



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 189 049
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86100134.5

51 Int. Cl.⁴: **C 07 C 69/24, C 07 C 67/62,**
C 11 B 5/00

22 Anmeldetag: 07.01.86

30 Priorität: 14.01.85 DE 3500938

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

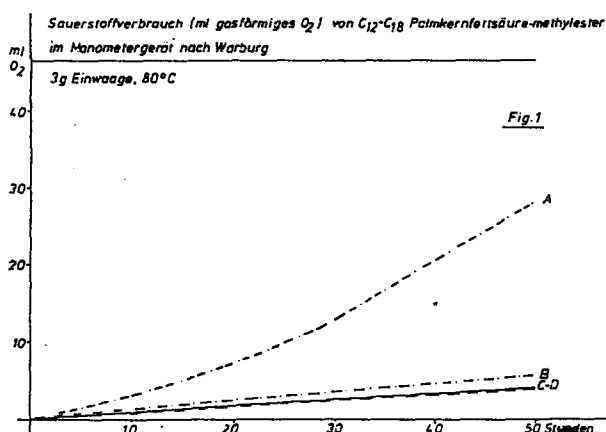
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.07.86**
Patentblatt 86/31

72 Erfinder: **Struve, Alfred, Dr., Am Eichelkamp 53,**
D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: **Schuh, Richard, Menzelstrasse 35,**
D-5657 Haan (DE)
Erfinder: **Baumann, Horst, Dr., Vogelwarte 17,**
D-5653 Leichlingen (DE)
Erfinder: **Schütt, Hartwig, Dr., Haydnstrasse 50,**
D-4000 Düsseldorf-Benrath (DE)
Erfinder: **Wallis, Harald, Einsteinstrasse 4,**
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR IT LI NL SE**

54 **Stabilisierung von Palmkernöl und Palmkernfettsäurealkylestern für deren Verarbeitung zu farbneutralen Reaktionsfolgeprodukten.**

57 Als Stabilisierungsmittel in Palmkernöl und Palmkernfettsäurealkylestern für deren Verarbeitung zu farbneutralen Reaktionsfolgeprodukten werden Di-3,5-tert.-butyl-4-hydroxy-toluol und/oder Tocopherole verwendet.



Patentanmeldung
D 7234 EP

"Stabilisierung von Palmkernöl und Palmkernfettsäure-alkylestern für deren Verarbeitung zu farbneutralen Reaktionsfolgeprodukten"

Kokosöl und Palmkernöl sind heute wichtige natürliche
5 Ausgangsmaterialien für die Herstellung fettchemischer
Folgeprodukte in großtechnischem Maßstab. Der chemischen
Aufbereitung dieses natürlichen Ausgangsmaterials geht
in aller Regel die Umwandlung des anfallenden Triglycerids
zu den entsprechenden Fettsäureestern mit niederen mono-
10 funktionellen Alkoholen, insbesondere zu den entsprechenden
Methylestern, vor aus. Hierbei kann der Methylester bzw. das
Fettsäuremethylestergemisch durch direkte Umesterung des
Triglycerids mit Methanol oder auf dem Umweg über die
Triglyceridspaltung zu Fettsäure und Glycerin und nach-
15 folgende Veresterung der Fettsäuren bzw. Fettsäurege-
mische zu den Alkylestern erhalten werden.

Beim Vergleich der Qualität - bestimmt insbesondere
am Lagerverhalten, an der Oxidationsstabilität und an
Stabilisierungsmöglichkeiten und insbesondere bezüglich
20 des Einflusses auf die Farbwerte nachfolgender Reaktions-
produkte aus diesen gelagerten Einsatzmaterialien - zeigt
sich, daß Kokosöl bzw. die aus Kokosöl gewonnenen Reakti-
onsfolgeprodukte sich sehr viel besser verhalten als Palm-
kernöl und seine Reaktionsfolgeprodukte. Kokosöl ist

wesentlich oxidationsstabiler als Palmkernöl. Entsprechendes gilt für die daraus hergestellten Methyl-ester bzw. Methylestergemische. Als Ursache hierfür können wohl nur teilweise die leicht erhöhten Jodzahlen
5 des Palmkernöls im Vergleich zu den Jodzahlen des Kokosöls herangezogen werden. Beide Fettrohstoffe enthalten natürliche Antioxidantien, im wesentlichen in Form von α -Tocotrienol. Kokosöl enthält mit mehr als 30 ppm deutlich mehr Antioxidans als Palmkernöl, vergleiche H.
10 Behringer et al. in Fette, Seifen, Anstrichmittel 78 (1976) S. 228-231.

