

24 MAYO 1937



143650

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STEIN-HALL MANUFACTURING COMPANY, consti-
tuída en Delaware, y establecida en 2841, South Ashland
Avenue, CHICAGO, Estado de Illinois, Estados Unidos de
América, por

"MEJORAS EN LA DEGRADACION DE CEREALES".

-----:

Este invento se refiere en general a la degra-
dación de los cereales o granos y a los diferentes pro-
ductos de la conversión de los cereales, tales como, por
ejemplo, la dextrina, el almidón, gomas y substancias
adhesivas. En términos más concretos, este invento se



1937

10

15

20

25

30

35

relaciona con un procedimiento para la conversi3n del almid3n, segun el cual se aadan uno o m3s productos quimicos a los cereales que contienen almid3n con el fin de satisfacer la necesidad o tendencia de los componentes no feculosos del cereal a absorber al agente convertidor del almid3n, de lo cual resulta que no se encuentra presente ese agente para la deseada reacci3n con el almid3n. Al dejar satisfecha esa necesidad o tendencia, se efectua la conversi3n con la cantidad m3nima de agente de conversi3n y se logra producir artculos de relativamente alta solubilidad en el agua.

Se ha tropezado con algunas dificultades en la conversi3n completa del almid3n presente en los cereales, en particular las harinas de cereales, cuando se emplean los m3todos de conversi3n usuales y la cantidad normal de agente de conversi3n, como por ejemplo, el acido hidroclicrico. La acci3n de conversi3n progresa por cierto tiempo, pero despu3s se retarda y acaba por extinguirse del todo, a pesar de que en teor3a se ha puesto en un principio suficiente cantidad de acido hidroclicrico para efectuar una conversi3n completa. Se ha visto que, como resultado de varias pruebas de conversi3n de almid3n, en particular de la conversi3n del almid3n de los cereales que contienen gluten y otros componentes no feculosos, muestran estos componentes no feculosos la tendencia a apropiarse de algun modo del agente o agentes convertidores del almid3n, por ejemplo, del acido hidroclicrico, de suerte que retiran cantidades apreciables del acido distray3ndolo de su principal funci3n de convertir por reacci3n el almid3n, retardando esa reacci3n gradualmente hasta que se detiene completamente.

40



45

50

55

60

65

Una manera de reducir o evitar hasta cierto límite este resultado lamentable de una conversión incompleta, es la de añadir el ácido convertidor del almidón, por ejemplo, el ácido hidroclicóric, poniéndolo en el cereal continua y uniformemente en cantidades pequeñas. Siguiendo este método se tendrá siempre una cantidad pequeña pero suficiente de ácido disponible para la conversión del almidón, a pesar de que los componentes no feculosos del cereal continúan su absorción o siguen sustrayendo de algún modo el ácido convertidor, según la abundancia del ácido definida por su concentración y según el grado a que hayan tomado el máximo de ácido que necesiten. Si bien esta práctica es ventajosa en algunos respectos, ofrece la desventaja comercial de requerir la adición de ácido al cereal después de haberse calentado el cereal a las temperaturas relativamente altas de conversión, de aproximadamente 121.5 a 217° C., que dan por resultado la formación de una cantidad innecesariamente grande de salvado.

De conformidad con el presente invento, hemos descubierto un método y los elementos para añadir otros materiales, como se explica más adelante, por medio de los cuales se efectúa una conversión completa de la manera más eficiente y con la cantidad mínima del ácido u otro agente acelerador de la conversión del almidón que se emplee. Estos nuevos elementos y método ofrecen ventajas considerables sobre el método "evitador" antes mencionado, puesto que se dirigen a satisfacer en vez de evitar esa atracción o "sed" de los componentes no feculosos del cereal, de adueñarse del ácido convertidor. Como consecuencia, esta necesidad o "sed" queda efecti-

vamente eliminada.

