



324031

P - 31.374

41/66
"Invention Paulin"

324031

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 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE,
entidad francesa, establecida en 15, quai Anatole France,
Paris, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION CONTRA LAS ALTERACIONES
PRODUCIDAS POR HONGOS DE ORGANOS VEGETALES MANTENIDOS EN UN
RECINTO CERRADO"

=====

El presente invento se refiere a la conservación
de los órganos vegetales y a la lucha contra los hongos pa-
rásitos que tienen tendencia a alterarlos en el curso del
tiempo.

5 Se sabe que determinados artículos perecederos, ta-
les como las uvas, u otros productos vegetales, de los que se
impide la desecación embalándolos en películas de material
plásticos, sufren pérdidas elevadas por razón de las putre-
facciones provocadas por hongos parásitos, tanto más cuanto
10 que la atmósfera de conservación de estos artículos presenta

324031

10 MAR 1952



una higrometría importante.

5 Se han propuesto ya diversos medios para luchar
contra tales alteraciones producidas por hongos. Se ha efec-
tuado con este fin el humedecimiento previo de los productos
a conservar, tales como los frutos, en soluciones fungiciales
Se han efectuado igualmente fumigaciones de los productos en
el curso de su conservación con ayuda de sustancias gaseosas
que poseen propiedades anticriptomágicas. En numerosos ca-
sos, tales procedimientos no son aplicables para la conserva-
10 ción de los artículos alimenticios por razón de la toxicidad
de las sustancias fúngicidas utilizadas. Además, la técni-
ca de las fumigaciones no es utilizable en el curso de la
conservación de los productos en un embalaje de material
plástico.

15 Además, las fumigaciones de anhídrido sulfuroso,
que son utilizadas por ejemplo en la práctica para la con-
servación de las uvas presentan numerosos inconvenientes.
Es en efecto muy difícil dosificar exactamente las cantida-
des de gas enviadas al contacto con las frutas, y hacer ho-
mogénea la atmósfera ambiente. Por otra parte su utiliza-
20 ción no está exenta de peligro para el operador. En la con-
servación de las uvas se ha buscado por lo tanto utilizar
sustancias sólidas que den origen al anhídrido sulfuroso,
que son incorporadas en el embalaje al mismo tiempo que las
25 uvas. La más conocida de estas sustancias o compuestos
generadores es el metabisulfito de potasio que, en contacto
con el agua o con la humedad ambiente, da origen al anhídrido
sulfuroso. Sin embargo el metabisulfito se agota muy rá-
pidamente, y si proporciona al comienzo anhídrido sulfuroso
30 en cantidades frecuentemente tóxicas para las uvas, ya no

324031



produce nada al cabo de algunas semanas.

A título ilustrativo de lo que antecede, se citarán algunos documentos de la técnica que se refieren al dominio del invento.

5 La patente inglesa N^o 803.692 concedida el 29 de
Octubre de 1.958, concierne a un procedimiento para la protec-
ción contra las alteraciones producidas por hongos de produc-
tos vegetales, tales como naranjas o limones, colocados en un
embalaje al menos parcialmente estanco tal como una caja de
10 cartón. Según dicha patente, se dispone en el seno del em-
balaje y en la proximidad del material vegetal, tetraborato
de amonio bajo forma sólida y una sustancia hidratante. Esta
última sustancia mantiene la atmósfera ambiente en el embala-
je con un alto grado de humedad. En contacto con el vapor
15 de agua así emitido, el tetraborato de amonio libera amonia-
co, que es el agente activo de protección contra las altera-
ciones producidas por hongos. En las condiciones de con-
servación previstas por la patente inglesa n^o 803.692 en
cuestión, es la elevación de la temperatura la que provoca
20 una emisión más importante de amoníaco. Dicho de otra ma-
nera, a temperatura constante, lo que es el caso usual para
la conservación por refrigeración, la cantidad de amoníaco
desprendida no es regular ni es regulada. Esta cantidad
es muy importante en los primeros días de conservación y
25 después disminuye ulteriormente. La patente inglesa n^o
803.692 prevé determinados medios adicionales para prolongar
la duración de la eficacia del tratamiento con el amoníaco,
entre otros un medio que consiste en envolver el tetraborato
de amonio en un recipiente con un papel o con un cartón per-
30 meable al amoníaco que retarda el desprendimiento de gas