Während Kokosöl und Kokosfettsäuremethylester bei Raumtemperatur normalerweise über Monate gegen Autoxidation
15 stabil sind, trifft dies für Palmkernöl und Palmkernfettsäuremethylester nicht zu. Die Anmelderin konnte nachweisen, daß Palmkernöl und Palmkernfettsäuremethylester wesentlich schneller Sauerstoff aufnehmen als Kokosöl und Kokosfettsäuremethylester. Entsprechende Untersuchungen zeigen schon bei Palmkernöl selber eine 10-
20 bis 25-fach stärkere Sauerstoffaufnahme als bei Kokosöl. Im verschärften Alterungstest, bei dem als Maß für das Oxidationsverhalten von natürlichen Fetten und Ölen und von Fett- und Ölderivaten deren Sauerstoffaufnahme in
25 einem Manometergerät nach Warburg gemessen wird, beträgt die Induktionszeit der Palmkernöle, nach der eine starke Sauerstoffaufnahme eintritt, bei 80 °C circa 10 bis 20 Stunden, während in vergleichenden Untersuchungen beim
Kokosöl nach Meßzeiten von 50 bzw. 90 Stunden noch keine
30 Sauerstoffaufnahme festzustellen ist.

Diese Qualitätsunterschiede zwischen Palmkernöl und seinen Derivaten einerseits sowie Kokosöl und dessen Derivaten andererseits führt dazu, daß die jeweiligen Ausgangsmaterialien und/oder deren Reaktionsfolgeprodukte
35 während der Lagerung, des Transportes und/oder der Aufarbeitung unterschiedlich geschädigt werden und dementsprechend mit erheblichen Qualitätsunterschieden anfallen.

...

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, die unerwünschte Instabilität des Palmkernöls bzw. der daraus gewonnenen Reaktionsfolgeprodukte zu beseitigen. Der an sich nahe-
5 liegende Gedanke, das Defizit des Palmkernöls an natürlichen Antioxidantien durch den Zusatz bekannter Antioxidationsmittel auszugleichen, führte jedoch zu der überraschenden Feststellung, daß mit dieser Konzeption
10 nicht ohne weiteres befriedigende Reaktionsfolgeprodukte erhalten werden können.

Wichtige Maßzahlen für die Brauchbarkeit eines Fettrohstoffes auf natürlicher Basis sind Farbzahlwerte, die an
15 Seifenlösung - gewonnen durch alkalische Verseifung der entsprechenden Fettsäuremethylester bzw. Fettsäuremethylestergemische - oder an Fettsäurediethanolamiden - gewonnen durch amidierende Spaltung der Fettsäuremethylester-Ausgangsmaterialien - gemessen werden. Diese
20 Farbzahlen sind entscheidungserhebliche Parameter für die Brauchbarkeit sowohl der ursprünglich eingesetzten Öle als auch der daraus hergestellten Methylester.

Aufgabenstellung der Erfindung im engeren Sinne ist dementsprechend die Stabilisierung von Palmkernöl und insbesondere von Alkylestern der Palmkernfettsäuren - insbesondere Palmkernfettsäuremethylester - gegen schädigende Einflüsse während der Lagerung unter Luftzutritt dergestalt, daß bei der nachfolgenden Umsetzung der gelagerten fettchemischen Ausgangsmaterialien Reaktionsprodukte
30 solcher Farbneutralität erhalten werden können, daß keine unerwünschten Farbverschlechterungen in Kauf genommen werden müssen. Der Begriff der "Farbneutralität" bedeutet hier und in der folgenden Erfindungsbeschreibung

eine Farbstabilität im Rahmen der einzelnen Reaktionsstufen, die der in der Praxis bekannten und akzeptierten Farbstabilität von Kokosöl normaler Qualität und seinen Folgeprodukten etwa entspricht. Die Erfindung will damit das Palmkernöl in praktischer Handhabung und Verarbeitung - vor allem aber die aus Palmkernöl erhältlichen Palmkernfettsäurealkylester - den entsprechenden Materialien auf Basis von Kokosöl vergleichbar gestalten.

