

205694

P.- 10.420.-

B - 3



9 OCT. 1952

205694

9 OCT. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de C.H. BOEHRINGER SOHN, entidad alemana, establecida en Ingelheim (Rin) Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE GRASAS Y ACEITES".

5 Un gran número de substancias han sido propuestas hasta ahora para la estabilización de los aceites de mesa y de las grasas alimenticias, especialmente en la bibliografía de patentes americana. Tanto en las memorias de patentes americanas como también en las inglesas, se describen como antioxidantes para tales grasas y aceites substancias que, consideradas desde el punto de vista fisiológico, hemos de calificar de peligrosas, e incluso de tóxicas. Así por

900
205694



ejemplo en la memoria de la patente británica 652.082 se aconseja no hacer uso de los citados estabilizadores de grasas en los lugares en donde sea válida la Ley de sanidad británica.

5 En las memorias de las patentes de los EE.UU. números 2.486.424 y 2.513.948 se describen procedimientos para la estabilización de aceites de mesa empleando productos de la disociación térmica del ácido cítrico. El aceite mezclado con ácido cítrico se refina, procurando que durante el
10 proceso se produzca preponderantemente ácido acético a la vez que poco anhídrido de ácido itacónico. La formación del anhídrido del ácido citracónico debe evitarse en lo posible, según se menciona expresamente en dichas memorias, puesto que no posee acción lipoestabilizadora alguna.

15 Se conocen y se han ensayado además más o menos unas 1000 materias naturales o sintéticas, que retardan la auto-oxidación de grasas y aceites. Con ellas se reprime el enranciamiento de las grasas, así como secundariamente el que éstas se echen a perder, lo cual en parte es debido a dicho enranciamiento. Ahora bien, al examinar estas
20 substancias, se ha podido comprobar que o bien son tan solo limitadamente activas, respectivamente provocan únicamente en algunos aceites o grasas una estabilización reproducible, o bien desde el punto de vista legal de la alimentación, especialmente teniendo en cuenta la Ley alemana referente a productos alimenticios, son peligrosas en tal grado, que en la
25 práctica no pueden ser aprovechadas. Tales escrúpulos están



906

205694

justificados, pues no es tolerable emplear en el organismo humano una materia de acción indiscutiblemente nociva, que no elimine el deterioro de la grasa, criticable tan sólo parcialmente, sino que únicamente lo retrasa. Mirado desde este punto de vista, no se conoce hasta ahora materia alguna, que satisfaga las condiciones puestas con respecto a un efecto amplio y falta de peligrosidad.

Se ha comprobado ahora, que el ácido citracónico y sus derivados, a excepción del anhídrido, son con respecto a la inalterabilidad de grasas y aceites o de los productos alimenticios con ellas fabricados, tales como la margarina, la mantequilla o similares, de una efectividad tan extraordinaria, que pueden ser equiparados a los esteres del ácido gálico, reconocidos como efectivos en su poder antioxidante, pero fisiológicamente peligrosos, siendo en muchos casos incluso superiores a éstos. Esta clase de asociación es, incluso aplicando la crítica más severa, no solamente inocua fisiológicamente, sino, al igual que las sustancias propias del organismo que participan en el metabolismo, de la mayor importancia para aquel. El ácido citracónico se degrada en el metabolismo a la misma velocidad que el ácido cítrico, y largos experimentos han demostrado su absoluta inofensibilidad.

De acuerdo con el invento, el ácido citracónico, respectivamente sus derivados, a excepción del anhídrido, o bien se mezcla en frío con los aceites o las grasas, o bien se calienta con éstos, respectivamente se les añade

205694



al comenzar la vaporización antes de la refinación. Con ello se consigue una estabilización extraordinaria de las grasas y de los aceites durante el almacenaje posterior. Como derivados del ácido citracónico son especialmente apropiados sus esteres.

Se ha demostrado además que el efecto antioxidante del ácido citracónico se favorece al emplearse a la vez ácido cítrico puro, de forma que este último es a este respecto sinérgico para el ácido citracónico y sus derivados, a excepción del anhídrido.

