



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312201**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup> C 11 C 3/00

## Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19974882	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.10.23	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.10.23	(30) Prioritet	1996.10.30, JP, 288094/96
(41) Alm. tilgj.	1998.05.04		
(45) Meddelt dato	2002.04.08		

(71) Patenthaver	Rinoru Oil Mills Co Ltd, 15-8, Nihonbashi 3-chome, Chuo-ku, Tokyo-to, JP
(72) Oppfinner	Toshio Iwata, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP Takeshi Kamegai, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP Yoshie Sato, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP Kazumasa Watanabe, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP Masaaki Kasai, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP
(74) Fullmektig	Bergen Patentkontor AS, 5817 Bergen

---

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte til fremstilling av konjugert linolsyre

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

En fremgangsmåte til fremstilling av konjugert linolsyre hvor et fett eller en olje som inneholder linolsyre underkastes alkali-isomerisasjonsreaksjon i en alkali-propylenglykolløsning.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av konjugert linolsyre. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte til effektiv om-

danning av linolsyren i et fett eller en olje til konjugert

5 linolsyre ved å utføre alkaliisomerisasjonen av linolsyren i et spesifikt løsemiddel.

Som en fremgangsmåte til fremstilling av konjugerte fettsyrer er den såkalte "alkaliisomerisasjon" kjent, hvor et organisk løsemiddel, typisk etylenglykol, anvendes (J.

10 Am. Oil Chem. Soc., Vol 36, 1959, side 631; det 34. årsmøte i Oil Chemists' Society, 1995, side 171, samt "Standard Methods for the Analysis of Fats, Oils and Related Materials", 2.4.16-17). Det rapporteres i ovennevnte J. Am.

Oil Chem. Soc., Vol 36, 1959, side 631 at når metyllinolenat ble oppvarmet i en kaliumhydroksidetylenglykol-

15 løsning ved 200°C i 7 timer ble det oppnådd ca. 80% om-

danning (konjugering). Men den rapporterte metode omfatter også syklisering og andre sidereaksjoner.

Ifølge ovennevnte 34. årsmøte i Oil Chemists' Society,

20 1995, side 171 ble det utført prøver i overensstemmelse med den metode som er beskrevet i "Standard Methods for the Analysis of Fats, Oils and Related Materials", 2.4.16-17, og følgende ble rapportert: når metyllinoleat ble omsatt i en kaliumhydroksid-etylenglykolløsning ved 180°C i 2 timer

25 nådde graden av konjugert dien som ble dannet ca. 80% eller mer, og mengden kaliumhydroksid som ble anvendt i denne reaksjon var 6 ganger antallet mol 1,4-butadienstruktur, og når en safflorolje ble underkastet isomeriseringsreaksjon ved 30°C i 1,5 timer ved anvendelse av dimetylsulfoksid og

dimetylformamid som løsemidler og natriummetoksid (i en mengde på 2 ganger antallet mol av 1,4-butadienstruktur) som alkali, nådde graden av konjugert dien som ble dannet ca. 73%.

5 Blant de tre typer løsemidler som er angitt i ovennevnte publikasjon er etylenglykol mest foretrukket på grunn av alkaliløselighet (når det gjelder de to andre løsemidler er typen alkali som kan anvendes begrenset, og løsemidlet må anvendes i større mengder).

10 Som diskutert ovenfor anvendes i konvensjonelle alkaliisomerisasjonsmetoder til fremstilling av konjugerte fettsyrer etylenglykol, dimetylsulfoksid eller dimetylformamid som løsemiddel. Men disse tre forbindelser har alle noe toksisitet. De konvensjonelle metoder har derved  
15 den ulempe at de resulterende konjugerte produkter ikke kan anvendes for næringsmidler.

Det er derfor et formål med den foreliggende oppfinnelse å frembringe en fremgangsmåte til fremstilling av konjugert linolsyre som mer effektivt omdanner linolsyre  
20 til konjugert linolsyre og som gjør det mulig å anvende det konjugerte produkt på næringsmiddelområdet.

Det har ifølge den foreliggende oppfinnelse vist seg at ovennevnte formål kan oppnås ved anvendelse av propylen-  
glykol som løsemiddel i fremstillingen av konjugert linol-  
25 syre ved alkaliisomerisasjonsmetoden.

Fremgangsmåten til fremstilling av konjugert linolsyre ifølge den foreliggende oppfinnelse kjennetegnes således ved at et fett eller en olje som inneholder linolsyre  
underkastes alkaliisomerisasjonsreaksjon i en alkali-  
30 propylen- glykolløsning.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvor propylen-  
glykol anvendes som løsemiddel, kan fremstille konjugert linolsyre med et høyere utbytte sammenlignet med den  
konvensjonelle fremgangsmåte hvor det anvendes etylen-  
35 glykol, det mest foretrukne kjente løsemiddel. I tillegg har fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen den ytterligere fordel at det resulterende fett eller den resulterende olje som inneholder den konjugerte linolsyre er mindre farget.

På grunn av at propylenglykol ikke er toksisk kan dessuten produktet som fremstilles ifølge oppfinnelsen anvendes for næringsmidler.

5 Figuren viser et diagram som viser graden av omdanning av linolsyre til konjugert linolsyre for produkter oppnådd i eksemplene og sammenligningseksemplene.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen underkastes et fett eller en olje som inneholder linolsyre alkalisk-isomerisasjonsreaksjon utført i en alkali-propylenglykol-løsning, hvorved linolsyren i fettene eller oljene omdannes eller omformes til konjugert linolsyre. Som fett eller olje som inneholder linolsyre kan ethvert fett eller enhver olje, såsom safflorolje, solsikkeolje, maisolje, soyaolje, bomullsfrøolje, linolje eller hvetekimolje, så lenge det/10 den inneholder linolsyre. Blant disse foretrekkes safflorolje og solsikkeolje som begge har høye linolsyreinnhold.

15 Eksempler på alkaliet som er anvendelig ifølge den foreliggende oppfinnelse omfatter kaliumhydroksid, natriummetoksid, natriumhydroksid og tert-butylalkoksid. Blant disse foretrekkes kaliumhydroksid og natriummetoksid.20 Generelt kan alkaliet anvendes i en mengde på fra 1 til 8 ganger fortrinnsvis fra 3 til 6 ganger, antallet mol linolsyre i fettene eller oljene.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er mengden25 propylenglykol som anvendes som løsemiddel vanligvis fra 1 til 10 ganger, fortrinnsvis fra 1,5 til 5 ganger, vekten av fettene eller oljene som inneholder linolsyre.

Isomerisasjonsreaksjonen for omdanning av linolsyren i fettene eller i oljene til konjugert linolsyre utføres i en30 løsning av det ovenfor beskrevne alkali i propylenglykol under en strøm av nitrogen. Reaksjonstemperaturen er generelt fra 110 til 180°C, fortrinnsvis fra 130 til 170°C. Reaksjonstiden er generelt fra 1 til 5 timer, fortrinnsvis fra 2 til 3 timer. Som vist i de nedenfor beskrevne eks-35 empler kan konjugert linolsyre fremstilles med en høy om-

danning på 80% eller mer når reaksjonen utføres under de ovenfor beskrevne foretrukne reaksjonstemperaturbetingelser.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvor det som  
5 løsemiddel anvendes propylenglykol som ikke er skadelig for det menneskelige legeme, kan det resulterende produkt anvendes ikke bare for konvensjonell bruk, såsom tilsetningsmidler til gummi og isolasjonsmaterialer for IC, men også for næringsmidler, såsom muskeløkende midler og nærings-  
10 midler som inneholder ekstra næringsstoff, som produkter oppnådd ved de konvensjonelle alkali-isomerisasjonsmetoder ikke kan anvendes for.

#### Eksempler

15 Oppfinnelsen vil bli nærmere belyst ved hjelp av de etterfølgende eksempler.

#### Eksempel 1.

50 g kaliumhydroksid ble løst i 150 g propylenglykol.  
20 Nitrogengass ble blåst inn i løsningen i 20 minutter, og løsningsens temperatur ble økt til 110°C. Deretter ble 100 g safflorolje tilsatt til løsningen og fikk reagere ved 110°C i 2,5 timer under en strøm av nitrogen (fettsyresammensetningen til den anvendte safflorolje er vist i tabell 1).  
25 Etter at reaksjonen var fullført ble reaksjonsblandingen avkjølt til romtemperatur og nøytralisert ved tilsetning av saltsyre. Blandingen ble omrørt i 15 minutter. Deretter ble reaksjonsblandingen pH-justert til 3 og destillert vann ble tilsatt. Den resulterende blanding ble omrørt i 5 minutter  
30 og deretter ekstrahert med heksan tre ganger. Heksanløsningen ble vasket med en 5 prosentig NaCl-løsning og med destillert vann, etterfulgt av avvanning og filtrering. Deretter ble heksanen avdestillert for å oppnå et produkt som inneholdt konjugert linolsyre. Innholdet av konjugert  
35 linolsyre i det oppnådde produkt ble målt ved gaskromatografi, hvorved graden av omdanning av linolsyre til konjugert linolsyre ble bestemt. Den bestemte omdanning var

26,5%. Dessuten ble graden av farging av produktet målt ved Gardner-metoden (ASTM D1544). Som resultat viste det seg at produktet hadde et Gardner fargestandardtall på 3.

5 Tabell 1 Fettsyresammensetning i safflorolje, %

	<u>Fettsyre</u>	<u>Før reaksjon</u>	<u>Etter reaksjon</u>
	Palmitinsyre	7,0	7,0
10	Stearinsyre	2,6	2,6
	Oljesyre	14,4	14,4
	Linolsyre	76,0	55,9
	Konjugert linolsyre	0	20,1

15

Eksempler 2-7

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt med unntagelse av at reaksjonstemperaturen ble forandret til 120°C (eksempel 2), 130°C (eksempel 3), 140°C (eksempel 4), 150°C (eksempel 5), 160°C (eksempel 6) og 170°C (eksempel 7), hvorved det ble oppnådd produkter som inneholdt konjugert linolsyre. På produktene som derved ble oppnådd var graden av omdanning av linolsyre til konjugert linolsyre og Gardner fargestandardtallet målt. Resultatene er vist i tabell 2 og 3.

25

Sammenligningseksempler 1-7

Fremgangsmåtene i eksemplene 1-7 ble gjentatt med unntagelse av at løsemidlet ble forandret fra propylenglykol til etylenglykol, hvorved det ble oppnådd produkter som inneholdt konjugert linolsyre. Resultatene av de ovenfor beskrevne målinger er vist i tabell 2 og 3.

30

Tabell 2 omdanningsgrad (%)

	<u>Reaksjonstemp., °C</u>	<u>Propylenglykol</u>	<u>Etylenglykol</u>
5	110	26,5 (eks. 1)	1,6 (Comp.eks. 1)
	120	58,4 (eks. 2)	14,1 (Comp.eks. 2)
	130	78,2 (eks. 3)	35,7 (Comp.eks. 3)
	140	85,7 (eks. 4)	52,8 (Comp.eks. 4)
	150	90,0 (eks. 5)	63,9 (Comp.eks. 5)
10	160	97,2 (eks. 6)	91,5 (Comp.eks. 6)
	170	99,1 (eks. 7)	99,0 (Comp.eks. 7)

15 Tabell 3 Gardner fargestandardtall

	<u>Reaksjonstemp., °C</u>	<u>Propylenglykol</u>	<u>Etylenglykol</u>
20	110	3(eks. 1)	9(Comp. eks. 1)
	120	3(eks. 2)	9(Comp. eks. 2)
	130	3(eks. 3)	9(Comp. eks. 3)
	140	3(eks. 4)	8(Comp. eks. 4)
	150	3(eks. 5)	8(Comp. eks. 5)
25	160	2(eks. 6)	6(Comp. eks. 6)
	170	2(eks. 7)	5(Comp. eks. 7)

Sammenhengen mellom reaksjonstemperaturene og graden av omdanning av linolsyre til konjugert linolsyre, som er angitt i tabell 2, er vist grafisk i figuren. Som det fremgår av figuren gir fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse, hvor det anvendes propylenglykol som løsemiddel, betydelig høyere grad av omdanning av linolsyre til konjugert linolsyre sammenlignet med den konvensjonelle fremgangsmåte hvor det anvendes etylenglykol som løsemiddel. Differansen i omdanningsgrad mellom de to fremgangsmåter er markert når reaksjonstemperaturen er 150°C eller lavere. Som det fremgår av tabell 3 er dessuten

produktene inneholdene konjugert linolsyre oppnådd ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse mye mindre farget sammenlignet med produktene som oppnåes ved den konvensjonelle fremgangsmåte (Gardner fargestandardtall 5 2: lysegul - Gardner fargestandardtall 9: brun).

P A T E N T K R A V .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av konjugert linolsyre, k a r a k t e r i s e r t v e d at et fett eller en olje  
5 som inneholder linolsyre underkastes alkali-isomerisasjonsreaksjon i en alkali-propylenglykolløsning.
  
2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k -  
t e r i s e r t v e d at fettene eller oljene som inne-  
10 holder linolsyre er valgt blant safflorolje, solsikkeolje, maisolje, soyaolje, bomullsfrøolje, linolje og hvetekimolje.
  
3. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1 eller 2, k a r -  
15 a k t e r i s e r t v e d at alkaliet er kaliumhydroksid eller natriummetoksid.
  
4. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 1-3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen utføres  
20 ved en temperatur på fra 130 til 170°C.

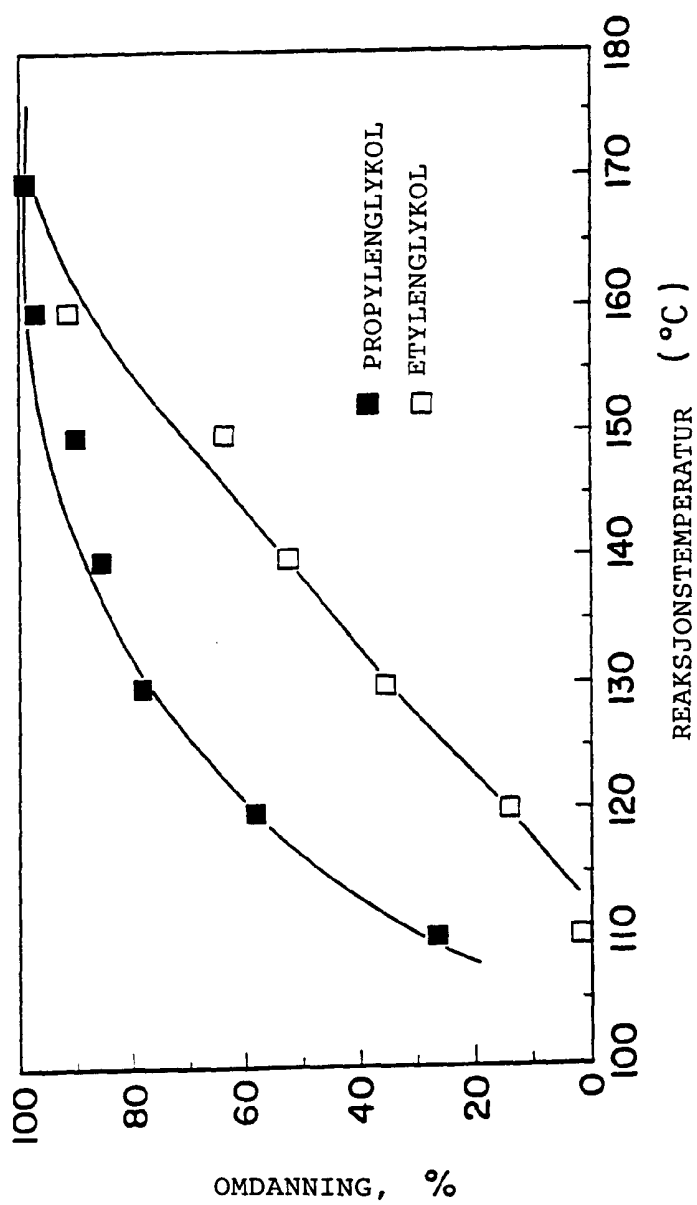


FIG. 1