

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144883 B

- (21) Ansøgning nr. 5324/75 (51) Int.Cl.³ C 07 C 69/704
(22) Indleveringsdag 26. nov. 1975 C 07 C 67/08
(24) Løbedag 26. nov. 1975
(41) Alm. tilgængelig 28. maj 1976
(44) Fremlagt 28. jun. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 27. nov. 1974, 2455989, DE

(71) Ansøger TH. GOLDSCHMIDT AG, 43 Essen, DE.

(72) Opfinder Volkbert Bade, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling
af citronsyreestere af partielle
fedtsyreglycerider.

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af citronsyreestere af fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerider ved omsætning af citronsyre med fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerider ved forhøjet temperatur.

De hidtil kendte estere af citronsyre med partielle fedtsyreglycerider anvendes overvejende inden for levnedsmiddelindustrien.

De tjener til stabilisering af fedtemulsioner og virker som synergister for antioxidanter i fedtprodukter.

De førnævnte citronsyreestere fremstilles ifølge DE fremlæggeskrift nr. 1 278 423 ved direkte omsætning af de partielle

144883 B

fedtsyreglycerider med citronsyre. Fremgangsmåden har betydelige ulemper og er kun begrænset anvendelig. Således er det f.eks. kun muligt maksimalt at omsætte 1 mol citronsyre med 1 mol fedtsyremonoglycerid. Forhøjer man den molære andel af citronsyre, unddrages denne i vid udstrækning omsætningen og udfældes fra reaktionsproduktet. Forsøger man at gennemtvinge reaktionen ved temperaturforhøjelse, nedbrydes citronsyren på ukontrollerbar måde. Herved synker omsætningsproduktets hydrophili. På grund af de dannede biprodukter er produkterne af fremgangsmåden ikke længere fysiologisk acceptable.

Det er endvidere kendt først at omdanne citronsyren til et indresyreanhydrid med eddikesyresyreanhydrid under samtidig dannelselse af citronsyre med acetyleret hydroxygruppe, og at forestre dette indre anhydrid med de partielle fedtsyreestere. Man opnår imidlertid herved ikke de rene citronsyreestere af de partielle monoglycerider, men også produkter, hvori citronsyrens hydroxygruppe er acetyleret. Ved lagring og ved anvendelsen af disse omsætningsprodukter fraspaltes eddikesyre, som forringer lugten og smagen af de levnedsmidler, hvori disse omsætningsprodukter er tilsat.

Formålet for den foreliggende opfindelse er at udvikle en fremgangsmåde, som gør det muligt at fremstille citronsyreestere af fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerider under videst mulig undgåelse af biprodukter og derudover at forhøje mængden af ved esterdannelse bundet citronsyre, beregnet på de partielle fedtsyreglycerider, og herved at opnå produkter, hvis hydrophili er væsentligt forøget, og hvis hydrolysefølsomhed samtidigt er nedsat. Reaktionsprodukterne må herved være fri for biprodukter og derigennem være fysiologisk acceptable.

Det har nu overraskende vist sig, at dette formål kan opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at reaktionsblandingen af citronsyre og fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerid tilsættes sådanne mængder eddikesyre, at der opstår en klar opløsning, som opretholdes under reaktionen.

Da under reaktionen de dannede omsætningsprodukter på deres side udgør opløsningsmidler for reaktionspartnerne, er det muligt under reaktionens forløb lidt efter lidt at fjerne eddikesyre fra syste-

met. Fjernelsen af eddikesyre fra systemet må imidlertid kun foregå i det omfang, at der ikke udfældes uopløselige produkter. Ved fjernelsen af eddikesyren fra reaktionsblandingen under reaktionens forløb er det muligt langsomt at hæve reaktionstemperaturen.