Die zur Lösung dieser Aufgabenstellung durchgeführten Untersuchungen haben überraschenderweise gezeigt, daß die Auswahl zweier ganz bestimmter - an sich bekannter - Oxidationsstabilisatoren den angestrebten Erfolg sicherstellt. Die Verwendung anderer Oxidationsstabilisatoren, die aufgrund allgemein chemischen Wissens durchaus als gleichwertig anzusehen sind, führt nicht zu dem Ergebnis der zuvor definierten Farbneutralität in den Reaktionsfolgeprodukten aus insbesondere Palmkernfettsäuremethylester.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Di-3,5-tert.-butyl-4-hydroxytoluol und/oder Tocopherolen als Stabilisierungsmittel in Palmkernöl und Palmkernfettsäurealkylestern für deren Verarbeitung zu farbneutralen Reaktionsfolgeprodukten.

Di-3,5-tert.-butyl-4-hydroxytoluol - im folgenden als BHT bezeichnet - und Tocopherole können im Gemisch, insbesondere aber auch jedes für sich zum erfindungsgemäßen Zweck eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, daß schon durch Zusatz von sehr geringen Mengen BHT, aber auch

durch Zusatz von geringen Mengen Tocopherol Palmkern-
fettsäuremethylester bei Raumtemperatur längere Zeit
beispielsweise bis zu 2 Monaten derartig stabilisiert

- 5 werden kann, daß daraus hergestellte Alkanolamide oder
Seifen die erwünschten guten Farbwerte aufweisen. Nähere
Angaben zu den erwünschten Farbwerten sind im Beispiel-
teil enthalten.
- 10 Werden Tocopherole als Stabilisierungsmittel im Sinne
der Erfindung verwendet, so kommen hierfür insbesondere
 α -, β -, γ - und δ -Tocopherol sowie α -, β -, γ - und δ -
Tocotrienole in Betracht, vor allem deren Gemische, wie
sie als Begleitstoffe in pflanzlichen Ölen vorkommen.
- 15 Insbesondere kommen hier an γ -Tocopherol reiche Gemi-
sche aus Sojaöldämpferkondensat und das daraus durch er-
schöpfende Methylierung gewonnene α -Tocopherol - das im
übrigen auch synthetisch zugänglich ist - zum Einsatz.
- 20 Palmkernöle, die mit erheblichen Qualitätsunterschieden
anfallen oder während des Transportes oder der Lagerung
unterschiedlich geschädigt werden, lassen sich durch den
erfindungsgemäßen Zusatz geringer Mengen an BHT und/oder
Tocopherol zu normgerechten Ausgangsmaterialien stabili-
25 sieren. Wichtiger ist, daß entsprechende Stabilisie-
rungsergebnisse auch an den entsprechenden Palmkernfett-
säurealkylestern unterschiedlicher Provenienz erhalten
werden können. Dabei empfiehlt es sich, die erfindungs-
gemäß eingesetzten stabilisierenden Zusätze unmittelbar
30 nach der Herstellung dem Fettsäuremethylester bzw. Fett-
säuremethylestergemisch zuzusetzen - oder aber ein unzu-
reichendes Fettsäurealkylestergemisch zunächst durch be-
vorzugt mehrfache Destillation zu reinigen und das
Destillat unmittelbar zu stabilisieren.