70

La observación de esa ineficiente acción de conversión que se efectúa normalmente cuando se tratan los cereales tan sólo con la cantidad normal de agente convertidor de almidón, hizo nacer la creencia de que, si se añaden materiales adicionales apropiados al cereal que se trata de convertir, con la mira de satisfacer esa necesidad o "sed" de absorber el ácido de conversión, se

75



lograría contar en todo tiempo con suficiente cantidad de ácido útil y disponible para la deseada reacción de conversión.

80

Después de muchas pruebas en la práctica se ha llegado a descubrir que existen varias clases de materiales capaces de satisfacer esa "sed", pudiendo ser agregados uno o más de ellos al cereal en cantidades relativamente pequeñas, para alcanzar el resultado buscado. Estos materiales de satisfacción pueden clasificarse en tres clases generales, a saber:

85

1º - Ácidos que no son el ácido convertidor de almidón, como por ejemplo, ácido oxálico, ácido bórico, ácido acético, ácido láctico, ácido propiónico, ácido fórmico, etc.

90

2º - Aldehidos, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, furfurool, etc., etc.

3º - Sales, como por ejemplo, cloruro de cobre, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, etc.

95

Desde luego, debe entenderse que los ácidos, aldehidos y sales que se acaban de mencionar en particular, se mencionan meramente con fines ilustrativos y no se les debe considerar como limitativos de los alcances del invento, que de ninguna manera se limita al uso de tales materiales, pues también podrán usarse muchos

100

otros ácidos, aldehidos y sales dentro de los alcances del invento.

105

Bien sabemos que ya se han usado ácidos y sales como agentes convertidores del almidón, pero según lo tenemos entendido nosotros, jamás han sido usados estos productos químicos ni otros algunos como agentes para satisfacer esa sed de absorción antes descrita.

110



Además de la utilidad de estos materiales de adición, en lo que se refiere a la reducción de la cantidad de agente convertidor de almidón necesaria para llevar a efecto la reacción de conversión, se ha visto que los productos finales que se obtienen poseen una solubilidad mucho mayor que la tienen los otros productos convertidos que se obtienen mediante los procedimientos regulares ya conocidos, en los cuales no se emplean estos agentes adicionales.

115

Aun cuando nuestro invento no se limita a ninguna explicación teórica de la manera o las causas por las cuales dichos materiales de adición desempeñan las funciones deseadas, se cree, sin embargo, que en el proceso usual de la conversión del almidón alguna cantidad

120

substantial de los agentes ordinarios convertidores del almidón, como por ejemplo, el ácido hidroclicóric, es segregada de la reacción principal y retenida en alguna combinación física, o posiblemente química, por uno, o algunos, o todos los componentes no feculosos del cereal. Una explicación posible que salta por sí sola a la vista es la de que quizás las poteínas que están presentes en el cereal sometido a tratamiento forman lo que podría llamarse sales orgánicas con el ácido convertidor del almidón, y que de esta manera el ácido convertidor

125

130

del almidón o catalizador es segregado de la reacción principal.



135

La teoría que demuestra la necesidad de un agente satisfactor para los componentes no feculosos del cereal puede ser explicada de la siguiente manera, con referencia en primer lugar y como una explicación, al procedimiento general de conversión del almidón:

140

Se ha considerado que la conversión del almidón mediante el uso del ácido hidroc্লórico, por ejemplo, es un procedimiento catalítico. En la fabricación de dextrina muy soluble, de almidón ordinario, podemos usar, por ejemplo, 0.15% ó 0.33% de ácido hidroc্লórico de 18° Baumé diluido a varios grados de dilución con agua, v. gr., a 5° Baumé, y se rocía esta solución diluida de ácido en el almidón seco y frío. Debe entenderse que

145

llamamos almidón seco al almidón que contiene la cantidad normal de humedad. Se calienta después el almidón gradualmente en un tambor de conversión, de acero, agitando constantemente hasta que la temperatura final del artículo acabado pueda haber llegado a unos 150 a 205°

150

C. A medida que progresa el procedimiento, el ácido hidroc্লórico se va distribuyendo cada vez con mayor uniformidad, pues está ayudado por la agitación mecánica, por el calor y por su propia presión de vapor. Mucho ácido se escapa vaporizado al aire. Sin duda, una gran parte del ácido que queda se encuentra retenido en el almidón por las fuerzas de absorción, y algún ácido se halla libre.