fungicida. Este medio no permite sin embargo regular la cantidad desprendida de amoniaco en el curso del tiempo, lo cual es un factor indispensable para la conservación de materiales vegetales más frágiles que los agrios (naranjas o limones) tales como las manzanas, las uvas, las ensaladas, etc. El procedimiento de la patente inglesa nº 803.692 no conviene por lo tanto para tales aplicaciones.

La Patente USA nº 2.929.761 concedida el 22 de Marzo de 1.960 describe un dispositivo particular para la protección contra las alteraciones producidas por hongos de productos vegetales embalados. Este dispositivo está constituido por una lámina o película dividida en dos mitades cada una de las cuales está impregnada por un material activo capaz de reaccionar con el material de la otra mitad para dar origen cuando se pliega la lámina, y en presencia de la humedad ambiente, a un gas fungicida (amoníaco). La lámina así plegada es colocada en el embalaje en contacto con los productos a conservar.

Dicho dispositivo, que no se presenta bajo la forma de una película estanca que encierra el agente activo, posee inconvenientes similares a los que eran inherentes al procedimiento de la patente inglesa 803.692 antes citada. En particular, el dispositivo en cuestión, no permite regular el caudal de gases emitidos. Durante los primeros días de conservación, el caudal puede ser importante pero disminuye seguidamente de forma rápida, lo que no permite evaluar de manera satisfactoria las cantidades de amoniaco desprendidas, tal como es indispensable para la conservación de productos vegetales frágiles.

La patente alemana nº 1.131.077 publicada el 7 de

324031



juicio de 1.962 tiene como objeto un procedimiento de protección contra el desarrollo de mohos, destinado por ejemplo al queso, que consiste en embalar el producto a conservar en una lámina de material con revestimiento termoplástico sobre el cual es depositada bajo forma de polvo una sustancia fungicida. Como sustancias antimicóticas, la patente alemana describe especialmente ácidos grasos alfa-beta insaturados, sus sales alcalinas y sus ésteres. El procedimiento descrito en esta patente permite difícilmente regular la cantidad de agente fungicida disponible en un instante determinado. Además, estos agentes no se desarrollan en la atmósfera ambiente que rodea los productos a conservar, sino que son utilizados en contacto directo con estos últimos.

La patente francesa nº 1.317.956 concedida el 7 de Enero de 1.963 concierne a la esterilización de productos perecederos, contenidos en particular en un embalaje de material plástico. Esta patente prevé la introducción del gas esterilizante en el interior del embalaje por difusión a través de la membrana plástica. El gas esterilizante puede ser eliminado seguidamente de la misma manera fuera de la membrana. Esta patente aprovecha las propiedades de difusión de las membranas plásticas pero no prevé la conservación de los productos embalados. El procedimiento en cuestión consiste en una esterilización, es decir una operación a cuyo final todos los microorganismos capaces de provocar alteraciones deben estar destruídos. En tal procedimiento, no se mantiene un agente fungicida en contacto con el producto embalado durante toda la duración de la conservación de éste.

La patente francesa 501.399 concedida el 24 de



enero de 1.920 concierne a un procedimiento para la conservación de productos alimenticios encerrados en recipientes que pueden ser esterilizados previamente y que contienen una sustancia volátil antiséptica o un agente químico que libera dicha sustancia. Por ejemplo un tal agente dispuesto cerca del gollete de un recipiente emite una sustancia volátil que se opone a la entrada del aire en el recipiente. Los medios propuestos en esta patente serían ciertamente insuficientes para la lucha contra los productos fúngicos y además no permiten regular la cantidad de producto antiséptico emitido.