- Werden anstelle der erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisatoren andere bekannte Antioxidantien verwendet, dann wird überraschenderweise die geforderte Farbneutralität in den Reaktionsfolgeprodukten der Palmkernfettsäuremethylester nicht erhalten. So zeigt beispielsweise die Mitverwendung von 2-tert.-Butylhydrochinon oder auch der Einsatz von butyliertem Hydroxyanisol sowie die Mitverwendung von Gallussäurepropylester den erfindungsgemäß angestrebten Stabilisierungseffekt nicht. Sowohl beim tert.-Butylhydrochinonderivat wie beim Propylgallat werden bei den Verseifungsprodukten und bei den Diethanolamiden hohe Farbzahlwerte erhalten. Der Einsatz des butylierten Hydroxyanisols führt bei höheren Zusatzmengen, beispielsweise bei Mengen über 500 ppm zunächst nur zu unerwünscht hohen Verseifungsfarbzahlen, nach längerer Lagerung werden dann aber auch unerwünscht hohe Diethanolamid-Farbzahlen erhalten.
- Die erfindungsgemäß mitverwendeten Stabilisatoren sind üblicherweise in Mengen unterhalb 500 ppm und insbesondere bereits in Mengen unterhalb 300 ppm - bezogen auf stabilisiertes Einsatzgut - wirksam. BHT kann bereits in Mengen von 10 bis 100 ppm und insbesondere im Bereich von etwa 20 bis 50 ppm durchaus befriedigende Ergebnisse im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung liefern. Über den von Natur aus vorhandenen Gehalt zugesetzte Tocopherole können ebenfalls bereits bei Zusatzmengen im Bereich unterhalb 100 ppm, insbesondere im Bereich von wenigstens 20 bis 100 ppm befriedigende Farbstabilisierung für nachfolgende Reaktionsprodukte liefern. Bei Lagerung in Metallbehältern, beispielsweise in Stahltanks kann es von Vorteil sein, dem zu stabilisierenden Gut Komplexbildner für Metallionen zuzusetzen, beispielsweise Citronensäure, Ascorbinsäure oder Ascorbinsäurefettalkoholester, insbesondere Ascorbinsäurepalmitat.

Die erfindungsgemäß zu stabilisierenden Palmkernfett-
säurealkylester werden nach bekannten Verfahren entweder
durch Fettspaltung des Palmkernöls und nachfolgende Ver-
5 esterung des erhaltenen Fettsäuregemisches mit dem ent-
sprechenden niederen Alkohol oder durch unmittelbare Um-
esterung des Palmkernöls mit dem entsprechenden Alkohol
erhalten. Die Alkoholkomponente der Palmkernfettsäure-
alkylester besteht vorzugsweise aus Methanol. In der Re-
10 gel ist es erwünscht, daß die für die chemische Weiter-
verarbeitung bestimmten Palmkernfettsäurealkylester als
Säurekomponente nur Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlen-
stoffatomen enthalten. Unter diesem Gesichtspunkt werden
bei der direkten Veresterung normalerweise die sogenann-
15 ten Vorlauffettsäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen
durch fraktionierte Destillation aus den Gemischen der
freien Fettsäuren abgetrennt. Werden die Palmkernfett-
säurealkylester durch Umesterung gewonnen, so werden die
nicht erwünschten Ester der C_6 - C_{12} -Fettsäuren nach der
20 Umesterung aus dem Estergemisch durch Destillation ent-
fernt. Im Prinzip läßt sich dieses Verfahren natürlich
auch auf solche Estergemische anwenden, die durch di-
rekte Veresterung - ohne vorausgehende Fraktionierung
der Fettsäuren - aus Palmkernfettsäuregemischen her-
25 gestellt wurden. Die Erfindung betrifft dementsprechend
in einer besonderen Ausführungsform Palmkernfettsäure-
Methylestergemische, insbesondere des C_{12-18} -Fettsäure-
bereichs, hergestellt durch Veresterung von Palmkern-
fettsäuren, insbesondere solchen mit 12 bis 18 Kohlen-
30 stoffatomen mit Methanol oder durch Umesterung von Palm-
kernöl mit Methanol und gewünschtenfalls Isolierung des
 C_{12-18} -Fettsäureesterschnittes, enthaltend zugesetztes
Di-3,5-tert.-butyl-4-hydroxytoluol und/oder zugesetztes
Tocopherol in Mengen unter 500 ppm, für die Herstellung
35 von farbneutralen Reaktionsfolgeprodukten.

