



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7906916**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van glyceride esters.**

⑤1 Int.Cl³.: C07C69/003, C07C67/26.

⑦1 Aanvrager: Unilever N.V. te Rotterdam.

⑦4 Gem.: Dr. A.E. Léon c.s.
Postbus 137
3130 AC Vlaardingen.

②1 Aanvraag Nr. 7906916.

②2 Ingediend 17 september 1979.

③2 Voorrang vanaf 19 september 1978.

③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 37337/78 .

②3 -- .

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 21 maart 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Ref.: A 185 (L)

Unilever N.V. te Rotterdam

Werkwijze voor de bereiding van glyceride esters

Door Aanvraagster wordt als uitvinder genoemd:

Cornelis Martinus LOK, Prunuslaan 14, Rockanje.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van esters, in het bijzonder glyceriden, uitgaande van glycidol.

Volgens de Nederlandse octrooiaanvraag 7103013 kunnen hoge op-
5 brengsten aan diglyceriden worden verkregen door een vetzuurglycidol-
ester in aanwezigheid van een quaternair oniumzout met een vetzuur
te verhitten. Gevonden werd nu, dat goede opbrengsten aan glycidol-
esters en -vetzuren kunnen worden verkregen door glycidol met een
vetzuur-anhydride te laten reageren.

10

De onderhavige uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een
werkwijze ter bereiding van diglyceriden uitgaande van glycidol,
die daardoor gekenmerkt wordt dat men in een eerste stap glycidol
met een zuuranhydride onder zodanige omstandigheden tot een glycidol-
15 ester acyleert dat de oxiranring hierbij intact blijft, waarna
men, nadat een aanmerkelijke hoeveelheid van de glycidolester is
gevormd, de oxiranring acyleert waarbij diglyceriden worden gevormd.

De glycidolester kan van het uit vetzuur bestaande bijproduct van
20 het anhydride worden afgescheiden, waarbij de ester wordt terugge-
wonnen. De uitvinding heeft het bijzondere voordeel dat nog
verdere verestering kan plaatsvinden door omzetting van de zojuist
gevormde glycidolester met het vrije vetzuur dat uit het anhydride
als bijproduct is ontstaan, zonder dat voor het terugwinnen van de
25 glycidolester een tussenliggende zuiveringsstap behoeft te worden
uitgevoerd. Wanneer de bewerking op deze wijze wordt uitgevoerd,
zijn de twee acylgroepen van het verkregen diglycerideproduct aan
elkaar gelijk en dienen alleen nog de reactiecondities zó te worden
gewijzigd dat de verdere verestering voortgang kan vinden door het

7906916

openen van de oxiranring in aanwezigheid van de vrije vetzuren. Wanneer verlangd wordt dat de acylgroepen van het diglyceride verschillend zijn, dient in het reactiemedium ten minste een gedeelte van het uit vetzuur bestaande bijproduct door het andere
5 vetzuur te worden vervangen.

De voor de verdere verestering van de glycidolester noodzakelijke wijziging van de reactieomstandigheden houdt bijvoorbeeld het gebruik van een quaternair oniumzout in, waarbij een en ander bij
10 voorkeur op de wijze zoals beschreven in de eerdergenoemde octrooi-aanvraag geschiedt, wanneer een aanmerkelijke hoeveelheid van de glycidolester is gevormd en bijvoorkeur wanneer de vorming van de glycidolester volledig of nagenoeg volledig heeft plaatsgevonden.

15 Hoewel ook andere quaternaire oniumzouten, zoals quaternaire fosfoniumzouten, kunnen worden toegepast, verdienen quaternaire ammoniumzouten, bijvoorbeeld tetraethylammoniumacetaat, benzylcetyltrimethylammoniumchloride en cholinechloride, de voorkeur. Bij voorkeur bedraagt de concentratie van de katalysator van 0,005 tot
20 0,05 mol, bij voorkeur 0,02 tot 0,05 mol per mol glycidolester. Het is echter van essentieel belang dat wordt vermeden deze condities tijdens de eerste stap toe te passen, waardoor ervoor wordt gezorgd dat tijdens die stap de oxiranring grotendeels intact blijft. Het is van belang dat het glycidol gezuiverd wordt om ervoor te
25 zorgen dat het vrij is van verontreinigingen, die katalytisch zouden kunnen werken op het openen van de ring tijdens de eerste stap. Ook dient de keuze van de tijdens de eerste stap toe te passen temperatuur en reactietijd zodanig te zijn dat de oxiranring behouden blijft. Bij het gebruik van oplosmiddelen dient tijdens de
30 eerste stap een temperatuur van bij voorkeur niet meer dan 150°C, in het bijzonder van 80 tot 120°C, gedurende bij voorkeur niet meer dan 8 uur, in het bijzonder 2 tot 6 uur te worden toegepast. De voor een volledige reactie benodigde reactietijd tijdens de eerste stap varieert ook naar gelang van de concentratie van het oplosmiddel;
35 bij een gewichtsverhouding van oplosmiddel : anhydride van 5:1 bij gebruikmaking van petroleumether bij een temperatuur van 100°C tot 140°C is 5 uur geschikt, terwijl deze reactietijd kan variëren van 3 tot 7 uur. Bij een gewichtsverhouding van 2:1 is de reactie voltooid binnen ongeveer 2 uur, met dien verstande dat in beide gevallen

