

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 14909

⑤④ Préparation d'esters d'acide gras et de saccharose.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 H 13/06.

②② Date de dépôt..... 31 juillet 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Japon, 31 juillet 1980, n° 105637/1980.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 5-2-1982.

⑦① Déposant : Société dite : DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD., régie selon les lois du Japon,
résidant au Japon.

⑦② Invention de : Toshiaki Yamamoto, Seiro Morishita, Ken-ichi Kinami, Shingo Nakamura et
Hiroshi Hotta.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet A. Thibon-Littaye,
11, rue de l'Etang, 78160 Marly-le-Roi.

L'invention concerne un procédé de préparation d'esters d'acide gras et de saccharose, résultant de la transestérification d'esters d'acide gras par du saccharose.

5 On connaît différents procédés pour obtenir des esters d'acide gras et de saccharose. Ils peuvent être classés suivant les trois principaux types suivants.

Dans le procédé par dissolution, un ester d'acide gras est transestérifié avec du saccharose dans un sol-
10 vant commun à l'ester d'acide gras et au saccharose, tel que le diméthyl formamide ou le diméthyl sulfoxyde, en présence d'un catalyseur de transestérification basique. La réaction peut se dérouler même à une température relativement basse, par exemple environ 90°C. Ce procédé présente certains inconvénients du fait que le solvant uti-
15 lisé, légèrement toxique, devrait par conséquent être éliminé totalement après la réaction, ce qui n'est que très difficilement réalisable en pratique.

Le second procédé connu fait intervenir une microémulsion. Un ester d'acide gras est dispersé dans une
20 solution de saccharose dans un solvant, tel que du propylène-glycol ou de l'eau, à l'aide d'un émulsifiant, tel que du savon, pour former une microémulsion, puis le solvant est éliminé de l'émulsion. La réaction se déroule
25 en l'absence de solvant et le produit réactionnel ne contient pas de solvant. Mais il est très difficile dans ce procédé d'éliminer le solvant tout en maintenant l'état de microémulsion.

Dans le troisième procédé, on fait réagir le
30 saccharose directement avec l'ester d'acide gras en chauffant un mélange des deux. Il s'agit d'un procédé "direct". Etant donné que le saccharose et les esters d'acide gras ne présentent pas une affinité suffisante, le succès de ce procédé direct dépend uniquement de la
35 façon dont ils ont été mis en contac dans le système réactionnel.

Dans la demande de brevet japonais publiée sous le N° 41171/74, le saccharose est mis à réagir avec un ester d'acide gras à l'état fondu à une température

comprise entre 160 et 190°C, en présence d'un savon non alcalin utilisé en tant que catalyseur de transestérification. Ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter l'emploi d'un savon non alcalin, difficile à fabriquer, ainsi que l'utilisation d'une température de réaction élevée, proche de la température de décomposition du saccharose. Ainsi, le saccharose se dégrade inévitablement dans une certaine mesure pendant la réaction, ce qui conduit à des produits moins purs.

La demande de brevet japonais mise à l'inspection publique sous le N° 96 518 /75 décrit un procédé consistant à ajouter un excès d'ester d'acides gras à une solution dans le méthanol contenant un hydroxyde de métal alcalin et du saccharose, à saponifier partiellement l'ester d'acide gras pour former le savon correspondant, à éliminer le méthanol puis à faire réagir l'ester d'acide gras restant avec du saccharose. La demande de brevet japonais mise à l'inspection publique sous le N° 39 621/76 décrit également un procédé consistant à préparer un mélange à l'état fondu d'un carbonate de métal alcalin et de saccharose à l'aide d'une faible quantité d'eau, et à faire réagir un ester d'acide gras avec le mélange. Ces deux procédés présentent des inconvénients du fait qu'ils nécessitent l'élimination du solvant, ce qui provoque souvent une séparation des phases.

La demande de brevet japonais mis à l'inspection publique sous le N° 65 704/76 propose une réaction en milieu hétérogène entre du saccharose et un ester d'acide gras à la pression atmosphérique ; on n'utilise pas de solvant et le saccharose n'est pas à l'état fondu. Il est bien évident que cette réaction en milieu hétérogène est moins avantageuse qu'une réaction homogène à de nombreux points de vue, tels que la vitesse de réaction, la durée de réaction et des facteurs semblables.

Suivant la présente invention, on peut préparer des esters d'acides gras et de saccharose par une réaction en milieu homogène, dans un procédé qui consiste à faire fondre un savon de métal alcalin d'acide gras, à ajouter du saccharose et un ester d'acide gras pour obtenir un mélange fondu homogène, et à conduire la réaction de transestérification entre l'ester d'acide gras et le saccharose

dans ledit mélange fondu à une température comprise entre 125 et 165°C. Le mélange fondu homogène des réactifs peut contenir un catalyseur de transestérification basique classique, se présentant de préférence sous la forme d'un
5 savon contenant de l'alcali libre, ainsi qu'un sel métallique inerte vis-à-vis de la réaction de transestérification. L'addition d'un sel de métallique inerte peut augmenter la vitesse de réaction par le fait qu'elle fait
10 diminuer la quantité d'ester d'acide gras ne réagissant pas .

La présente invention est basée sur la découverte que l'orsqu'on ajoute du saccharose solide et un ester d'acide gras à une quantité suffisante de savon alcalin anhydre fondu d'un acide gras, on peut obtenir un mélange
15 fondu homogène de ces composants. Lorsque le saccharose et l'ester d'acide gras sont ajoutés à un savon anhydre fondu et que l'on augmente progressivement la température, il apparaît à environ 125°C un phénomène endothermique qui donne un mélange fondu visuellement homogène de ces
20 trois composants. Cela signifie que le saccharose peut passer dans la phase liquide à une température nettement inférieure à son point de fusion. La quantité de savon anhydre nécessaire pour faire fondre le saccharose de cette
25 manière est d'au moins 10 % en poids, de préférence comprise entre 15 et 30 % en poids, par rapport au poids total du mélange fondu. La formation de la phase homogène à partir de ces trois composants est nettement retardée par la présence de seulement une faible quantité d'
d'éthanol ou d'autres solvants. Une fois la phase homogène formée, la transestérification de l'ester d'acide gras
30 avec le saccharose peut se dérouler à une température comprise entre environ 125 et 165°C, sous un vide relativement peu poussé, pour donner l'ester souhaité de saccharose et d'acide gras, avec un rendement élevé.

Dans le procédé de l'invention on peut utiliser
35 n'importe quel saccharose solide disponible dans le commerce, de toutes qualités et toutes granulométries. De préférence, les particules grossières sont préalablement divisées en particules plus fines, correspondant à des dimensions de tamis inférieures à 70 mesh, soit 5,3 mm d'ouver-

ture de maille.

Les esters d'acides gras préférés pour le procédé suivant l'invention contiennent 8 à 22 atomes de carbone dans la partie acide gras et 1 à 4 atomes de carbone dans la partie monoalcool. L'acide gras peut posséder une chaîne droite ou ramifiée et être de type saturé ou non saturé. On peut également utiliser des esters d'acide gras en mélange.

Les savons alcalins anhydrides d'acide gras sont dérivés d'un alcali et d'un acide gras du type mentionné ci-dessus. On peut utiliser n'importe quel alcali classique utilisé habituellement pour fabriquer du savon tel que le carbonate de potassium, le carbonate de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, le méthylate de sodium, l'éthylate de potassium et des composés semblables. On préfère le carbonate de potassium et le carbonate de sodium étant donné qu'ils ne donnent aucun sous-produit tel que de l'eau ou du méthanol qui doivent être éliminés ensuite. La quantité d'alcali peut être égale ou, de préférence, légèrement supérieure à la quantité d'acide gras, de sorte que le savon résultant contient une quantité d'alcali libre qui catalyse la réaction de transestérification.

Dans une variante, ledit alcali peut être ajouté séparément au système réactionnel dans une quantité allant de 1 à 10 %, de préférence de 3 à 7 %, en poids par rapport au poids de saccharose. L'addition d'alcali peut se faire en même temps ou après l'addition du saccharose et de l'ester d'acide gras au savon fondu.

Le savon fondu doit être anhydre et ne contenir aucun solvant. Dans ce but, le savon est de préférence chauffé à une température supérieure à 100°C, de préférence comprise entre 120 et 140°C, sous une pression réduite comprise entre 50 et 200 mm de Hg, pendant 20 à 30 minutes. L'addition du saccharose et de l'ester d'acide gras au savon fondu peut se faire dans n'importe quel ordre, ou de préférence simultanément, tout en maintenant la température du savon fondu à une température supérieure à 125°C. Des expériences ont montré qu'une quantité excès-

sive de saccharose et d'ester d'acide gras par rapport au savon fondu peut affecter défavorablement le rendement d'ester de saccharose et d'acide gras souhaité. Des expériences ont également montré que la quantité de savon fondu doit constituer au moins 10 %, de préférence 15 à 30 % en poids, du mélange fondu global.

Ainsi, le saccharose peut réagir avec l'ester d'acides gras en phase homogène de façon simple, à une température nettement plus faible que le point de décomposition de saccharose. La réaction de transestérification peut se dérouler à une température comprise entre 125 et 165°C, sous un vide correspondant à une pression résiduelle inférieure à 200 mm de Hg. Le temps de réaction varie avec la nature des matériaux de départ, la température de réaction et des facteurs semblables, et est en général inférieur à 5 heures.