Det ved forestringen dannede vand fjernes hensigtsmæssigt fra systemet ved destillation. Dette kan især ske ved, at man afdestillerer reaktionsvandet sammen med eddikesyren fra reaktionsblandingen, hvorved de førnævnte betingelser for fjernelsen af eddikesyren må overholdes.

Reaktionen gennemføres inden for et temperaturområde på fra omkring 100 til omkring 140°C, hvorved reaktionstemperaturen først i det væsentlige bestemmes af eddikesyrens kogetemperatur. Under forløbet af den fremadskridende reaktion og forringelsen af den som opløsningsmiddel tjenende eddikesyre kan reaktionstemperaturen forhøjes. Det angivne temperaturområde på 100-140°C fås af, at reaktionshastigheden ved under 100°C falder under det økonomisk forsvarlige, medens der ved over 140°C kan finde bireaktioner eller nedbrydningsreaktioner af citronsyren sted, således at reaktionstemperaturen med henblik på dannelsen af et rent produkt ikke bør overskride 140°C.

Forholdet mellem citronsyre og partielle fedtsyreglycerider i reaktionsblandingen skal fortrinsvis vælges således, at der for hver hydroxygruppe i de partielle glycerider anvendes 0,16-1,0 mol citronsyre. Herved opnås citronsyreestere, hvis HLB-værdi vokser med stigende mængde af forestring bundet citronsyre. Ved HLB-værdien forstås balancen mellem esterens hydrofile og hydrofobe egenskaber. Jo lavere HLB-værdien er, jo mere hydrofob er citronsyreesteren; omvendt stiger esterens hydrophili med stigende HLB-værdi. Begrebet HLB-værdi er f.eks. nærmere belyst i en artikel af W.C. Griffin: "Classification of surface-active agents by HLB" i J. Soc. Cosmetic Chemist 1, 311 (1950). Hvis man anvender mindre end 0,16 mol citronsyre pr. mol hydroxygruppe i det partielle glycerid, synker forestringsproduktets hydrofile egenskaber. Ganske vist kan omsætningsprodukter med et molforhold på $\leq 0,5$ mol citronsyre pr. mol hydroxygruppe i fedtsyremonoglyceridet også opnås ved fremgangsmåden med direkte omsætning, men ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen lykkes det at fremstille disse produkter

frie for biprodukter med en højere omsætningsgrad og dermed væsentligt forhøjet hydrophili i en renhed, som tillader anvendelsen inden for levnedsmiddelindustrien.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede citronsyre-estere af fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerider kan, betinget af muligheden for variation af den ved forestringen anvendte mængde citronsyre, anvendes inden for et bredt område.

Hvis man forestrer fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglyceriderne med relativt ringe mængder citronsyre, f.eks. 0,1-0,25 mol citronsyre pr. mol hydroxygruppe i de partielle glycerider, opnår man relativt hydrofobe emulgatorer, som har en lav HLB-værdi på ≤ 6 og især kan tjene til fremstilling af vand-i-olie-emulsioner. Disse emulgatorer er lige såvel anvendelige inden for levnedsmiddelindustrien som inden for den kosmetiske industri. Inden for levnedsmiddelindustrien kan disse hydrofobe produkter f.eks. som bekendt anvendes som antispruttemidler ved fremstilling af margarine eller bagerifedt. Inden for den kosmetiske industri kan tilsvarende fremstilles cremer eller andre salveagtige præparater. Forestringsprodukter, som er forestret med højere molære andele af citronsyre, udgør ved HLB-værdier på over 8 olie-i-vand-emulgatorer, som på grund af deres renhed og fysiologiske uskadelighed kan anvendes inden for vide områder af levnedsmiddelindustrien, den kosmetiske og den farmaceutiske industri. Hvis andelen af ved forestring bundet citronsyre forhøjes yderligere, f.eks. til 1 mol citronsyre pr. til rådighed værende hydroxygruppe i de partielle glycerider, opnår man produkter med en HLB-værdi ≥ 12 , som kan anvendes inden for levnedsmiddelindustrien, f.eks. som bagehjælpemiddel, og inden for den kosmetiske og den farmaceutiske industri som opløsningshjælpemiddel. Forestringsprodukter med en høj andel af forestret citronsyre udgør sure overfladeaktive stoffer, som er godt fordelelige i vand, og hvis egenskaber allerede ligner eller svarer til befugtnings- og rensningsmidler. De kan f.eks. anvendes til fremstilling af sure hårshampoos.

En yderligere stigning i hydrophilien kan opnås ved, at man helt eller delvis neutraliserer forestringsprodukterne med baser, især

alkalimetallhydroxider. Disse produkter er ved høj overfladeaktivitet klart vandopløslige. Det er også muligt først at dispergere produkterne med vand og derpå ved tilsætning af basisk reagerende salte, f.eks. natriumcitrat at overføre dem i en klart vandopløselig form.

Man kan blande produkterne i tør tilstand med basisk reagerende stoffer, som f.eks. natriumcitrat, natriumacetat eller natriumtartrat, hvorved neutraliseringen så foregår umiddelbart ved vandtilsætning.

Ved den foreliggende opfindelse er det således blevet muligt at fremstille rene og derved fysiologisk acceptable citronsyreester af fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerider på enkel måde og samtidig ved valg af forholdet mellem reaktionspartnerne ved forstringsreaktionen at opnå produkter med forskellig hydrophili over et bredt område af HLB-systemet.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal belyses nærmere ved de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

1000 g glycerolmonofedtsyreester (hvorved fedtsyrekomponenterne udgøres af stearinsyre og palmitinsyre i et molforhold på 65:35) og 960 g citronsyre (molforhold ca. 1:2) opløses i 1000 g eddikesyre og opvarmes til 130°C. Derpå afdestilleres eddikesyren ved en temperatur på 130°C under vakuum så langsomt, at der ikke opstår udfældninger. Den samlede destillationstid udgør omkring 2 timer. Derefter holdes den eddikesyrefrie reaktionsblanding i yderligere 3 timer under vakuum ved denne temperatur.

Det opnåede produkt er sprødt, voksagtigt og af svagt gul farve. Syretallet er 260, udbyttet 92%.

En 5% vandig emulsion udviser en gelagtig karakter. HLB-værdien er omkring 12.

EKSEMPEL 2

1000 g glycerolmonofedtsyreester (hvorved fedtsyrekomponenterne

udgøres af stearinsyre og palmitinsyre i et molforhold på 65:35) og 480 g citronsyre (molforhold ca. 1:1) opløses i 1000 g eddikesyre og omsættes som i eksempel 1.

Det sprøde, voksagtige, svagt gule reaktionsprodukt har et syretal på 160. Udbyttet er 94%.

En 5% vandig emulsion udviser svag gelkarakter med visse andele af udfældninger. HLB-værdien for dette produkt ligger ved ca. 9.

EKSEMPEL 3

300 g glycerolmonolaurat og 384 g citronsyre opløses i 360 g eddikesyre og omsættes som i eksempel 1.

Det højviskøse, svagt gule reaktionsprodukt har et syretal på omkring 310.

En 5% vandig emulsion foreligger i en gennemskinnelig til klar, lavviskøs dispersion .

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af citronsyreestere af fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerider ved omsætning af citronsyre med fedtsyremono- og/eller fedtsyrediglycerider ved forhøjet temperatur, k e n d e t e g n e t ved, at man tilsætter reaktionsblandingen sådanne mængder eddikesyre, at der opstår en klar opløsning, som opretholdes under reaktionen.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der beregnet på hver hydroxygruppe i det partielle glycerid anvendes 0,16-1,0 mol citronsyre.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at forestringen gennemføres inden for et temperaturområde på 100-140°C.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det ved forestringen dannede reaktionsvand fjernes fra systemet ved destillation.

Fremdragne publikationer:
