

320606



PATENTE DE INVENCION

=====

P.D.File 5400/953/957.

320606

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento de preparación de una composición  
de ácido fumárico solubilizada."

---

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en: 61, Broadway, New York 6, New York,  
EE. UU. de A.

=====

La presente invención se relaciona con  
composiciones que contienen ácido fumárico y presentan  
un incrementado ritmo de solubilidad en agua.

Los ácidos orgánicos, particularmente el  
5. ácido cítrico y el ácido tartárico, se han utilizado

320606



- como acidulantes e intensificadores del sabor para una serie de productos alimenticios. El ácido cítrico se ha empleado profusamente con acidulante en productos alimenticios destinados a disolverse en agua; tales productos, debido a la naturaleza delicuescente del ácido cítrico, tienen una inconveniente tendencia a absorber humedad y a formar una pasta en el envase tras permanecer en reposo, especialmente bajo condiciones húmedas y calientes. El ácido fumárico, que es más económico y más fácilmente obtenible que el ácido cítrico, se ha empleado también comercialmente en productos análogos, pero desgraciadamente el ácido fumárico tiene un bajo grado de solubilidad en agua fría, invirtiendo en algunos casos hasta 24 horas en disolverse por completo. Tal ritmo lento de solubilidad es indeseable en su utilización en las mezclas denominadas "bebidas instantáneas". Estas mezclas de bebidas instantáneas son mezclas secas de productos químicos aromatizantes, colorantes y edulcorantes que pueden disolverse en agua fría. Por ejemplo, una mezcla típica contendrá aproximadamente 3,2 partes en peso de ácido fumárico y aproximadamente 11 partes en peso de una mezcla de bebida seca aromatizada con fruta. La resultante porción acuosa ha de obtenerse con un mínimo de agitación y deberá estar libre de material sin disolver. Aunque se conoce la reducción del ácido fumárico a un polvo fino y su ulterior mezclado íntimo con un surfactante aniónico o no iónico, por ejemplo un ester ácido graso de cadena larga parcial de un derivado polioxietilénico de un anhídrido exitol derivado del sorbitol "Tweens", mejorando así el ritmo de solución del ácido fumárico, tales composiciones, al almacenarse a temperaturas ambientes, incluso en un recipien-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



te cerrado, pierden rápidamente este deseable ritmo rápido de solución, perdiendo además gran parte, si no la totalidad, de su carácter solubilizado en períodos inferiores a un mes.

5. La presente invención proporciona nuevas composiciones que contienen ácido fumárico y que poseen un incrementado ritmo de solubilidad en agua. Estas composiciones comprenden (a) ácido fumárico finamente dividido, de un tamaño de partícula de 200 mallas standard estadounidenses (abertura de criba de 0,074 mm) ó menos, preferiblemente de un tamaño de partícula medio de 15 micras aproximadamente; (b) un surfactante no iónico o aniónico, ordinariamente en una proporción del 0,05 al 3% en peso y preferiblemente del 0,1 al 2% en peso, basado en el peso del ácido fumárico; (c) un azúcar, ordinariamente en una proporción de 1/10 parte en peso por lo menos y preferiblemente de 1/10 a 1 parte en peso, por parte en peso de ácido fumárico. Adecuados azúcares incluyen a los monosacáridos y disacáridos, particularmente hidrato de dextrosa y lactosa.
- 10.
- 15.
20. Las composiciones de la invención no sólo poseen un incrementado ritmo de solubilidad, sino que además pueden almacenarse durante prolongados períodos en recipientes cerrados a temperaturas ambientes, sin disminución del ritmo de solubilidad. Son particularmente adecuadas para su empleo en mezclas de "bebidas instantáneas" secas y solubles en agua fría y no absorben grandes cantidades de agua ni forman una pasta al permanecer en reposo.
- 25.
30. El ácido fumárico finamente dividido de un tamaño de partícula de 200 mallas standard estadounidenses (abertura de criba de 0,074 mm) ó menos, puede obtenerse de diver



sas maneras, por ejemplo:

- a) Vertiendo rápidamente una solución acuosa caliente (90 a 100°C) de ácido fumárico sobre hielo o en una mezcla de hielo y agua.
5. b) Neutralizando rápidamente una solución acuosa alcalina concentrada de una sal metálica alcalina o alcalinotérrea de ácido fumárico con un ácido mineral; y
- c) Moliendo ácido fumárico en un "micronizador" (un molino de energía fluida destinado a reducir y clasificar materiales en el deseado tamaño de partícula del orden de la micra).
- 10.

Estos procedimientos de reducción del tamaño de partícula del ácido fumárico ( a excepción del últimamente mencionado) pueden realizarse en presencia del surfactante, lo que tiene luego por resultado un ácido fumárico finamente dividido que tiene encerrada una pequeña cantidad de surfactante que es generalmente suficiente para los efectos de la invención. En el caso del procedimiento de trituración en seco ("micronización" ó "microatomización"), los tres componentes, ácido fumárico, surfactante y azúcar, pueden molerse conjuntamente para obtener la deseada mezcla íntima de los componentes esenciales de las nuevas composiciones de esta invención.

15.

20.

El surfactante empleado puede seleccionarse de las amplias clases de surfactantes aniónicos y no iónicos. Preferiblemente, se emplean surfactantes no tóxicos que sean solubles en agua, por lo menos en la medida en que son empleados en las nuevas composiciones. Como quiera que la mayoría de los surfactantes <sup>actualmente</sup>/disponibles son productos y mezclas técnicas que varían ampliamente en cuanto a eficacia y

25.

30.



concentración, la cantidad de surfactante requerida para obtener los beneficios de esta invención puede variar considerablemente entre un surfactante y otro. En general, esta cantidad será del orden del 0,05 al 3% aproximadamente.

5. Los preferidos surfactantes atóxicos serán muy eficaces dentro del orden del 0,1 al 2% aproximadamente en peso de ácido fumárico. Ejemplos típicos de los preferidos surfactantes incluyen:

	<u>Entidad química</u>	<u>Nombre comercial</u>
10.	Sulfosuccinato dioctil-sódico (aniónico)	Aerosol OT-B
	Monoestearato polioxietilénico de sorbitano (no iónico)	Tween 60
	Diol tetrametildecínico (no iónico)	Surfynol 104
15.	Solución de diol tetrametildecínico y un éter alquil-fenílico de glicolpolietilénico en glicol etilénico (no iónico)	Surfynol TG
	Sulfoacetato lauril-sódico (aniónico)	Lathanol LAL
	Queril-benceno-sulfonato sódico, esencialmente libre de sales inorgánicas (aniónico)	Nacconol NRSF

20. También pueden emplearse mezclas de estos y otros surfactantes aniónicos y no iónicos.

- El componente azucarado de la nueva composición de esta invención puede ser un monosacárido o una mezcla de ellos, tal como glucosa, y/o disacáridos, tal como lactosa. Es preferible la glucosa, especialmente la forma comercial conocida por Cerelesa (hidrato de dextrosa), puesto que esta última es muy eficaz, fácilmente obtenible y relativamente económica. Preferiblemente, se emplea media parte aproximadamente en peso de azúcar por cada parte de ácido fumárico; sin embargo, unas cantidades menores, es decir 1/10 de parte aproximadamente de azúcar por cada parte
- 25.
- 30.



de ácido, no produce apreciablemente una reducción de estabilidad. Por otra parte, unas cantidades mayores de azúcar, hasta partes iguales o más, pueden añadirse, pero como el grado de estabilización no se incrementa apreciablemente,

5. tales cantidades mayores no son recomendables.