Le produit résultant contient du savon, du saccharose qui n'a pas réagi et de l'ester d'acide gras en plus de l'ester d'acides gras et de saccharose. Ces impuretés peuvent être éliminées par des techniques classiques bien connues pour donner un ester d'acide gras et de saccharose purifié, possédant de préférence une pureté supérieure à 95 %. Le saccharose et le savon récupérés peuvent être réutilisés dans la réaction suivante. Le savon restant peut avantageusement être transformé en acide gras libre et récupéré sous cette forme. Cet acide gras libre est utilisé pour la préparation de savon pour une autre opération de mise en oeuvre du procédé.

Pour augmenter la vitesse de réaction, on peut ajouter un sel métallique, inerte vis-à-vis de la transestérification, au mélange fondu de savon, de saccharose et d'ester d'acide gras. Des exemples de sels inertes comprennent le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le sulfate de sodium, le sulfate de potassium, le sulfate de calcium, le nitrate de potassium, le nitrate de sodium, le monophosphate de potassium, le diphosphate de potassium, l'acétate de sodium, le lactate de potassium, le succinate de sodium, le citrate de potassium et des composés sembla-

bles. La quantité de sel métallique inerte est d'au moins 3 %, de préférence comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids du mélange réactionnel global. L'addition du sel métallique inerte au savon fondu peut se faire séparément ou en même temps que l'ad-
5 dition de saccharose et d'ester d'acide gras.

L'addition d'un sel métallique inerte offre l'avantage supplémentaire de faciliter le recyclage du saccharose récupéré. Normalement, le saccharose récupé-
10 ré contient une certaine quantité de minéraux qui doivent être éliminés avant sa réutilisation dans des réactions de transestérification classiques.

L'addition d'un sel métallique inerte dans la réaction mise en oeuvre suivant l'invention supprime la
15 nécessité de devoir éliminer de tels minéraux du saccharose récupéré pour le réutiliser comme matériau de départ dans une autre opération de transestérification.

Le procédé suivant l'invention présente certains avantages importants vis-à-vis des procédés de l'art an-
20 térieur. On peut facilement obtenir un mélange fondu homogène stable d'une façon simple à partir de savon, de saccharose et d'acide gras, et la transestérification peut se dérouler en phase homogène, à une température nettement inférieure à la température de décomposition
25 du saccharose, sous un vide peu poussé.

Des savons métalliques alcalins d'acide gras utilisés pour préparer le mélange fondu homogène suivant la présente invention peuvent facilement être obtenus en utilisant un excès d'alcali par rapport à l'acide gras,
30 et ils peuvent également être utilisés comme catalyseurs de transestérification.

Le procédé suivant l'invention permet d'élimi-
ner la formation de bulles qui apparaît souvent dans les procédés de l'art antérieur lorsqu'on ajoute un savon al-
35 calin au système réactionnel. La présente invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants. Tous les pourcentages indiqués sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

On chauffe, à 125°C, 18,7g d'acide stéarique dans

un ballon de 500 ml comportant des moyens agitateurs, un thermomètre et des moyens de mise sous vide. On ajoute 9,2 g de poudre de carbonate de potassium en agitant, et on laisse réagir avec l'acide stéarique. Le savon
5 résultant est alors agité à 130°C, à une pression de 100 mm de Hg, pendant 20 minutes, pour éliminer l'eau. On ajoute alors au savon fondu 70 g de poudre de saccharose et 52,4 g de stéarate de méthyle, tout en agitant. Le mélange est agité à 140°C, à une pression de 100 mm
10 de Hg, pendant 3 heures. Le mélange réactionnel contient 1,2 % de stéarate de méthyle. Le taux de réaction calculé est de 96,8 %. La teneur en stéarates de saccharose du mélange réactionnel est de 43,5 % et sa composition est de 48 % de monostéarate, 35 % de distéarate et 17 %
15 de tristéarate.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Dans un ballon identique à celui utilisé dans l'exemple 1 on ajoute 61,6 g de saccharose, 46,0 g de stéarate de méthyle, 30 g de stéarate de sodium sans alcali et 40 ml de propylène glycol. On dissout le contenu
20 du ballon en chauffant à 135°C. On établit alors le vide (initialement 100 mm de Hg) et l'on élimine le propylène glycol par distillation, en veillant à ce que la formation de bulles ne soit pas trop importante, à une température finale de 160°C et un vide final de 4 mm de Hg.
25 On ajoute alors 5 g de carbonate de potassium et on laisse le mélange réagir à la même température et à la même pression pendant 3 heures. Le produit sombre recueilli contient 3,8 % de stéarate de méthyle. Le taux
30 de réaction est de 87,0 %.