Finalmente, el procedimiento de la patente USA 2.322.493 concedida el 22 de junio de 1.943 tiene como objeto una lámina fibrosa impregnada de un compuesto azufrado susceptible de emitir anhídrido sulfuroso en contacto con el vapor de agua de la atmósfera ambiente de conservación. Dicha lámina está destinada a proteger los productos vegetales, para cuyo embalaje es utilizada, contra el ennegrecimiento originado por la oxidasa en particular para la conservación de las ensaladas. El anhídrido sulfuroso desempeña un papel reductor. Además, la impregnación de una lámina fibrosa colocada en contacto directo con el producto vegetal, por medio de un compuesto azufrado, no permite regular la cantidad de anhídrido sulfuroso emitida en el curso del tiempo. Se trata aquí, no obstante, de un problema esencial para la conservación de los productos frágiles.

Es por lo tanto deseable poner a punto un procedimiento que permita una emisión controlada y continua, durante toda la duración de la conservación, de anhídrido sulfuroso con dosis convenientes.

324031



5 El invento tiene pues como objeto un procedimiento para la protección contra las alteraciones producidas por hongos de órganos vegetales mantenidos en un recinto cerrado, que consiste fundamentalmente en poner en contacto permanente dichos órganos con un gas fungistático, tal como anhídrido sulfuroso, siendo suministrado este gas de manera controlada y continua por al menos un manantial dispuesto en dicho recinto y constituido esencialmente por un compuesto generador de dicho gas, tal como una solución acuosa de un metabisulfito alcalino o alcalinotérreo, contenido en una membrana cerrada, que presenta una permeabilidad determinada para el gas considerado, por ejemplo una película de polietileno.

15 El procedimiento del invento permite inhibir el crecimiento y el desarrollo de hongos parásitos en productos vegetales perecederos durante toda la duración de la conservación de éstos. Se aplica especialmente con ventaja a los productos conservados bajo un embalaje de material plástico.

20 El gas fungistático es preferentemente anhídrido sulfuroso, que puede provenir de una solución de metabisulfito de potasio en agua, en cuyo caso el material que constituye la membrana cerrada es ventajosamente una película de polietileno. Las cualidades de permeabilidad al anhídrido sulfuroso de la película de polietileno aseguran un desprendimiento continuo y constante de este gas. Modificando aisladamente o en combinación el espesor de la película, la superficie del saquito o la cantidad de metabisulfito, se puede regular a voluntad en un valor dado la cantidad de valor dado, la cantidad de anhídrido sulfuroso desprendida.



Según el invento, un saquito, al menos, generador de gas fungistático es colocado en el recinto que contiene el producto a conservar. Este recinto puede ser ventajosamente el embalaje de material plástico, por medio del cual se protege de la desecación el producto vegetal. Se sabe que el embalaje de material plástico considerado puede ser una película continua o discontinua que asegura, por su permeabilidad propia, la eliminación de los productos gaseosos del metabolismo. Según el invento, se establece entonces un estado de equilibrio entre las cantidades de anhídrido sulfuroso emitidas de una manera continua por el saquito generador y las que se difunden a través de la pared del embalaje hacia el exterior, gracias a lo cual se obtiene en la atmósfera ambiente en el seno del embalaje una concentración de anhídrido sulfuroso sensiblemente constante.

Hay que hacer observar que la cantidad de anhídrido sulfuroso a utilizar varía según la temperatura a la que se realiza la conservación de los productos vegetales. A temperatura elevada, el crecimiento y desarrollo de los hongos parásitos son más importantes que a baja temperatura. Es por lo tanto ventajoso que las cantidades de anhídrido sulfuroso emitidas a temperatura elevada sean más importantes que a baja temperatura.