155

160

De conformidad con las leyes de absorción, a medida que sube la temperatura es cada vez menor la cantidad de hidroc্লórico adsorbida por el almidón. Mientras

el ácido hidroclicórico efectúa la conversión del almidón, puede ocurrir allí alguna combinación química momentánea entre el ácido y el almidón; después se liberta otra vez el ácido, o quizás actúa el ácido meramente como un catalítico de contacto.



337 De esta exposición puede desprenderse una generalización muy útil, a saber, la de que en cuanto se relaciona con el almidón, el ácido se encuentra en un estado relativamente libre y está en movimiento constante. Con

170 las cantidades mencionadas, empleadas en el almidón ordinario, se puede producir una dextrina muy soluble enteramente satisfactoria.

175 Como el ácido se encuentra en un estado relativamente libre en el almidón, muy fácilmente se podrá comprender que, si se halla presente alguna substancia que se combine con el ácido y que lo retenga permanentemente fuera de su estado gaseoso, la concentración del ácido se reducirá continuamente y el ácido restante se continuará distribuyendo por sí mismo con uniformidad

180 por toda la mezcla, excepto la proporción que esté retenida por adsorción. Al reducirse la concentración del ácido, perderá cada vez más su eficacia como convertidor del almidón.

185 Generalmente se concede que las proteínas son anfotéricas por naturaleza, o en otras palabras, que se combinan ya con ácidos o ya con bases. Algunas de las teorías antiguas sostienen que el ácido, o la base, o uno y otra, como en el caso de una sal, están retenidos por adsorción. Pero cualquiera que fuere la verdad de

190 todo esto, la experiencia ha demostrado que los componentes no feculosos de, por ejemplo, la harina de trigo

195



200

205

210

215

220

que contenga 9% de proteínas, adsorben o se combinan aproximadamente con quince veces más hidroclicóric que la cantidad normal que se requiere de éste ácido para la conversión ordinaria del almidón. Aun cuando es evidente que este resultado se debe principalmente a la acción de las proteínas presentes, no deseamos de ninguna manera que se considere limitado nuestro invento a este respecto. Por ejemplo, los experimentos que hemos hecho demuestran que si se lleva demasiado lejos la reacción, o si se la lleva a una temperatura excesivamente alta con ácido hidroclicóric, reaccionará el ácido hidroclicóric con las pentosanas presentes para formar furfural; y esto no sólo consume ácido hidroclicóric, sino que, por otra parte, el furfural a su turno reacciona con las proteínas y las pone insolubles. Este último efecto podrá ser o no deseado, según la clase de producto final que se desee obtener. El punto que queda en pie es meramente el hecho de que cualquiera o todos los componentes no feculosos del cereal pueden ser responsables en diferentes grados de la segregación del ácido convertidor de almidón en su propio terreno de acción en el cual se le desea.

En vista de toda esta explicación se puede ver con claridad por qué no es posible conducir hasta el extremo final deseado la conversión de todo el almidón presente en el cereal, a menos que se hagan continuas adiciones del ácido convertidor de almidón o catalítico.

Otra manera de visualizar o explicar este fenómeno es la de establecer que los grupos reactivos de la molécula de gluten, a saber, la mezcla de proteínas tomada como un grupo, y tal vez otros componentes del ce-

225

real, deben quedar satisfechos antes que pueda continuar sin interrupción la conversión del almidón. En el procedimiento usual de conversión del almidón se añade uno de los ácidos comunes, por ejemplo, ácido hidroclicórico, ácido nítrico, ácido hidrobromico, etc., para que haga la conversión del almidón en el cereal. Sin embargo, cuando se pone uno sólo de estos ácidos, como es usualmente

230

el caso, habrá que añadir suficientes cantidades de ácido para satisfacer los diferentes grupos reactivos de



235

la molécula de gluten. Si no se añaden cantidades suficientes de ácido, la molécula de gluten irá absorbiendo gradualmente el ácido del almidón y, como consecuencia, la conversión se irá retardando y acabará por cesar del todo. Como lo tenemos explicado ya, este resultado lamentable puede quedar vencido si se utilizan, además

240

de los ácidos convertidores del almidón, otros productos más o menos estables, o productos que evidentemente se combinan de algún modo con algunos o con todos los componentes no feculosos que forman el cereal. Cuando se sigue este método se pueden alcanzar resultados óptimos en el rendimiento de los productos de conversión, haciendo uso de los métodos comunes y de los agentes ya

245

conocidos como convertidores del almidón, o catalíticos generalmente empleados en los procedimientos de dextrinización.

250

Debe entenderse con toda claridad, que este invento no está limitado ni depende en manera alguna de las explicaciones más o menos acertadas que dejamos ofrecidas a modo de ilustración, pues en realidad el invento depende, en cuanto a su novedad e innovación, del hecho comprobado de que por medio de la adición al cereal

255

que se trata de convertir, de uno o más de los agentes del tipo antes descrito, se requieren cantidades mucho menores de los agentes convertidores del almidón propiamente dichos, y se obtienen productos mejores y de alta solubilidad.

260

El procedimiento de este invento puede ser aplicado a los almidones con alto contenido de proteínas, o a diferentes arinas de granos y cereales que contengan componentes feculosos y no feculosos; el procedimiento se adapta en particular a aquellos granos que contienen cantidades considerables de proteínas, gluten, etc.

265



El invento se aplica a los procedimientos de conversión del almidón que se llevan a efecto (a) bajo condiciones de secamiento completo, y (b) bajo condiciones de secamiento relativo, esto es, bajo las condiciones en las cuales contiene el cereal su proporción normal de humedad o un poquito más.

270

Aun cuando es evidente que este invento puede ser aplicado a los procedimientos de conversión cualquiera que fuere el contenido de humedad presente, se adapta más en particular a los procedimientos en los que se mantienen las cantidades limitadas de humedad que menciona esta memoria, que conducen a la formación de gelatinas.

275

Con fines de ilustración relativamente a las aplicaciones del invento, pero no como limitaciones de los alcances del invento, damos a continuación algunos ejemplos concretos.

280

EJEMPLO I.

Se ponen 1.000 libras, o 500 kg. de harina de trigo en uno de los convertidores de almidón de tipo común. Se añaden dos libras, o un kilogramo de bisulfito

285



de sodio. Se eleva la temperatura a 49° C. y se le man-
tiene allí por media hora. Se añade a esta mezcla 15 li-
bras (7 1/2 kg.) de ácido hidroclicórico de 18° Baumé di-
luido a 9° Baumé, al cual se habrá agregado 85 gramos
de cloruro de cobre. En seguida se eleva la temperatu-
ra al grado de conversión usual y se la mantiene allí
hasta que se obtenga el grado de solubilidad deseado.
El producto final muestra una superioridad decidida en
su solubilidad sobre los productos preparados según
los otros procedimientos ya conocidos.

290

295

EJEMPLO II.

Se ponen 500 kg. de harina de trigo en uno de
los convertidores de almidón de tipo común. Se añade un
kilogramo de bisulfito de sodio. Se eleva la temperatu-
ra de la mezcla a 49° C. y se la mantiene allí por media
hora. Se añaden a la mezcla 7 1/2 kg. de ácido hidro-
clórico de 18° Baumé mezclado con 25 kg. de ácido bórico.
Se eleva lentamente la temperatura de esta última me-
zcla hasta el grado usual de conversión y se la mantie-
ne en este grado hasta que se obtenga la deseada solubi-
lidad en el producto final.

300

305

EJEMPLO III.

Se ponen 500 kg. de harina de maíz en uno de
los convertidores de almidón de tipo común. Se añade a
la harina 2-3/4 kg. de ácido mariático de 18° Baumé di-
luido a 10° Baumé y mezclado con 25 kg. de ácido bórico.
Se eleva gradualmente la temperatura de esta mezcla a la
temperatura usual de conversión y se la mantiene así
hasta que se obtenga el grado deseado de solubilidad en
el producto.

310

315

En los procedimientos ordinarios de conversión

de almidón se acostumbra en general añadir el equivalente de $1/4$ a $2\frac{1}{2}$ kg. de ácido hidrocblórico de 18° Baumé para cada 500 kg. de almidón. En los procedimientos usuales de conversión, en los que se emplea harina con componentes feculosos y no feculosos como material de tra-

320



amiento, se pone el equivalente de $2\frac{1}{2}$ a 20 kg. de ácido hidrocblórico de 18° Baumé por cada 500 kg. de harina, como proporción normal. En estos dos casos se puede agregar, de conformidad con este invento, aproximadamente, de 0.02 a 1% de los agentes de satisfacción descritos en esta memoria, en vez de las cantidades especificadas.

325

La cantidad exacta que deba usarse depende en mucho de las propiedades que se deseen para el producto final. Cuando se encuentran presentes los agentes de satisfacción en tales cantidades, se podrá reducir la cantidad de ácido hidrocblórico requerida para obtener el mismo grado de conversión que se obtiene con el procedimiento regular, aproximadamente de 2.5% HCl de 18° Be. a $1/2\%$ HCl de 18° Baumé.

330

335

Si se pone un aldehído como agente de satisfacción, o si se hacen adiciones continuas, graduales y pequeñas del ácido mineral convertidor de almidón, de la manera que se ha descrito, el producto final presentará un aspecto granular, opaco y eterogéneo. Al contrario, si se emplea una sal metálica, como cloruro de cobre, o un ácido tal como el ácido bórico, por ejemplo, se obtendrá un producto final con una apariencia enteramente diferente y que, por consiguiente, tendrá diferentes características. Por ejemplo, si se emplea el ácido bórico como agente de satisfacción, el producto final será una pasta suave y homogénea; y si se pone cloruro

340

345

Si se pone un aldehído como agente de satisfacción, o si se hacen adiciones continuas, graduales y pequeñas del ácido mineral convertidor de almidón, de la manera que se ha descrito, el producto final presentará un aspecto granular, opaco y eterogéneo. Al contrario, si se emplea una sal metálica, como cloruro de cobre, o un ácido tal como el ácido bórico, por ejemplo, se obtendrá un producto final con una apariencia enteramente diferente y que, por consiguiente, tendrá diferentes características. Por ejemplo, si se emplea el ácido bórico como agente de satisfacción, el producto final será una pasta suave y homogénea; y si se pone cloruro

350

de cobre, las características del producto final serán algo intermedio entre las características que se obtienen con el producto tratado con ácido bórico y con aldehído. Se ve, pues, que las características del producto final sufren la influencia de las sustancias que se emplean como agentes de satisfacción, que llegan a modificarlas considerablemente. Es probable que ocurra que el agente de satisfacción absorbe, o se combina, o forma productos de adición o precipitados, o pasa por alguna variedad de posibles reacciones químicas con los diferentes componentes del cereal para alterar las características del producto final. De todos modos, no debe considerarse que el invento se limita a tal o cual explicación teórica de las funciones de tales agentes de satisfacción, como se les suele llamar ordinariamente, ni a ninguna de sus posibles reacciones o acción conjunta con los variados componentes del cereal.

355



360

Desde luego, debe entenderse que una de las principales razones motivadoras del uso de uno o más, o de todos los agentes de satisfacción, o de cualquiera de sus combinaciones posibles, y del empleo de los métodos descritos, es la razón de que se desea producir un artículo final del tipo preconcebido, que se adapte satisfactoriamente a los propósitos a que se le destine.

365

370

Como lo tenemos dicho antes, se podrá utilizar este invento en la producción de varias clases de dextrinas, azúcares, adhesivos y otros artículos similares. Por otra parte, también puede utilizarse el invento en los procedimientos en los cuales no se lleve la conversión hasta el punto de producir dextrinas y otros artículos análogos, sino que se le conduce tan sólo hasta

375

380

el punto de poner el almidón ligeramente soluble. Igualmente se puede usar el invento para la preparación de un ingrediente cereal dextrinizado para panificación, pasteles y otros artículos comestibles en los cuales se desea incorporar un producto de almidón dextrinizado. Como es natural, en estos casos será necesario usar un agente de satisfacción sano, que no haga daño a la salud, como por ejemplo, ácido acético.