De acuerdo con una versión preferida de esta invención, se reduce a un tamaño de partícula de 6 a 8 micras aproximadamente, en un molino de energía fluida, una mezcla de media a una parte aproximadamente en peso de hidrato de dextrosa (Cerelese), aproximadamente una parte en peso de ácido fumárico y 0,01 parte en peso aproximadamente de sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-B), empleando aire ó vapor de agua como impulsor del "micronizador".

10.

De acuerdo con otra versión, se disuelve ácido fumárico en agua caliente (90 a 100°C) en una concentración del 7% aproximadamente en volumen y se añade a la solución sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-B) en una proporción del 0,75% aproximadamente en peso del ácido fumárico. La solución caliente se vierte sobre hielo y el resultante polvo fino, después de secarse, se mezcla íntimamente con un peso igual de hidrato de dextrosa (Cerelese).

15.

20.

Las nuevas composiciones de la invención pueden incorporarse en compuestos aromatizantes, colorantes, edulcorantes, tanto artificiales como naturales, y similares, que sean componentes conocidos de composiciones alimenticias, tales como mezclas de "bebidas instantáneas". La estabilidad de las mezclas bebibles no resulta afectada por la presencia de tales componentes adicionales.

25.

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son en peso y las

30.

320606



1305

temperaturas se indican en°C.

EJEMPLO 1 -

- A 400 partes de ácido fumárico de 200 malas standard estadounidenses (abertura de criba de 0,074 mm),
5. se añadieron 5,6 partes de monoestearato polioxietilénico de sorbitano (Tween 60) disueltas en 10 partes de agua y se mezcló la masa en una mezcladora Hobart N-50 equipada con un agitador de palas que giraban a una velocidad de 20 rpm. Seguidamente, se añadió a la masa en la mezcladora Hobart
10. en un período de 2 minutos, una solución de azúcar en incipiente cristalización (preparada por calentamiento de una solución de 200 partes de sacarosa en una cantidad mínima de agua a 115°, enfriando dicha solución a 110°, añadiendo 0,5 parte de azúcar 10X de confitería (un azúcar altamente refinada en forma de polvo) para nuclear la cristalización
15. y enfriando luego la resultante solución a 105°). La resultante masa se agitó durante 5 minutos, se transfirió luego a un horno al vacío y se secó en él a 80° y 63,5 cm Hg de vacío durante unas 16 horas. El contenido en humedad de
20. la resultante masa era inferior al 0,1%. El producto seco se pasó a través de cribas de 100 y 200 malas standard estadounidenses (aberturas de cribas de 0,149 y 0,074 mm). Se mezcló una cantidad del producto del cribado que contenía 3,2 partes de ácido fumárico, con 11,0 partes de una
25. mezcla bebestible deshidratada y aromatizada con cereza, standard, que contenía aproximadamente un 1,0% de aroma de fruta, aproximadamente un 1,0% de color de Food Drug and Cosmetic (según indica la US Food and Drug Administration) y aproximadamente un 98% de dextrosa. La resultante mezcla
30. se almacenó en un adecuado recipiente con exclusión de aire

320606



y humedad.

A efectos de comparación, se mezcló con 11,0 partes de la base bebestible deshidratada, una mezcla preparada de acuerdo con la patente estadounidense nº 3.009.810 y una preparada de acuerdo con el ejemplo V de la patente estadounidense nº 3.016.299, conteniendo cada una de ellas una cantidad de la composición del ácido fumárico equivalente a 3,2 partes de ácido fumárico. Cada una de las mezclas se almacenó bajo condiciones idénticas. Los resultados de los ensayos sobre solubilidad, en los que se añadieron aproximadamente 15 partes (una cantidad de la mezcla que contenía 3,2 partes de ácido fumárico) a 2.000 partes de agua helada (3º) y se agitaron durante 3 minutos, se indican en la siguiente tabla 1.

15.