een overmaat aan glycidol aanwezig is die bij voorkeur varieert van 10 tot 15%, en gelegen is binnen het traject van 5 tot 50%.

- 5 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur een ten minste equimolaire verhouding van glycidol tot anhydride toegepast. Elke mol anhydride doet twee mol vrij vetzuur vrijkomen, en dit is - tenminste in theorie - voldoende om desgewenst de glycidolester vervolgens in diglyceride om te zetten, doch overigens verdient het de voorkeur met een geringe overmaat glycidol te werken, bijv.
- 10 een overmaat van 10 mol%, aangezien het uit diglyceride bestaande eindprodukt dan gemakkelijker kan worden gezuiverd en er eerder een volledig verloop van de reactie zal plaatsvinden. Men kan een overmaat van ten hoogste 50% toepassen, daarboven worden echter
- 15 aanmerkelijke hoeveelheden monoglyceriden met open-ring-structuur gevormd. Eén van beide stappen kan - bij voorkeur onder terugvloeing - in een inert oplosmiddel, in het bijzonder in een koolwaterstof, bijvoorbeeld tolueen of bij voorkeur een lichte petroleum met een kookpunt van 100⁰ tot 140⁰C, of een halogeenkoolwaterstof bijv. chloorbenzeen, worden uitgevoerd. Men kan echter de reactie en
- 20 in het bijzonder de tweede stap, die bij voorkeur zonder oplosmiddel wordt uitgevoerd, langzamer doen verlopen. Het gebruik van een oplosmiddel voor de eerste stap verdient de voorkeur, omdat dan iets minder verontreinigingen worden gevormd.
- 25 Wanneer het de bedoeling is in beide stappen een oplosmiddel te gebruiken, is het natuurlijk van praktische voordeel beide stappen van de werkwijze volgens de uitvinding in hetzelfde oplosmiddel uit te voeren. De gewichtsverhouding oplosmiddel:anhydride is daarbij bij voorkeur van 1:1 tot 20:1, in het bijzonder ongeveer 5:1.
- 30 Elk van de stappen kan, indien gewenst, onder een atmosfeer van inert gas worden uitgevoerd, bijvoorbeeld om onverzadigde zuren te vrijwaren tegen aantasting door oxidatie. In het algemeen verdient het de voorkeur de reactiecomponenten tijdens beide stappen te roeren.

35

De volgens de onderhavige uitvinding verkregen esters zijn bij voorkeur afgeleid van vetzuren met 2 tot 22 koolstofatomen, in het bijzonder vetzuren afkomstig van natuurlijke vetten en wel speciaal

vetzuren met 10 tot 22 koolstofatomen, met name de verzadigde en onverzadigde vetzuren met 16 en 18 koolstofatomen. Het belangrijke kenmerk van de bereiding van diglyceriden volgens de onderhavige uitvinding is, dat vrijwel geen verdere verestering tot triglyceriden plaatsvindt, met als resultaat dat zonder moeite hoge opbrengsten aan diglyceriden kunnen worden verkregen. Dit aspect van de uitvinding is van bijzonder belang voor de bereiding van symmetrisch tweevoudig verzadigde triglyceriden uitgaande van deze diglyceriden. Deze worden bijzonder gewaardeerd om hun smeltgedrag, dat met het smeltgedrag van vetzuren met 16 en 18 koolstofatomen overeenkomt en om andere eigenschappen, die met de eigenschappen van cacaoboter en andere dure tropische vetten die in chocolade worden toegepast overeenkomen. Diglyceriden van palmitine- en/of stearinezuur volgens de uitvinding kunnen worden bereid door deze eerst zodanig te isomeriseren dat een maximale opbrengst aan 1,3-isomeer wordt verkregen, door bijvoorbeeld de in het Nederlandse octrooischrift 151126 beschreven werkwijze toe te passen, en dit isomeer vervolgens op de resterende 2-plaats van de glyceride-structuur door oliezuur of acyleermiddel verder te veresteren. In dat geval wordt de in de tweede stap gebruikte oniumkatalysator bij voorkeur in het produkt achtergehouden om de isomerisatie te katalyseren.