385

Debe entenderse que la palabra "cereales" que empleamos en la presente memoria y en las reivindicaciones, comprende todos los granos y otras substancias vegetales que contienen proporciones considerables de almidón, tales como el trigo, centeno, maíz, arroz, guisantes, frijoles o judías y otros artículos similares, en su estado molido, quebrado o triturado.

390



Igualmente debe entenderse que la expresión "agente de satisfacción", que se usa en esta memoria y

395

en las reivindicaciones anexas, se refiere a todas o a cualquiera de las substancias apropiadas que aseguren una conversión completa de los componentes de almidón que contenga el material en tratamiento, una conversión efectuada de la manera más eficiente, con la cantidad mínima de agente convertidor de almidón y sin que se interpongan ninguno de los componentes no feculosos en la acción que se desea que ejerza el agente convertidor sobre los componentes de almidón.

400

405

En los casos en que se introduce el catalizador convertidor de almidón en forma de un gas, como por ejemplo, el ácido hidroc্লórico gaseoso, se hallará que un exceso del catalizador convertidor de almidón funcionaría como agente de satisfacción para los componentes



MAYO 1937

no feculosos del cereal.

410

Este invento no está limitado a la descripción de esta memoria ni a los ejemplos que tenemos presentados como una ilustración solamente, sino que, al contrario, es susceptible de muy variadas modificaciones y cambios, a juicio de las personas entendidas del arte. En las siguientes reivindicaciones se ofrecen muchos de los puntos de novedad e invención propios de este invento.

415

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Mayo de 1936, bajo el número 81.270, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

420

-o- N o t a -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

425

1º. - El método de convertir el almidón de los cereales, efectuándose dicha conversión bajo las condiciones de humedad que conducen a la producción de formaciones gelatinosas en dichos cereales, y bajo temperaturas adecuadamente elevadas para facilitar la conversión, que consiste en añadir a los cereales un agente inhibidor de congelaciones de los componentes no feculosos, un catalizador convertidor del almidón y un agente de satisfacción para impedir que los componentes no feculosos del cereal absorban con exceso al catalizador convertidor del almidón, con lo cual se aumenta considerablemente la eficiencia convertidora de dicho catali-

430

435

zador convertidor del almidón.

440



2º. - El método reivindicado en el punto 1º., que se caracteriza por la adición, como agente de satisfacción, de un ácido, tal como por ejemplo, el ácido oxálico, el ácido bórico, el ácido acético, el ácido láctico, el ácido propiónico o el ácido fórmico.

445

3º. - El método reivindicado en el punto 1º., que se caracteriza por la adición, como agente de satisfacción, de un aldehído, como por ejemplo, formaldehído, acetaldehído y furfurol.

450

4º. - El método reivindicado en el punto 1º., que se caracteriza por la adición, como agente de satisfacción, de una sal similar al cloruro de cobre, cloruro de níquel y cloruro de cobalto.

455

5º. - El método reivindicado en los puntos 1º., 2º., 3º. y 4º., que se caracteriza por el uso de un agente inhibidor de formaciones gelatinosas de componentes no feculosos, como por ejemplo, una sal o un compuesto de adición de ácido sulfuroso tal como el bisulfito desodio, o los compuestos de adición de anhídridos de ácido sulfuroso, tales como los metabisulfitos o pirobisulfitos, o los derivados de ácido sulfuroso por reducción, tales como el hidrosulfito de sodio o sus compuestos de adición orgánicos con aldehídos y ketonas, tales como formaldehído sulfoxilato de sodio, o sulfuro de hidrógeno o sulfidrilo, y sus derivados, como sulfuro de sodio, polisulfuro de amonio, o xantato de sodio.

460

465

6º. - Mejoras en la degradación de cereales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria cons-

ta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 24 de mayo de 1937.

47C



P. A.
Alberfo de Elizabury

Por Poder