B e i s p i e l e

5

In den nachfolgenden Beispielen werden folgende Kennzahlen als Maß für die Stabilität der Palmkernfettsäureester benutzt: Peroxidzahl (POZ), Carbonylzahl (COZ),
10 Verseifungs-Farbzahlen (VFZ) und Diethanolamid-Farbzahl (DEAFZ). Diese Kennzahlen wurden wie folgt ermittelt:

Peroxidzahl (POZ)

15 Die Bestimmung der POZ erfolgte gemäß dem Verfahren nach Wheeler - siehe DGF-Einheitmethoden C-VI 6a (84), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1950-1984) - . Dabei wird eine Probe des Esters in einem Gemisch aus Chloroform und Eisessig mit Kalium-
20 jodid in der Kälte umgesetzt und das vom vorhandenen Peroxid gebildete Jod mit Natriumthiosulfat unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator titrimetrisch bestimmt. Die Berechnung der POZ in mVal O₂/kg erfolgt nach der Formel

25

$$\text{POZ} = \frac{a \cdot N \cdot 1000}{E}$$

Hierbei bedeuten:

30

a = Verbrauch an Natriumthiosulfat-Maßlösung (ml)
N = Normalität der Natriumthiosulfat-Maßlösung
E = Gewicht der Probe (g)

35

Carbonylzahl (COZ)

- 5 Die Bestimmung der COZ erfolgte ebenfalls nach einer DGF-Einheitmethode Siehe loc. cit. C-V 18 (58). Dabei wird eine Probe des Esters mit einer 0,5 N wäßrig-alkoholischen Hydroxylaminchlorhydratlösung längere Zeit zum Rückflußkochen erhitzt. Danach wird in dem erkalteten Gemisch der freigesetzte Chlorwasserstoff mit 0,5 N alkoholischer Natriumhydroxidlösung unter Verwendung eines Pyridin-/Bromphenolblau-Indikators titriert. Die Berechnung der COZ erfolgt nach der Formel
- 10

15

$$\text{COZ} = \frac{a \cdot 14}{E}$$

a = Verbrauch an 0.5n Natriumhydroxidlösung (ml)

20

E = Gewicht der Probe (g)

Verseifungs-Farbzahlen (VFZ)

- 25 Zur Bestimmung der VFZ werden 10 g Fettsäureester mit 100 ml methanolischer 1 N Kaliumhydroxid-Lösung 1 Stunde zum Rückflußkochen erhitzt. An der abgekühlten Probe werden die VFZ mit Hilfe einer 5 1/4"-Küvette im Lovibond-Tintometer gemessen. Für Ester guter Qualität sollen die Werte Rot < 1,0 und Gelb < 5 eingehalten werden.
- 30

Diethanolamid-Farbzahlen (DEAFZ)

- 5 Zur Bestimmung der DEAFZ werden äquivalente Mengen Fettsäureester und Diethanolamin in Gegenwart von 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, Natriummethyllat bei 85°C im Verlauf von 5 Stunden miteinander zur Reaktion gebracht. Das freigesetzte Methanol wird dabei
- 10 laufend abdestilliert. An dem abgekühlten Reaktionsprodukt werden die DEAFZ mit Hilfe einer 5 1/4"-Küvette im Lovibond-Tintometer gemessen. Die Farbe des Diethanolamids ist bei Rot < 1,5 und Gelb < 15 (einer Farbzahl nach Gardner von < 3 entsprechend) als zufriedenstellend
- 15 zu bezeichnen).

Beispiele 1 und 2

- 20 In einem Autoklaven wurde Palmkernöl mit Wasser bei 220°C gespalten. Nach dem Auswaschen des Glycerins wurden aus dem erhaltenen Fettsäuregemisch die C₆₋₁₀-Fettsäuren weitgehend abdestilliert, so daß ein im wesentlichen aus C₁₂₋₁₈-Fettsäuren bestehendes Gemisch zurückblieb.

25

- Das erhaltene C₁₂₋₁₈-Palmkernfettsäuregemisch wurde in einem Autoklaven mit Methanol im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bei 220°C unter autogenem Druck im Verlauf von 2 Stunden umgesetzt. Aus dem resultierenden Gemisch wurde
- 30 Methanol und Reaktionswasser abdestilliert. Durch zweimal wiederholte Umsetzung mit Methanol im Überschuß und Destillation wurde ein C₁₂₋₁₈-Palmkernfettsäuremethylestergemisch erhalten, das folgende Kennzahlen hatte: Säurezahl 0,3; Verseifungszahl ca. 238; Jodzahl 18.

35

An dem frisch destillierten Ester wurden POZ, COZ, VFZ und DEAFZ bestimmt. Proben des Esters wurden mit 10 ppm
5 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol (BHT; Handelsprodukt) bzw. 50 ppm α -Tocopherol (DL; 99%ig; Handelsprodukt) als Stabilisator versetzt. Diese Proben und eine stabilisatorfreie Probe (jeweils ca. 500 ml) wurden in 500 ml-Weithalsflaschen mit gelockertem Schraubverschluß
10 bei ca. 20°C im Dunkeln 6 Wochen lang gelagert. Danach wurden die oben genannten Kennzahlen erneut bestimmt.

Im Falle des Beispiels 2 wurde nochmals ein nach der oben angegebenen Methode hergestellter C₁₂₋₁₈-Palmkern-
15 fettsäuremethylester mit 10 ppm BHT stabilisiert.

Die gefundenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I wiedergegeben.

20

25

30

35

T A B E L L E I

Bei- spiel	Stabilisator	Lager- zeit (Wochen)	POZ	COZ	VFZ		DEAFZ	
					gelb	rot	gelb	rot
1	-	0	1,6	0,1	1,4	0,3	6,5	0,9
	-	6	21,0	0,5	8,0	1,3	18,0	1,7
	10 ppm BHT	6	0,8	0,1	2,0	0,5	7,0	1,2
	50 ppm α -Tocopherol	6	2,2	0,1	2,0	0,4	8,0	1,3
2	-	0	0,75	0,1	0,6	0,1	4,0	0,9
	-	6	9,7	0,2	2,3	0,3	10,0	1,3
	10 ppm BHT	6	0,7	0,1	0,8	0,1	4,5	0,8

Beispiel 3

- 5 C₁₂₋₁₈-Palmkernfettsäuremethylester, der länger als 6 Wochen gelagert worden war und POZ 40 sowie COZ 0,6 zeigte, wurde zweimal destilliert, wobei insgesamt 3,7 Gewichtsprozent Rückstand anfielen. Das Destillat hatte die Kennzahlen: Säurezahl 0,3; Verseifungszahl 241;
10 Jodzahl 14.

An dem frisch destillierten Ester wurden POZ, COZ, VFZ und DEAFZ gemessen. Proben des Esters wurden mit 10 bzw. 50 ppm 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol (BHT; Handels-
15 produkt), 50 ppm α -Tocopherol (99%ig; Handelsprodukt) und 50 ppm Tocophenolgemisch aus Sojaöl (mit ca. 50 Gewichtsprozent γ -Tocopherol als Hauptbestandteil; Handelsprodukt) als erfindungsgemäß zu verwendende Substanzen und 50 ppm 2-tert.-Butylhydrochinon (TBHQ; Han-
20 delsprodukt) und 50 ppm 2-tert.-Butylhydroxyanisol BHA; Handelsprodukt) als Vergleichssubstanzen versetzt. Diese Proben und eine stabilisatorfreie Probe (jeweils ca. 500 ml) wurden in 500 ml-Weithalsflaschen mit gelockertem Schraubverschluß bei ca 20°C im Dunkeln 4 Wochen lang
25 gelagert. Danach wurden die oben genannten Kennzahlen erneut bestimmt. Die gefundenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II wiedergegeben.

30

35

T A B E L L E II

Stabilisator	Lager- zeit (Wochen)	POZ	COZ	VFZ		DEAFZ	
				gelb	rot	gelb	rot
-	-	3,0	0,3	6,0	1,2	9,0	1,7
-	4	43,0	0,8	18,0	3,0	18,0	4,4
10 ppm BHT	4	2,7	0,3	6,0	1,2	17,0	2,2
50 ppm BHT	4	2,3	0,2	6,0	1,2	17,0	2,2
50 ppm α -Tocopherol	4	2,0	0,3	7,0	1,3	13,0	2,2
50 ppm Tocopherol	4	1,6	0,3	4,5	1,0	13,0	2,5
aus Sojaöl							
50 ppm THBQ	4	1,9	0,2	8,0	2,2	27,0	9,0
50 ppm BHA	4	1,8	0,2	8,0	1,8	18,0	4,0

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß auch ein bereits durch Oxidation geschädigter Palmkernfettsäuremethylester nach erneuter Destillation mit Hilfe der erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen wirkungsvoll stabilisiert werden kann, so daß nach längerer Lagerung mit dem stabilisierten Ester wieder Folgeprodukte besserer Farbqualität erhalten werden können, als mit dem nicht stabilisierten Ester.