De zuurresten van de acyleringsreactiecomponenten in de eerste en de tweede stap kunnen aan elkaar gelijk zijn, en in dat geval kan in de tweede stap de reactie voortgaan tussen de produkten van de eerste stap t.w. zuur en glycidolester. Een andere mogelijkheid is, bij de tweede stap een extra zuur toe te voegen, waarbij een mengsel van diglyceriden wordt verkregen; ook kan het zure produkt van de eerste stap worden verwijderd en een ander zuur worden toegevoegd, waarbij een diglyceride met twee verschillende acylgroepen wordt verkregen.

Voorbeeld I

0,5 mol oliezuuranhydride en 0,55 mol glycidol opgelost in een ongeveer gelijk gewicht aan petroleumfractie (kooktraject 100° - 140°C) werden gedurende 4 uur onder terugvloeiing verhit. Na te zijn afgekoeld werd het mengsel met een overeenkomstige gewichtshoeveelheid van het oplosmiddel verdund en verscheidene malen met een

5 mengsel van 3 volumedelen methanol per volumedeel water gewassen, waarbij voor elke wassing een hoeveelheid van ongeveer 20 vol.% van het petroleummengsel werd toegepast. De eerste drie wasvloeistoffen bevatten bovendien 0,5 mol per liter ammoniak om het tijdens de verestering van het glycidol vrijgekomen oliezuur te neutraliseren.

10 Het gewassen petroleummengsel werd boven magnesiumsulfaat gedroogd en het oplosmiddel verdampt, waarbij 170 gram ruw glycidololeaat achterbleef, wat overeenkwam met een opbrengst van 100%, dat, bepaald aan de hand van een dunne-laag-chromatografische analyse, een zuiverheid van meer dan 90% bleek te bezitten; de voornaamste onzuiverheden bestonden uit diglyceriden. Vervolgens werden 0,46 mol stearinezuur en 0,015 mol tetraethylammoniumbromide toegevoegd en werd het mengsel onder roeren gedurende 3 uur op 100°C in een
15 atmosfeer van een inert gas verhit. Vervolgens werd het aldus verkregen mengsel van diglyceride-isomeren in vaste toestand gedurende 5 dagen bij 38°-40°C verhit voor de omzetting van de 1,2-diglyceriden in het 1,3-isomeer. Dit werd daarna uit driemaal zijn gewicht aan aceton bij 0°C uitgekristalliseerd. De opbrengst
20 aan 1-oleoyl-3-stearoylglycerol bedroeg 60% uit een eerste opbrengst vóór herkristallisatie van 80 à 85%.

25 Het vrijgekomen oliezuur werd teruggewonnen door het mengsel van wasvloeistoffen met 6 mol zoutzuur aan te zuren en met lichte petroleum te extraheren. De petroleumextracten werden vervolgens met water gewassen en leverden, na te zijn gedroogd boven magnesiumsulfaat, 86% ruw oliezuur op.

Voorbeeld II

30 0,53 mol oliezuuranhydride en 0,58 mol glycidol werden in ongeveer tweemaal hun totaal volume lichte petroleum met een kookpunt van 80°-100°C opgelost en gedurende 7 uur onder terugvloeiing verhit. Het oplosmiddel werd daarna door verdamping en verhitting bij 90°C onder een druk van 0,2 mm Hg verwijderd. Aan het aldus verkregen
35 mengsel van glycidololeaat en oliezuur werd ongeveer 0,015 mol tetraethylammoniumbromide toegevoegd, waarna het mengsel gedurende 3 uur op 105°C werd verhit. Vervolgens werd het mengsel uit tien maal zijn gewicht aan aceton bij -30°C herkristalliseerd, waarbij

182,5 gram 1,3-dioleïne werd verkregen, overeenkomende met een opbrengst van 56%. De moederloog bevatte in hoofdzaak 1,2-dioleïne en daarnaast enig mono-oleïne en tri-oleïne. De moederloog werd verder bij 100°C verhit om een evenwicht te bereiken tussen de 1,2- en de 1,3-dioleïnen, 5 waarna door kristallisatie nog eens 30 gram van het 1,3-isomeer daaruit werd verkregen.