A título de ejemplo, un saquito generador de polietileno de 6 cm x 6 cm, de 150 micras de espesor y que contiene una solución de 1 g de metabisulfito en 15 ml de agua, emite:

A 0°C 0,5 mg de SO_2 por 24 horas.

A 20°C 3 mg de SO_2 por 24 horas.

Hay que hacer observar igualmente que el invento no está limitado de ninguna manera al empleo de compuestos

324031

10 M



generadores de anhídrido sulfuroso. Se pueden utilizar en particular determinados compuestos ya preconizados para las cámaras de conservación de los agrios, tal como sales de amonio cuartenario u otros compuestos susceptibles de emitir amoniaco o también el ortofoenil-fenato de sodio.

El procedimiento del invento está ilustrado por los ejemplos siguientes, siendo relativos los ejemplos 1 y 3 a la conservación de las uvas y mostrando el ejemplo 2 la eficacia fungistática del invento.

EJEMPLO 1

Uvas de la variedad MOSCATEL de Hamburgo que procede de Ville S/Auzon (Vaucluse) cosechadas el 15 de septiembre de 1.964, han servido para constituir varios lotes de 600 g aproximadamente (2 racimos).

Cada lote ha sido encerrado en un embalaje de polietileno de 30 cm x 20 cm de 50 micras de espesor y que presenta 4 perforaciones de 3 mm de diámetro, con un saquito de polietileno de 6 cm x 6 cm de 150 micras de espesor que contiene una solución de 1 g de metabisulfito de potasio en 15 ml de agua. Todos los lotes han sido conservados a 0°C, manteniéndose constante la temperatura durante toda la duración del ensayo. Después de 17 semanas de conservación, no se ha comprobado ningún vestigio de desarrollo de moho mientras que unas uvas conservadas en las mismas condiciones pero sin saquito generador de anhídrido sulfuroso en el recinto de conservación, presentaban sobre los raspajos, los pedúnculos,



las bayas, un desarrollo generalizado de "Botrytis Cinerea". Estas alteraciones habían aparecido sobre los lotes testigo desde la 9ª semana de conservación. Las uvas sometidas según el invento a la acción del anhídrido sulfuroso no presentaban además ni las descoloraciones ni el sabor extraño que son característicos de la utilización de dosis demasiado elevadas de anhídrido sulfuroso.

5

La utilización de saquitos generadores de las mismas características pero cuyo espesor era de 100 a 60 micras se ha revelado igualmente favorable.

10

Una experiencia realizada sobre la variedad de uvas "Gros Vert" ha conducido a resultados análogos al final de 13 semanas de conservación.

15

Se observa al final de esta experimentación que una conservación de larga duración exenta de alteraciones producidas por hongos y que conserva intactas las propiedades organolépticas del material, se puede realizar para 5 a 600 g de uvas gracias a la acción de un saquito generador que presenta las características anteriormente enumeradas.

20

Evidentemente, si la cantidad de uvas a conservar aumenta, se puede multiplicar el número de saquitos en el recinto. Ensayos conducidos con embalajes que encierran, con 3 kg de uvas, 6 saquitos generadores han confirmado estos resultados.

25

EJEMPLO 2

La eficacia fungistática del invento es puesta en evidencia por la experiencia siguiente:

324031

10 MA



Cápsulas de Petri (sin tapa) que encierran un medio nutritivo conveniente (gelosa y copos de avena) han sido sembradas respectivamente con las especies siguientes:

"*Penicillium Expansum* Lk." y "*Botrytis Cineres* Pers.".

5 Después de la Siembra, aquellas han sido encerradas en un embalaje de polietileno de 20 cm x 30 cm de micras de espesor y que presenta 4 perforaciones de 3 mm de diámetro, con un saquito de polietileno de 6 cm x 5 cm de 150 micras de espesor, que contiene una solución de 1 g de metabisulfito de potasio en 15 ml de agua; siendo estas condiciones aquellas en las que se encuentra conservado el material vegetal.