Beispiel 4

In einem Manometergerät nach Warburg (siehe Laboratoriumstechnik für Biochemiker, herausgegeben von B. Keil und Z. Sormova, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1965, S. 247-249) wurden Proben des in Beispiel 1 beschriebenen C_{12-18} -Palmkernfettsäuremethylesters mit und ohne Stabilisatorzusatz und, als Vergleichssubstanz, eine Probe eines C_{12-18} -Kokosfettsäuremethylesters (Säurezahl 0,3; Verseifungszahl 240; Jodzahl 11) dem verschärften Alterungstest unterworfen. Dabei wurden die Proben (je 3g Einwaage bei 80°C der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt und die Sauerstoffaufnahme laufend verfolgt. Im Einzelnen wurden folgende Proben untersucht:

- A) Palmkernfettsäuremethylester ohne Zusatz,
- B) Palmkernfettsäuremethylester + 10 ppm BHT,
- C) Palmkernfettsäuremethylester + 50 ppm BHT,
- D) Kokosfettsäuremethylester ohne Zusatz.

Die gefundenen Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß ein Zusatz von 50 ppm BHT ausreichte, um dem Palmkernfettsäuremethylester dieselbe Stabilität zu verleihen, die ein vergleichbarer Kokosfettsäuremethylester besitzt.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