EXEMPLE COMPARATIF 2

Dans un ballon de 500 ml comportant des moyens agitateurs, un thermomètre et des moyens d'insufflation d'azote gazeux, on ajoute 52 g de poudre de saccharose
35 et 45 g de stéarate de méthyle. On chauffe le contenu du ballon à 150°C pour obtenir une masse fondue visuellement homogène. On ajoute alors 10 g de carbonate de sodium et on laisse le mélange réagir à 150°C, tout en insufflant de l'azote gazeux, pendant 4 heures. Le produit

brun foncé résultant contient 5,6 % de stéarate de méthyle.
Le taux de réaction est de 86 %.

EXEMPLE COMPARATIF 3

Dans le même ballon que celui utilisé dans
5 l'exemple 1, on ajoute 70,1 g de saccharose, 21,5 g de
stéarate de sodium, 52,4 g de stéarate de méthyle et
35 g d'eau. Le contenu du ballon est chauffé à 135°C
pour obtenir une dispersion homogène transparente. On
élimine ensuite l'eau par distillation, sous vide, et
10 on laisse le mélange réagir à 155°C, à une pression de
25 mm de Hg, pendant 3 heures. Le produit résultant con-
tient 2,4 % de stéarate de méthyle et 42,6 % de stéarates
de saccharose. Le taux de réaction est de 93,6 %.

EXEMPLE 2

15 On fait fondre 153 g de stéarate de potassium
à 135°C dans le même ballon que celui utilisé dans l'exem-
ple 1. On y ajoute successivement un mélange de 350 g de
saccharose en poudre et de 100 g de chlorure de potassium,
220 g de stéarate de méthyle, et 10 g de carbonate de po-
20 tassium. On laisse le mélange réagir à 140°C, à une pres-
sion de 5 mm de Hg, pendant 3 h, tout en agitant. Le pro-
duit brun clair résultant contient 0,8 % de stéarate de
méthyle et 48,2 % de stéarates de saccharose. La composi-
tion des stéarates de saccharose est de 47,5 % de monos-
25 téarate, 36,2 % de distéarate, et 16,3 % de tristéarate.
Le taux de réaction est de 97,1 %.

Tout ce qui précède n'est donné qu'à titre
d'exemple et n'est en aucun cas limitatif pour l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'esters d'acide gras et de saccharose, caractérisé en ce qu'il consiste à faire fondre un savon de métal alcalin d'acide gras qui ne contient ni eau ni solvant, à y ajouter et y mélanger du saccharose et un ester d'acide gras pour obtenir un mélange fondu homogène, et à laisser réagir ledit mélange à une température comprise entre 125°C et 165°C sous vide pour obtenir des esters d'acide gras et de saccharose.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit ester d'acide gras est un ester d'alcoyle inférieur possédant 8 à 22 atomes de carbone dans la partie acide gras et 1 à 4 atomes de carbone dans la partie alcoyle.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que ledit savon métallique alcalin contient 8 à 22 atomes de carbone dans la partie acide gras.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que ledit savon métallique alcalin constitue au moins 10 % en poids dudit mélange fondu.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que ledit savon alcalin constitue 15 à 30 % en poids dudit mélange fondu.
6. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le savon métallique alcalin contient de l'alcali libre.
7. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on ajoute également au mélange fondu 1 à 10 %, de préférence 3 à 7 %, en poids par rapport au poids de saccharose, d'un catalyseur de transestérification basique.
8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que ledit catalyseur de transestérification basique est choisi parmi le groupe comportant les hydroxydes, les carbonates et les alcoolates inférieurs de potassium et de sodium.
9. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on ajoute également au mélange fondu un sel métallique inerte vis-à-vis de la réaction de transestérification.
10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé

en ce que ledit sel métallique inerte constitue au moins 3 %, de préférence 5 à 20 %, en poids du mélange global.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que ledit sel métallique inerte est choisi parmi le groupe comprenant les chlorures, les sulfates, les nitrates, les phosphates, les acétates, les lactates, les succinates et les citrates de métaux alcalins et alcalino-terreux.

12. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à récupérer la saccharose et le savon qui n'ont pas réagi à partir du mélange réactionnel, et à réutiliser cette saccharose et ce savon dans une autre opération de mise en oeuvre du procédé.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que ledit savon est récupéré sous la forme d'acide gras libre, et en ce que l'acide gras libre récupéré est utilisé pour préparer ledit savon utilisé dans une autre opération de mise en oeuvre du procédé.