10 La experiencia se ha realizado a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ y a 0°C . Después de 3 meses de permanencia en frío no era visible ningún desarrollo de filamentos de micelios en ninguno de los recipientes de cultivo, mientras que la superficie de cápsulas de Petri sembradas de la misma manera y colocadas en las mismas condiciones pero en ausencia del saquito generador de anhídrido sulfuroso, estaba recubierta de micelio, que presentaba frecuentemente abundantes fructificaciones. La tabla siguiente hace aparecer para cada especie los resultados obtenidos.

SUPERFICIE DE MEDIO NUTRITIVO CUBIERTA DE MICELIO

25

Especies	Cajas testigo		Cajas sometidas a la acción del SO_2	
	0°	$\pm 4^{\circ}(1)$	0°	$\pm 4^{\circ}$
<i>Botrytis Cinerea</i>	65 cm ²	52 cm ²	0 cm ²	0 cm ²
<i>Penicillium Expansum</i>	52 cm ² (2)	72 cm ² (2)	0 cm ²	0 cm ²



- (1) Después de 2 meses solamente
- (2) Numerosas fructificaciones se han desarrollado además.

EJEMPLO 3

5 Los resultados muy satisfactorios obtenidos en el
Ejemplo 1 han sido verificados sobre lotes importantes de
400 kg de uva "Moscatel de Hamburgo" con el fin de demostrar
la eficacia del procedimiento del invento sobre las cantida-
des industriales de productos vegetales a conservar.

10 El ensayo se ha referido a la variedad "moscatel
de Hamburgo". Los racimos que provienen de Ville sur Auzon
(Vaucluse) han sido cosechados el 21 de Septiembre de 1.965
en las condiciones de la práctica corriente.

15 Se ha constituido lotes de 3 kg. aproximadamente
de uvas y se han colocado en embalajes de polietileno de 30
cm x 40 cm, de 100 micras de espesor y perforados por 8 ori-
ficios de 3 mm de diámetro. En cada embalaje, 4 o 5 saqui-
tos generadores han sido colocados en contacto con los raci-
mos entre éstos y la cara superior del embalaje. Seguidamen-
te los embalajes han sido cerrados por soldadura con calor.
20 Los generadores de anhídrido sulfuroso presentaban las carac-
terísticas siguientes: Consistían en saquitos de polietile-
no de 7 cm x 5 cm, de 100 micras de espesor que encerraban 15
ml de una solución de 1 g de metabisulfito de potasio en agua.
Además se han previsto un determinado número de lotes testi-
25 gos, a saber:

- Testigos conservados en el aire sin embalaje.
- Testigos embalados sin generadores de gas sulfuroso

324031

10 M



Los embalajes han sido colocados en cámara isotérmica a -1°C ; esta temperatura ha sido mantenida constantemente durante toda la duración del ensayo.

Se han efectuado retiradas de una manera escalonada.

5 Se han previsto 7 retiradas, siendo la última al final de la semana 20^a de conservación. En cada retirada se han efectuado observaciones referentes al color de las bayas, el aspecto de los raspajos y de los pedúnculos, y el sabor. Una apreciación general que tiene en cuenta el aspecto de los racimos y el sabor se ha elaborado además.

10 Se han apreciado igualmente las cantidades de gas sulfuroso fijadas por las uvas y se ha utilizado a este efecto el método de microdosificación descrito por Grant W.M.- Colorimetric Determination of Sulphur dioxide- Ana. Chem. 1.947, 19, 5, 345 y por Steigmann A. -A New Colour reaction for sulphurous acid-J. Soc.Chem. Ind. 1.942, 61 1-18 continuada por Dupaigne P. -Contribution á l'etude d'un microdosage de l'anhydride sulfureux dans les moûts de raicins. Ann. Fals. Fraudes, 1.951, 44, 11-121. Se ha apreciado igualmente el contenido en anhídrido sulfuroso de la atmósfera de los embalajes.