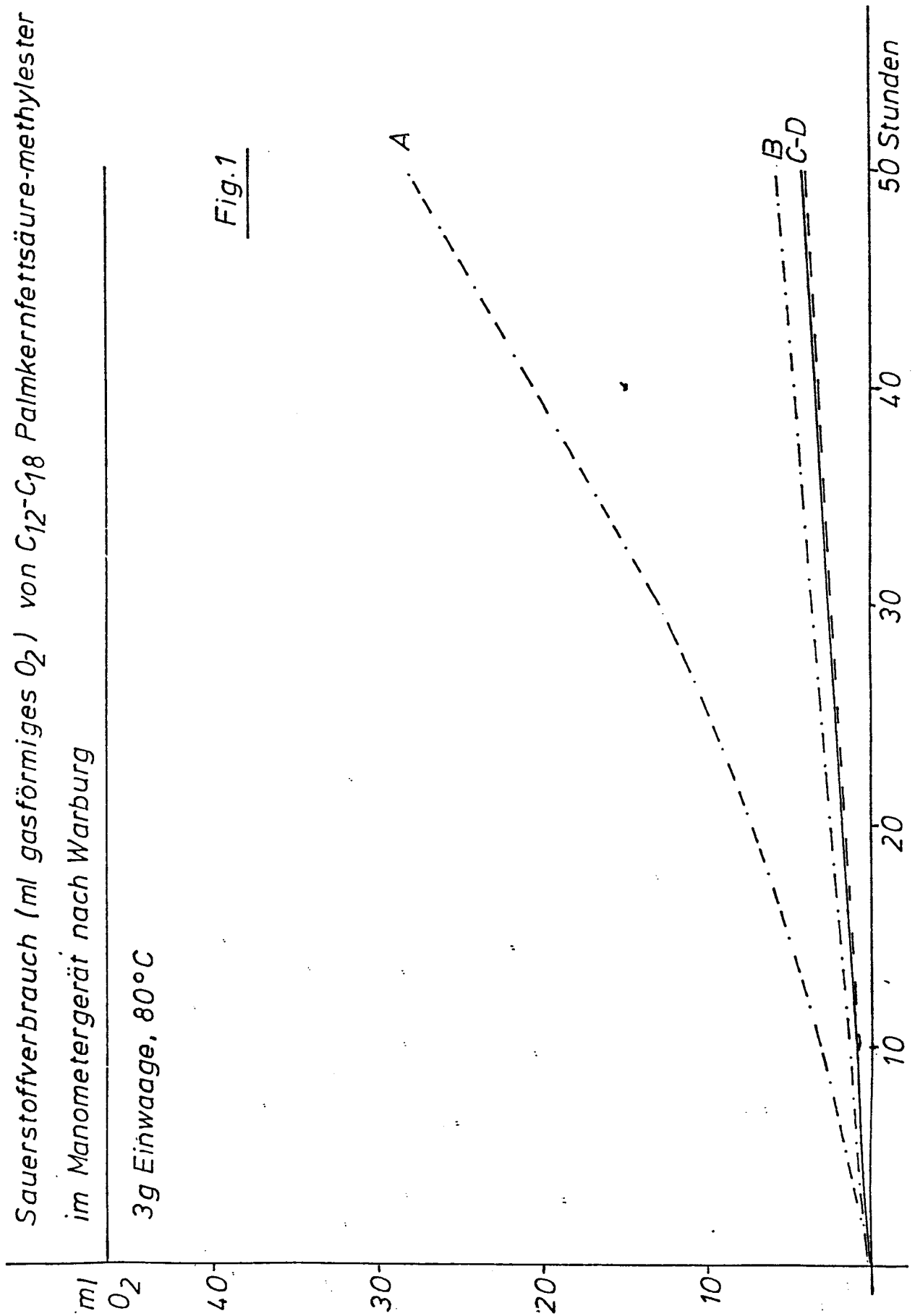
- 1) Verwendung von Di-3,5-tert.-butyl-4-hydroxy-toluol und/oder Tocopherolen als Stabilisierungsmittel in Palmkernöl und Palmkernfettsäurealkylestern für deren Verarbeitung zu farbneutralen Reaktionsfolgeprodukten.
- 2) Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsmittel Di-3,5-tert.-butyl-4-hydroxy-toluol und/oder Tocopherolen in Mengen unter 500 ppm, vorzugsweise in Mengen unter 300 ppm und insbesondere in Mengen im Bereiche von etwa 10 bis 100 ppm vorliegen.
- 3) Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als zu stabilisierendes Gut Palmkernfettsäurealkylester vorliegen, die durch Umesterung von Palmkernöl mit niederen Alkanolen, insbesondere mit Methanol erhalten worden sind.
- 4) Palmkernfettsäure-Methylestergemisch, insbesondere des C₁₂₋₁₈-Fettsäurebereichs, hergestellt durch Veresterung von Palmkernfettsäuren, insbesondere solchen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit Methanol oder durch Umesterung von Palmkernöl mit Methanol und gewünschtenfalls Isolierung des C₁₂₋₁₈-Fettsäureesterschnittes, enthaltend zugesetztes Di-3,5-ter.-butyl-4-hydroxytoluol und/oder zugesetztes Tocopherol in Mengen unter 500 ppm, für die Herstellung von farbneutralen Reaktionsfolgeprodukten.

Sauerstoffverbrauch (ml gasförmiges O_2) von C_{12} - C_{18} Palmkernfettsäure-methylester
im Manometergerät nach Warburg

3g Einwaage, $80^\circ C$

Fig. 1

1/1





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86100134.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D,X	FETTE, SEIFEN, ANSTRICHMITTEL, 78. Jahrgang, 1976, Industrie- verlag V. Hernhaussen KG, Hamburg H. BERINGER et al. "Fatty Acid- and Tocopherol- Pattern in Oil Seeds" Seiten 228-231 * Seite 230, Tabelle 2 *	1,2	C 07 C 69/24 C 07 C 67/62 C 11 B 5/00
X	ULLMANNS ENCYKLOPÄDIE DER TECH- NISCHEN CHEMIE, 4. Auflage, Band 8, 1974 VERLAG CHEMIE GMBH Weinheim/Bergstraße * Seiten 22,23,25,30 *	1,2	
X	ULLMANNS ENCYKLOPÄDIE DER TECH- NISCHEN CHEMIE, 4. Auflage, Band 11, 1976 VERLAG CHEMIE GMBH Weinheim/Bergstraße * Seite 461 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 C 67/00 C 07 C 69/00 C 11 B
P,X	GB - A - 2 145 079 (THE NISSHIN OIL MILLS LTD.) * Page 1, lines 1-69 *	1,3,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abchlußdatum der Recherche 10-04-1986	Prüfer HOFBAUER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			