Voorbeeld III

0,1 mol palmitinezuuranhydride werd met 0,12 mol glycidol in ongeveer 10 2 mol tolueen gedurende 5 uur onder terugvloeiing verhit, waarna volgens de TLC-methode (dunne-laag-chromatografische methode) geen anhydride in het mengsel kon worden waargenomen. Het tolueen liet men verdampen en de laatste sporen van overmaat glycidol werden door verhitting tot 100°C onder een druk van 0,2 mm Hg verwijderd. Na 15 toevoeging van 0,003 mol tetraethylammoniumbromide werd het ruwe glycidolpalmitaat gedurende 4 uur bij 110°C onder roeren verhit.

Het mengsel van dipalmitaat-isomeren, dat eerst werd verkregen, werd zo lang afgekoeld tot het vast was geworden en in vaste toestand 20 gedurende 48 uur bij 65°C verhit voor de omzetting van het aanwezige 1,2-isomeer in 1,3-isomeer. Daarna werd het afgekoeld en uit vijfmaal zijn gewicht aan aceton bij kamertemperatuur, ongeveer 15°C, uitgekristalliseerd. De opbrengst aan 1,3-dipalmitaat, met een zuiverheid tussen 98 en 99%, bedroeg 90%.

25

Voorbeeld IV

0,45 mol stearinezuuranhydride en 0,5 mol glycidol werden tezamen gedurende 2½ uur bij 70°C verhit, na welke periode al het anhydride was omgezet. Aan het verkregen ruwe glycidolstearaat werd 0,015 mol 30 tetraethylammoniumbromide toegevoegd en het mengsel werd gedurende 2 uur bij 110°C verhit. Na zo lang te zijn afgekoeld dat het vast was geworden, werd het mengsel in vaste toestand geïsommeriseerd door het 2 dagen lang bij 65°C te verhitten; het aldus verkregen produkt werd uit een mengsel van 9 volumedelen aceton per volumedeel lichte 35 petroleum bij kamertemperatuur uitgekristalliseerd en leverde een opbrengst van 80% aan 1,3-distearaat-isomeer.

Voorbeeld V

0,5 mol palmitinezuuranhydride en 0,6 mol glycidol in 1,2 liter lichte petroleum met een kookpunt van 100^o-140^oC werden gedurende 5 uur onder terugvloeiing verhit. Na te zijn afgekoeld werd het mengsel verscheidene malen met een oplossing van 0,5 mol/liter ammoniak in 3 volumedelen methanol per liter water gewassen tot al het vrije vetzuur was verwijderd. Daarna werd het wassen herhaald met alleen een mengsel van 3 volumedelen methanol per volumedeel water. De petroleumoplossing werd boven magnesiumsulfaat gedroogd en het oplosmiddel werd verdampt. Het ruwe glycidolpalmitaat, dat geringe hoeveelheden dipalmitaat en tri-
10 palmitaat bevatte, werd d.m.v. moleculaire destillatie bij 160^oC (1 mm Hg druk) gezuiverd. Aan het destillaat werden 0,4 mol stearinezuur en 0,008 mol cholinechloride toegevoegd, waarna het mengsel gedurende 4 uren bij 120^oC werd verhit. Het diglyceride-
15 mengsel dat werd verkregen, werd in vaste toestand juist onder het smeltpunt van het mengsel gedurende 48 uren geïsomeriseerd en uit 5 maal zijn gewicht aan aceton bij 150^oC uitgekristalliseerd. De opbrengst aan zuiver 1-palmitoyl-3-stearoyl-glycerol bedroeg 72%.

20

Voorbeeld VI

Een mengsel van 0,5 mol palmitinezuuranhydride en 0,6 mol glycidol in 1,2 liter droog 1,4-dioxaan werd gedurende 11 uur onder terugvloeiing verhit. Daarna werd het oplosmiddel door verdamping en verhitting gedurende 1 uur bij 80^oC onder 1 mm Hg druk verwijderd. Aan het
25 mengsel van glycidolester en vetzuur werd ongeveer 0,015 mol tetra-ethylammoniumbromide toegevoegd, waarna verder gedurende 1,2 uur bij 120^oC werd verhit. Het mengsel van dipalmitaatisomeren werd afgekoeld en in vaste toestand door verhitting bij 65 C gedurende 48 uur
30 geïsomeriseerd. Dit mengsel werd daarna afgekoeld en uit zesmaal zijn gewicht aan een mengsel van lichte petroleum, tolueen en alcohol (verhouding 10:4:1) bij kamertemperatuur gekristalliseerd. De opbrengst aan zuiver 1,3-dipalmitaat bedroeg 84%.

35 Bij gebruik van isobutylmethylketon kon tijdens de eerste stap met een reactietijd van 7 uur worden volstaan en werd een opbrengst van 85% verkregen.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze ter bereiding van diglyceriden uitgaande van glycidol, met het kenmerk, dat men in een eerste stap glycidol met een zuur-anhydride onder zodanige omstandigheden tot een glycidolester acyleert dat de oxiranring hierbij intact blijft, waarna men, nadat een
5 aanmerkelijke hoeveelheid van de glycidolester is gevormd, de oxiranring acyleert waarbij diglyceriden worden gevormd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de molaire verhouding van glycidol tot anhydride, ten minste tijdens de eerste
10 stap, ten hoogste 1,5 bedraagt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de molaire verhouding van glycidol tot anhydride, ten minste tijdens de eerste
15 stap, ten hoogste 1,1 bedraagt.
4. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat de eerste stap in een oplosmiddel bij een temperatuur van niet meer dan 150°C wordt uitgevoerd.
- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat de eerste stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 80° tot 120°C.
6. Werkwijze volgens conclusie 4 of 5, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van oplosmiddel tot anhydride van 1:1 tot 20:1
25 bedraagt.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat de gewichtsverhouding 5:1 bedraagt.
- 30 8. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies 4-7, met het kenmerk dat als oplosmiddel een koolwaterstof wordt gebruikt.
9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk dat de koolwaterstof een petroleumfractie omvat.
35
10. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk dat de koolwaterstof een aromatische koolwaterstof omvat.

11. Werkwijze volgens conclusies 4-10, met het kenmerk dat de eerste stap gedurende ten hoogste 8 uren wordt uitgevoerd.
12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk dat de periode
5 waarin de reactie wordt uitgevoerd van 2 tot 6 uren bedraagt.
13. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de eerste stap in afwezigheid van een oplosmiddel bij een reactietemperatuur van ten hoogste 100°C wordt uitgevoerd.
- 10 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk dat de eerste stap bij een tussen 60° en 80°C gelegen temperatuur uitgevoerd wordt.
- 15 15. Werkwijze volgens conclusie 13 of 14, met het kenmerk dat de eerste stap gedurende ten hoogste 6 uren wordt uitgevoerd.
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de eerste stap gedurende 2 tot 4 uren wordt uitgevoerd.
- 20 17. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat de tweede stap in afwezigheid van een oplosmiddel wordt uitgevoerd.
18. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat de vetzuurrest van het acyleermiddel in beide stappen tenminste één
25 vetzuur met 10 tot 22 koolstofatomen omvat.
19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk dat het vetzuur uit een verzadigd of onverzadigd vetzuur met 16 of 18 koolstofatomen bestaat.
- 30 20. Werkwijze volgens conclusie 18 of 19, met het kenmerk dat het acyleermiddel in de tweede stap uit het vetzuurprodukt van de eerste stap bestaat.
- 35 21. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat het acyleermiddel in de tweede stap bestaat uit een vetzuur dat aan de glycidolester is toegevoegd.

7906916

22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk dat het vetzuur-
produkt van de eerste stap eerst wordt verwijderd.
23. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met
5 het kenmerk dat de tweede stap in aanwezigheid van een oniumkatalysator
wordt uitgevoerd.
24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk dat de
katalysator een tetraalkylammoniumhalogenide omvat.
- 10 25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk dat de
katalysator aanwezig is in een hoeveelheid van 0,005 tot 0,05 mol per
mol glycidol toegepast bij de bereiding van de glycidolester.
- 15 26. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met
het kenmerk dat het uit de tweede stap gewonnen diglyceride in vaste
toestand wordt verhit om het aanwezige 1,2-isomeer in het 1,3-isomeer
om te zetten.
- 20 27. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk dat een in
de tweede stap toegepaste oniumkatalysator in het diglyceride wordt
achtergehouden om de isomerisatie te katalyseren.
- 25 28. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat glycidol in
een ongeveer 10% molaire overmaat van een C_{16} - C_{18} vetzuuranhydride in
de eerste stap in een koolwaterstof als oplosmiddel bij een gewichts-
concentratie van de reactiecomponenten in het oplosmiddel variërende
van 20 tot 100%, bij een temperatuur van 80°C tot 140°C , gedurende
een periode van niet meer dan 8 uren wordt verhit en, nadat het oplos-
30 middel is verwijderd, nog eens gedurende 2 tot 4 uren in de tweede
stap bij 100°C tot 120°C in aanwezigheid van 0,02 tot 0,05 mol per mol
tetraalkylammoniumbromide wordt verhit, en de verkregen diglyceriden
vervolgens door verhitting in vaste toestand in het 1,3-isomeer
worden omgezet.

7906916