Los resultados obtenidos permiten las observaciones siguientes:

- 25 - La utilización de los saquitos generadores ha permitido luchar con una eficacia total contra la aparición de moho durante toda la duración de la conservación (20 semanas).
- Esta acción favorable, en lo que se refiere a desarrollo de moho de los saquitos generadores no ha modificado las cualidades organolépticas de las uvas cuyo sabor y aspecto han permanecido excelentes. Los raspajos se han mantenido verdes

324031

10 M



y turgentes por el hecho de la fuerte humedad relativa producida en el interior de los embalajes.

5 - Los lotes testigos se han alterado muy rápidamente (desde la 4ª semana de conservación).

- El límite de la conservación parece determinado únicamente por la vejez de los granos de determinados racimos y de ninguna manera por la aparición de moho o por el desarrollo de un sabor extraño.

10 - Las cantidades de anhídrido sulfuroso fijadas por la uva son del orden de 1 mg por cada 100 g de granos. Estos contenidos son muy inferiores a los que se presentan en numerosos productos alimenticios de consumo corriente (los vinos en particular).

15 La concentración de gas sulfuroso en la atmósfera del embalaje ha sido mantenida apreciablemente constante durante toda la duración del ensayo en el valor de aproximadamente 1/10.000 del volumen libre del embalaje.

20 Gracias a la emisión continua y controlada de gas sulfuroso prevista por el invento, ha sido posible pues conservar por refrigeración y en embalaje de polietileno uvas "Moscatel de Hamburgo" durante 20 semanas sin que aparezca moho y sin que se modifiquen las cualidades organolépticas de los racimos, en particular sin que los raspajos se desequen o ennegrezcan.

25 El procedimiento del invento se aplica ventajosamente a los frutos y legumbres a los que, para protegerlos de las pérdidas de masa por desecación, se está obligado a conservar en un embalaje cerrado de material plástico. El
30 invento puede ser utilizado igualmente para la conservación

324031

10 MAR



5 de los productos vegetales no alimenticios que deben ser conservados en el seno de un embalaje que realice una humedad relativa elevada, por ejemplo plantas de fresas, plantas forestales, plantas vivaces, bulbos, cormus, rizonmas, dientes de lirios de los valles, semillas, granos, flores, etc.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 23 de Marzo de 1.965, bajo el número 10.383, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

15 1.- Un procedimiento para la protección contra las alteraciones producidas por hongos de órganos vegetales mantenidos en un recinto cerrado con ayuda de un agente fungistático dispuesto en dicho recinto, caracterizado porque se ponen en contacto permanentemente dichos órganos con un gas fungistático, siendo suministrado este gas de manera controlada
20 y continúa por al menos un manantial dispuesto en dicho recinto y constituido esencialmente por un compuesto generador de dicho gas, estando contenido dicho compuesto en una membrana cerrada, que presenta una permeabilidad determinada para el gas considerado.



2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque, como gas fungistático, se utiliza anhídrido sulfuroso.

5 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el compuesto generador de anhídrido sulfuroso es una solución acuosa de un metabisulfito alcalino o alcalino-térreo.

10 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material que constituye la membrana cerrada es una película de polietileno.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el recinto que contiene el producto a conservar es un embalaje de material plástico, por medio del cual se protege de la desecación al producto vegetal.

15 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque para hacer variar la cantidad de anhídrido sulfuroso suministrada al recinto, se modifica aisladamente o en combinación el espesor de la membrana, la superficie de la membrana o la cantidad de compuesto generador encerrado en la membrana.

20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se determina la concentración de anhídrido sulfuroso en función de la temperatura de almacenamiento del volumen y del tipo de producto a conservar, de las dimensiones del recinto, de almacenamiento o del tiempo de almacenamiento, entre otros.

8.- Un procedimiento para la protección contra las alteraciones producidas por hongos de órganos vegetales mantenidos en un recinto cerrado.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede-

324031 10



y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 10 MAR 1966

P. A.

5

Alberto de Elzaburu
Por Poder