalino, donde

- 5 a) Para la formación de un sistema catalíticamente activo se mezcla por lo menos un carbonato de metal alcalino (a1) y por lo menos un alquiléster de ácido graso (a2) de la fórmula (I).



10 En el cual R^1CO representa un radical acilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 6 a 30 átomos de carbono, y R^2 representa un radical alquilo ramificado o lineal con 1 a 5 átomos de carbono, y

- b) A la mezcla resultante de (a) se añaden con agitación constante (b1) glicosas con 5 a 12 átomos de carbono, (b2) ésteres parciales de carbohidratos como emulsificantes y (b3) hipofosfitos de metales alcalinos, de modo que resulta una dispersión y la mezcla resultante es retirada bajo agitación constante a temperaturas de hasta 100 °C, a una presión de hasta 50 mbar de agua y
- 15 c) Se continúa la reacción de esterificación a una presión de hasta 50 mbar y temperaturas de hasta 125 °C bajo agitación constante por el tiempo necesario hasta que se reduce el contenido de alquilésteres de ácido graso de la fórmula (I) a por lo menos 8% en peso, referido al total de la mezcla, donde las etapas (a) a (c) son ejecutadas de modo opcional bajo una atmósfera de gas protector, o ya en la etapa (a) se añade el hipofosfito de metal alcalino.
- 20

2. Método según la Reivindicación 1 **caracterizado porque** como carbonato de metal alcalino se emplean carbonatos de sodio y/o potasio.

3. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** como hipofosfito de metal alcalino se emplea hipofosfito de sodio y/o potasio.

25 4. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se emplean ésteres de la fórmula (I), en la cual R^2 representa un radical metilo y/o etilo.

5. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se produce el sistema catalíticamente activo según (a) a temperaturas de 50 a 100 °C.

30 6. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como glicosas se emplean mono y/o disacáridos.

7. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como emulsificantes se emplean ésteres parciales de hidratos de carbono, cuya unidad de hidrato de carbono es idéntica con la del producto objeto.

35 8. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como emulsificantes se emplean ésteres parciales de sacarosa con un grado promedio de esterificación en el rango de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 4.

9. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la esterificación es ejecutada según (c) a temperaturas en el rango de 100 a 125 °C y a una presión en el rango de 1 a 25 mbar.

40 10. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** como gas protector se emplea nitrógeno.

11. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** emplean 0,06-0,6 mol de carbonato de metal alcalino y 0,01-0,1 mol de hipofosfito de metal alcalino por mol de glicosa.

12. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la relación molar de alquiléster de ácido graso (a2) a glicosa (b1) es de por lo menos 0,5.

45 13. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la relación molar (a1) : (a2) : (b1) : (b2) : (b3) varía en el rango de (0,06 - 0,6) : (0,6 - 2,0) : 1 : (0,04 - 0,2) : (0,01 - 0,1).

50 14. Método según por lo menos una de las Reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el producto de reacción caliente es disuelto en emoliente adecuado para aplicaciones cosméticas y/o para alimentos y después de la separación de las glicosas que no reaccionaron, es blanqueado con peróxido de hidrógeno, preferiblemente bajo atmósfera de nitrógeno, dado el caso es tratado con un ácido para el ajuste de un valor de pH entre 6 y 8 y después de modo opcional es filtrado en un agente auxiliar de filtración.

15. Método según la Reivindicación 14 **caracterizado porque** el emoliente es un hidrocarburo, preferiblemente un poliisobuteno líquido a 20 °C.

5 16. Método según por lo que menos una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** se emplea alquiléster de ácido graso (a2) con radicales acilo lineales, ramificados con 12 a 30 átomos de carbono, preferiblemente con 16 a 24 átomos de C.

10 17. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 14 a 17, **caracterizado porque** a la solución del éster parcial de hidrato de carbono se añade un alcohol graso C₁₆-C₄₀, preferiblemente un alcohol graso C₁₈-C₃₀ y particularmente preferido un alcohol graso C₂₀ - C₂₄ o una mezcla cualquiera de esos alcoholes grasos, se postblanquea dado el caso con peróxido de hidrógeno y el producto es transformado en pellas, extruido, granulado, cristalizado, secado por atomización o transformado en tabletas.

18. Método según la reivindicación 17, **caracterizado porque** se añade 1 - 10 % en peso, preferiblemente 1 - 5 % en peso de un alcohol graso C₁₆-C₄₀ o una mezcla cualquiera de este alcohol graso, referido a la mezcla total resultante.