El presente invento, en contraposición a las memorias de las patentes estadounidenses números 2.486.424 y 2.513,948, se refiere al empleo de ácido citracónico libre, respectivamente al de sus derivados, como antioxidantes. En el proceso de disociación térmica del ácido cítrico no se produce ácido citracónico (compárese por ejemplo la patente alemana 678.985), sino únicamente el anhídrido del ácido citracónico, el cual es ineficaz. Se producen además el anhídrido del ácido itacónico y pequeñas cantidades de ácido mesacónico. Los experimentos han demostrado, que el ácido mesacónico, en ciertas condiciones, posee un efecto pro-oxidativo sobre los aceites y grasas.

El efecto lipoestabilizador del ácido citracónico y de sus derivados ha sido comprobado tanto en los aceites en bruto como también en los refinados, que son de más importancia en la práctica. Tales fueron: el aceite de soja, el de coco, el de cacahuet, el de semilla de algo-

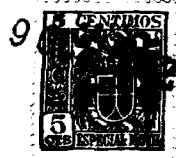
205694



dón, el de sésamo, el de colza y el de pescado. Llama la atención, el que en oposición al empleo que a este particular se da al ácido nordihidrogujarético, el ácido citracónico y sus derivados favorecen siempre positivamente la facilidad de conservación de los aceites y de las grasas, mientras que ello solamente se da en raras ocasiones tratándose del ácido nordihidrogujarético (compárese Ulex-Kröger, Deutsche Lebensmittelrundschau 46, (1950), 256 - 260). El efecto antioxidativo del ácido citracónico y de sus derivados fué examinado, sometiendo los aceites precitados a la acción de la luz, del oxígeno y de la elevación de temperaturas, investigando por los métodos conocidos el curso del grado de acidez, del coeficiente de Lea, del enranciamiento cetónico, del contenido de aldehído libre y de la naturaleza epihidrialdehídica.

El procedimiento de acuerdo con el invento será explicado a continuación con más detalle a base de algunos ejemplos.

En condiciones de oxidación enérgicas, es decir con un tratamiento de unas 5 horas de los aceites y grasas más abajo detallados, a 90° en una corriente de oxígeno, el coeficiente de Lea permaneció por debajo de 8, es decir que al echarse a perder de la grasa no pudo todavía ser comprobado por el sabor, siempre que a la grasa se añadiesen las siguientes cantidades óptimas de ácido citracónico, respectivamente derivados de éste, respectivamente ácido citracónico - ácido cítrico:



205694

EJEMPLOS:

Nº.	Clase de aceite y de grasa	Antioxidante	Cantidad añadida mg/kg
1	Aceite de soja, refinado	Acido citracónico	250-450
5	2 Aceite de sésamo, bruto	Acido citracónico	150-350
3	Aceite de semilla de algodón, refinado	Acido citracónico	200-400
4	Aceite de coco, bruto	Acido citracónico	180-300
5	Aceite de soja, refinado	Citraconato dietílico	300-500
10	6 Aceite de soja, refinado	Acido citracónico Acido cítrico	250-450 relación 3:1
7	Mantequilla de nata agria	Acido citracónico	100-250
8	Margarina de mesa (20% H ₂ O)	Acido citracónico	230-300

15 La representación gráfica adjunta muestra el efecto antioxidante del ácido citracónico en relación con la subida del coeficiente de Lea en el caso del aceite de soja, en comparación con los antioxidantes aquí indicados y tratados en general.

20 Las curvas representadas muestran la subida del coeficiente de Lea en el aceite de soja durante un tratamiento de 5 horas a 90° en atmósfera de oxígeno, a saber:

- Curva 1, sin aditamento de antioxidantes
- Curva 2, con aditamento de tricetilcitrato
- 25 Curva 3, con aditamento de ácido aconítico
- Curva 4, con aditamento de butilhidroxilanol
- Curva 5, con aditamento de octilgalato
- Curva 6, con aditamento de ácido citracónico.

205694



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en ALEMANIA, el 9 de octubre de 1951, bajo el Número B. 17.113 IVa/23a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

5 ---- N O T A ----

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

10 1º. Un procedimiento para la estabilización de grasas y aceites, en especial de los destinados a la alimentación, caracterizado por que o bien se añade en frío ácido citracónico o sus derivados, a excepción del anhídri-
do, a las grasas o los aceites, o se calienta con ellos, respectivamente se le adiciona antes de la refinación, al
15 comenzar la vaporización.

2º. Un procedimiento de acuerdo con la rei-

7¹⁴ 900
205694



vindicación 1, caracterizado por emplearse a la vez ácido cí-
trico.

3º. Un procedimiento de acuerdo con las reivin-
dicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse los esteres del
5 ácido citracónico.

4º. Un procedimiento para la estabilización de
grasas y aceites.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fi-
10 nes que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid

9 OCT. 1952

P. A.

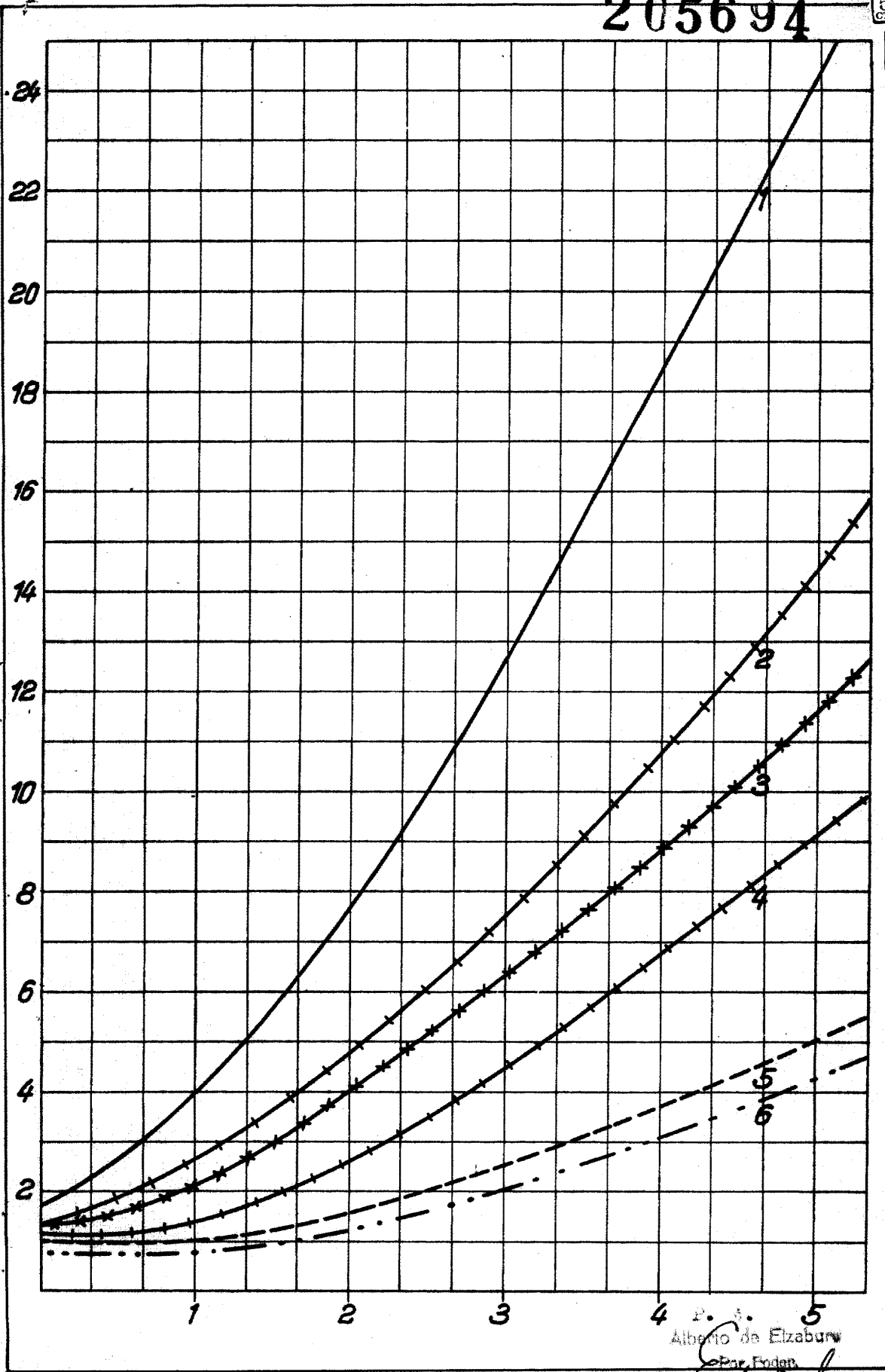
Alberto de Elzaburd

Por Orden

M/L/L.



205694



P. S.
Alberto de Elizaburu
Por Forder

Carl