TABLA I

Composición de ácido fumárico.	Ensayo inicial.		Después de una semana.		Después de dos semanas.	
	<u>Espuma.</u>	<u>Sólidos</u>	<u>Espuma.</u>	<u>Sólidos.</u>	<u>Espuma.</u>	<u>Sólidos.</u>
Composición del ejemplo 1	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Composición de la patente estadounidense nº 3.009.810.	Ninguno	Ninguno	Abundante.	Ninguno	-	-
Composición de la patente estadounidense nº 3.016.299.	Escasa	Ninguno	Abundante.	Escasa	-	-

Como indican estos resultados, las composiciones de la invención poseían una excelente solubilidad inicial y podían almacenarse durante varias semanas por lo menos, sin pérdida en el ritmo de solubilidad en agua fría. Las composiciones del arte anterior íntimamente mezcladas con un sur-

30.

- 9 320606



factante, ó un sacárido, pero no con ambos, son inadecuadas debido a una deficiente solubilidad inicial, escasa estabilidad en almacenamiento, ó ambas cosas.

EJEMPLO 2 -

5. A una solución de 200 partes de ácido fumárico en 3.000 partes de agua caliente (94 a 100°), se añadieron 1,5 partes de sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-E). La resultante solución se vertió rápidamente sobre 4.000 partes aproximadamente de hielo. El ácido fumárico ultrafino, cuyas partículas promediaban prácticamente en su totalidad unas 15 micras de tamaño, se filtró del licor madre acuoso y se secó a un contenido en humedad inferior al 0,1% en un horno al vacío a 50-60° y 71 cm Hg de vacío.

10. La resultante masa se dividió en dos porciones iguales. Una porción se mezcló "como tal" en una mezcladora Waring para disociar los grumos. La otra porción se mezcló con un peso igual de hidrato de dextrosa (Cerelese, Grado 2001, Corn Products Co.) en una mezcladora Waring, hasta homogeneizarse.

15. La solubilidad de la muestra "como tal" se determinó añadiendo 3,2 partes de la misma a 2.000 partes de agua fría (3°) y agitando la mezcla durante 3 minutos. El material recién preparado era rápida y completamente soluble. Sin embargo, después de su almacenamiento a temperatura ambiente en un recipiente cerrado durante 4 días solamente, esta muestra "como tal" produjo una moderada cantidad de material insoluble al ensayarse para determinar su solubilidad mediante el ensayo anteriormente descrito.

20. La composición conteniendo hidrato de dextrosa se ensayó de manera similar pero empleando 6,4 partes de la

composición para el ensayo. Este material resultó rápida y completamente soluble en agua fría incluso después de un almacenamiento de 30 días.

EJEMPLO 3 -

5. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, con las siguientes diferencias:

1) No se encontraba presente ningún sulfosuccinato dioctil-sódico en la masa anegadora.

10. 2) Se mezclaron 40 partes del ácido fumárico ultrafino íntimamente con 0,4 parte de sulfosuccinato dioctil-sódico y 40 partes de hidrato de dextrosa en una mezcladora Waring.

El resultante producto se almacenó durante 4 semanas en un recipiente cerrado y a temperatura ambiente.

15. La composición fué rápida y completamente soluble en agua fría al ensayarse como se describe en el ejemplo 2, indicando la eficacia de este método de preparación de las composiciones de esta invención.

EJEMPLO 4 -

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, empleando en lugar de 1,5 partes de sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-B), 4 partes de estearato polioxietilénico de sorbitano (Tween 60).

25. El producto "como tal" poseía una excelente solubilidad en agua fría inicialmente, pero después de 7 días de almacenamiento produjo una cantidad apreciable de materiales insolubles en el ensayo de solución.

30. La composición que contenía hidrato de dextrosa poseía una excelente solubilidad en agua fría inicialmente y retuvo esta característica incluso después de 14 días de almacenamiento.

320606  
10 2 3 115  
1965

EJEMPLO 5 -

5. Se mezcló íntimamente en una mezcladora Waring una mezcla de 40 partes de ácido fumárico ultrafino preparada como se describe en el ejemplo 3, parte 1 anterior, 0,4 parte de sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-B) y 40 partes de lactosa (Polvo Impalpable U.S.P., de la Nutschler Chemical Co.). La resultante composición era rápida y completamente soluble después de 5 semanas de almacenamiento en un recipiente cerrado y a temperatura ambiente.

10. EJEMPLO 6 -

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 empleando una mezcla de decinediol tetrametilico y un alquilfeniléter de glicol polietilénico en glicol etilénico (Surfynol TG), en lugar del sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-B). La resultante composición, después de 4 semanas de almacenamiento en un recipiente cerrado y a temperatura ambiente, era rápida y completamente soluble en agua fría.

EJEMPLO 7 -

20. La repetición del procedimiento descrito en el ejemplo 2, pero empleando una parte de sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-B) y 1 parte de diol tetrametil-decínico (Surfynol 104), en lugar de 1,5 partes de sulfosuccinato dioctil (Aerosol OT-B), tuvo por resultado una composición que era fácil y completamente soluble en agua fría incluso después de un mes de almacenamiento en un recipiente cerrado a temperatura ambiente.

EJEMPLO 8 -

30. Se molió en un "micronizador" de 10 cm una mezcla íntima de 99 partes de ácido fumárico y 1 parte de sulfosuccinato dioctil-sódico (Aerosol OT-B), a razón de 2,25 kg

320606



5. por hora, empleando aire como impulsor. El resultante producto tenia un tamaño medio de partícula de 6 a 8 micras en su dimensión más larga. El material finamente sólido se mezcló con un peso igual de hidrato de dextrosa (Jerelose) para producir una composición que era fácil y completamente soluble en agua fría y que en almacenamiento en un recipiente cerrado a temperatura ambiente durante un período superior a 2 semanas, no se deterioró en lo que respecta a su característica de solubilidad.

N O T A

10. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar
15. que el invento se refiere a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica con fecha 14 de Diciembre de 1.964 y número 418.285, acciéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo
20. que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE ACIDO FUMARICO SOLUBILIZADA"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento de preparación de una composición de ácido fumárico solubilizada; adecuada para su empleo como componente de mezcla alimenticia y que contiene ácido fumárico finamente dividido y un surfactante no iónico o aniónico, caracterizado porque se mezcla ácido fumárico finamente
30. te dividido de un tamaño de partícula de 200 mallas standard



estadounidense (abertura de criba de 0,074 mm) ó menos; con un surfactante no iónico ó aniónico y un azúcar.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea del 0,05 al 3% en peso, y preferiblemente del 0,1 al 2% en peso, basado en el peso del ácido fumárico, de surfactante no iónico ó aniónico.
10. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como surfactante se emplea sulfosuccinato dioctil-sódico, monoestearato polioxietilénico de sorbitano o una solución en glicol etilénico de decinediol tetrametilico y un éter alquil-fenílico de glicol polietilénico.
15. 4.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplea 1/10 de parte en peso, por lo menos, y preferiblemente de 1/10 a 1 parte en peso, del azúcar, por cada parte en peso de ácido fumárico.
20. 5.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque como azúcar se emplea un monosacárido o disacárido, preferiblemente hidrato de dextrosa o lactosa.
25. 6.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla del ácido fumárico, el surfactante y el azúcar se realiza en seco.
30. 7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se prepara una solución acuosa caliente de ácido fumárico y el surfactante, el contacto de la solución caliente con hielo ó

320606



1965

una mezcla de agua y hielo para producir una mezcla del ácido fumárico finamente dividido y surfactante, y el mezclado en seco de esta mezcla con el azúcar.

5. 8.- "Procedimiento de preparación de una composición de ácido fumárico solubilizada", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 DIC 1965

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz