

A 93.595  
Docket 3396 LH(AMS)

333643



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 22 de Noviembre de 1.966, bajo el N<sup>o</sup>. 333.643

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de WALLACE & TIERNAN INC., entidad norteamericana, establecida en 25 Main Street, Belleville, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR HARINA, O MASA PARA PAN PRE  
PARADA CON HARINA, PARA MADURARLA"

-----

Esta invención se refiere a procedimientos y composiciones para el tratamiento de productos de molienda de cereales, y específicamente para tratar harina con el fin de madurarla para su mejor utilización en la fabricación de pan y otros alimentos horneados o cocidos.

5

Durante mucho tiempo se ha aceptado como re-



5 gla general que la harina se mejora para fines de horneado o cocción por medio de la llamada acción de maduración. Realmente, mucha de la harina de trigo producida es relativamente inadecuada para ser sometida a horneamiento inmediatamente después de su molienda. El efecto fundamental de la maduración de la harina se manifiesta por una mejora en los panecillos u hogazas de pan acabadas o similares, con respecto a factores tales como los siguientes: el volumen de la hogaza o panecillo (que es mayor para una cantidad dada de harina), su grano, su textura, el color de la corteza y el color de la miga, y otras características de la miga que se determinan en los llamados ensayos de agrietamiento y de desmenuzamiento. En general, el objeto es conseguir pan y productos horneados similares que son ligeros, blandos y adecuadamente húmedos, aunque suficientemente firmes o elásticos, y que tienen propiedades internas y de la corteza de una naturaleza agradable y apetitosa.

15 Un efecto adicional importante de la maduración de la harina es una mejora en las características de viscosidad, o más generalmente, en las propiedades reológicas de la masa hecha a partir de la harina, con lo que la masa es más uniforme y menos adherente, o, dicho de otro modo, de un estado físico tal que el panadero puede manejarla con menos dificultad, por ej. a través de las operaciones sucesivas de mezclado, amasado, crecimiento o similares, y a través de varias operaciones, como las implicadas en su partición, redondeamiento, moldeo y cocción.

25 Antiguamente, la harina se maduraba convencionalmente almacenándola durante períodos de tiempo más bien



largos, por ej. durante varios meses o más, pero en los últimos años se han empleado agentes químicos con el objeto de conseguir la acción maduradora sin un largo almacenamiento. Los agentes que se han empleado para esto con más éxito han sido ciertos gases reactivos, de los que el dióxido de cloro es el preferido usualmente.

El tratamiento de la harina con gases es un poco engorroso, requiere aparatos más bien complejos, y puede ser difícil de controlar para conseguir resultados óptimos. El dióxido de cloro en forma concentrada presentaría un problema de riesgo de explosión, de modo que este gas ha de ser generado usualmente en el lugar de su empleo, y ha de producirse o suministrarse con ayuda de equipo especial que asegure su dilución con una gran proporción de aire. Aunque se han conseguido éxitos considerables en el blanqueamiento de la harina, que no es lo mismo que su maduración, con composiciones químicas sólidas secas que comprenden peróxido de benzóilo, que se emplean en forma pulverulenta y en muy pequeñas proporciones, y que por tanto se mezclan de un modo simple con la harina seca, se ha hecho sentir siempre la necesidad de un agente de maduración que pueda aplicarse de una forma igualmente simple, o bien a la harina (por ejemplo, en el molino), o a la mezcla de la masa al ser fabricada en la panadería. En las operaciones de horneado se han empleado ciertos agentes de mejora, tales como los bromatos y yodatos, y especialmente el bromato de potasio, con ciertos resultados deseables en la hogaza u otros productos finales, como por ej. mejor textura y volumen de la hogaza. Sin embargo, estos agentes no cumplen en la mayo-



ría de los casos con los requerimientos de una acción de maduración en la harina. No reaccionan en la harina sola, tanto en seco como en húmedo, sino que actúan en la mezcla de la masa solamente cuando ha tenido lugar la fermentación por la levadura, con la correspondiente generación de ácido, y durante esta fermentación. Como máximo, sólo tienen un efecto limitado sobre las propiedades reológicas o de manejo de la masa. En la práctica, los bromatos y los yodatos representan una clase de agentes que se conocen como mejoradores de la masa y que se emplean en las panaderías para realizar ligeras modificaciones en las propiedades de horneado de la harina, que ya ha recibido la mayor parte del tratamiento de maduración que necesita.

La presente invención se refiere al descubrimiento de una nueva clase de agentes para madurar la harina, y específicamente al descubrimiento de que puede conseguirse una acción de maduración efectiva tratando la harina (bien sola o en la masa) con uno o más agentes del grupo que se define más adelante, que son ciertos compuestos químicos que pueden definirse preliminarmente como derivados del ácido azodicarboxílico, y que al parecer no se han empleado hasta ahora para el tratamiento de la harina, o no se ha sabido que eran capaces de realizar una acción de maduración.

Estos compuestos son no gaseosos y no explosivos, y tal y como se emplean representan adiciones inofensivas e inocuas para la harina y los productos comestibles fabricados a partir de la misma. Como se explica más adelante, tienen una acción de maduración sorprendentemen



te efectiva en la harina, tanto en lo que se refiere a las características finales del producto horneado, como con respecto a las propiedades reológicas, y otras, de la masa, mientras que al mismo tiempo, y especialmente en sus formas preferidas, muestran otras ventajas, como se explicará. La invención se refiere más particularmente a un procedimiento para el tratamiento de la harina para madurarla, que comprende mezclar este compuesto químico con la harina (sola o en la masa), preferiblemente en proporción relativamente muy pequeña. Las composiciones de la invención comprenden preparaciones que contienen la sustancia química de la clase descrita mezclada o dispersada uniformemente con un material de vehículo apropiado (preferiblemente en forma pulverulenta seca), que puede ser enteramente inerte, o que puede incluir, al menos en parte, sales u otras sustancias que tienen otros usos o efectos en la harina o en la masa.

Los compuestos empleados en la invención pueden definirse más particularmente como ésteres, amidas, amidinas, y ésteres y amidas mixtos, del ácido azodicarbónico, también conocido como ácido azodifórmico. Los ingredientes o materiales activos que se estudian pueden describirse por tanto como compuestos azoicos alifáticos que tienen la siguiente fórmula estructural:



Ha de entenderse que el ácido azodicarbónico, que por sí mismo es un compuesto inestable que no tiene interés práctico para los fines de la presente invención, pero del



que pueden definirse como derivados los compuestos descritos, tiene la fórmula teórica anterior, en la que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos OH, y  $R_3$  y  $R_4$  son átomos de oxígeno.

En los compuestos comprendidos por la invención,  $R_3$  y  $R_4$  son radicales divalentes y  $R_1$  y  $R_2$  son radicales monovalentes, constituidos de tal modo que en ningún caso hay un átomo de carbono (si lo hay) de este radical que esté unido directamente a un átomo de carbono de la estructura básica. En los ésteres y las amidas, y en los compuestos mixtos de esa clase,  $R_3$  y  $R_4$  son, cada uno de ellos, átomos de oxígeno, mientras que  $R_1$  y  $R_2$  están seleccionados de una clase que consta de grupos alcoxi y grupos  $NH_2$ , tanto sustituidos como no sustituidos. Es decir, en las amidas o semi-amidas, el grupo  $NH_2$  puede estar como tal, o como un radical en el que uno de sus átomos de hidrógeno, o ambos, se sustituye por un grupo apropiado; estos casos alternativos pueden definirse como la clase de grupos  $NH_2$  sustituidos o no sustituidos. En el caso de las amidinas,  $R_3$  y  $R_4$  son, cada uno, un radical  $NH$ , mientras que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos  $NH_2$  sustituidos o no sustituidos.

Se ha comprobado que las amidas (empleándose en la Memoria este término para indicar también las amidas sustituidas, a no ser que se indique otra cosa) del ácido azodicarbónico tienen ciertas características especiales en la invención, proporcionando ventajas particulares, y prefiriéndose por lo tanto en la presente invención en muchos casos. Las amidas parecen ser las más activas, tener la mayor ausencia de cualquier característica posible de toxicidad, y proporcionar una conveniencia es-



pecial en su empleo. Son sustancias sólidas, disponibles en forma de polvo seco, y pueden ser efectivas al ser mezcladas con la harina o la masa en proporciones relativamente muy pequeñas. Tienen la propiedad, muy deseable, de que su acción de maduración sólo tiene lugar cuando la harina se mezcla con agua; cuando se hace esta mezcla, su acción es extremadamente rápida, siendo esencialmente instantánea, para fines prácticos, en la fabricación de la masa. Así pues, las amidas pueden mezclarse con la harina a medida que se acaba de preparar en el molino de harina, o cuando está acabada, y después al ser fabricada la masa final tienen una acción de maduración muy rápida; alternativamente, pueden emplearse en la panadería, al preparar la masa o la mezcla esponjosa.

De las amidas, la más activa resulta ser la más simple, o sea la azodicarbonamida, que es el compuesto de la fórmula anterior en el que  $R_1$  y  $R_2$  son, cada uno, un grupo  $NH_2$  (no sustituido), y  $R_3$  y  $R_4$  son, cada uno, un átomo de oxígeno. Amidas diferentes, pero sin duda muy útiles, son las de carácter sustituido, o sea, en las que los átomos de hidrógeno de los grupos  $NH_2$  se sustituyen por radicales orgánicos, preferiblemente radicales alcohólicos, tales como el metilo, etilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo y similares. Aunque puede sustituirse un número cualquiera de los cuatro átomos de hidrógeno sustituyibles (en los dos grupos  $NH_2$ ), por razones de conveniencia práctica se preparan compuestos de carácter simétrico, es decir, aquellos en que se sustituye un hidrógeno de cada grupo, o en los que se sustituyen los dos hidrógenos de los dos grupos. También se dan más adelante ejemplos espe

cíficos de amidas sustituidas.



La utilidad de las amidinas del ácido azodicar-  
bónico en la presente invención es similar a la de las  
amidas, ya que las amidinas son generalmente sustancias  
5 sólidas y no ejercen acción de maduración en la harina  
mientras está en estado seco. La reacción tiene lugar rá-  
pidamente cuando se añade agua o cuando está presente, co-  
mo en las mezclas de la masa, pero este tipo de compuesto  
no es tan activo como las amidas. La más simple de las  
10 amidinas, o sea la azodicarbonamidina (que a veces se de-  
nomina azodicarbondiamidina) parece ser preferible a las  
demás desde el punto de vista de su actividad, pero ha de  
entenderse que las amidinas en las que hay uno o más áto-  
mos de hidrógeno sustituidos en los grupos  $NH_2$  se caracte-  
15 rizan por una útil capacidad para madurar la harina. Como  
en el caso de las amidas, el término amidinas se utiliza  
en la Memoria en línea generales incluyendo los compues-  
tos sustituidos, entendiéndose que las sustituciones en  
los grupos  $NH_2$  pueden efectuarse de la misma manera que  
20 para las amidas, del modo más conveniente en forma simé-  
trica, y preferiblemente con radicales alcohólicos tales  
como los indicados anteriormente, o en cualquier otro lu-  
gar de la Memoria, con respecto a las amidas. Se tendrá  
en cuenta también que las amidinas pueden prepararse, y  
25 emplearse para los fines de la presente invención, bien en  
la forma de base libre o en la forma de sales de ácidos  
minerales convencionales por ejemplo, siendo ejemplos de  
tales sales los sulfatos y los clorhidratos.

Los ésteres del ácido azodicarbónico son de  
30 igual modo efectivos como agentes de maduración de la ha-



rina, pero tienen algunas diferencias significativas con respecto a las amidas y las amidinas. Los ésteres son generalmente líquidos, de modo que su aplicación a la harina seca requiere que sean pulverizados sobre la harina o dentro de la misma, o que sean aplicados previamente (por ejemplo por pulverización o por evaporación a partir de un disolvente) sobre partículas de un vehículo sólido adecuado tal como el cloruro de sodio u otra sal inorgánica. Realmente, aunque los ésteres en forma líquida pueden incorporarse directamente en mezclas de masas para pan en su estado líquido en cualquier disolución o emulsión apropiada, un modo efectivo de introducirlos es en forma de dispersión sobre un vehículo seco. Los vehículos adecuados comprenden cloruros, sulfatos y fosfatos de metales alcalinos (incluyendo el amonio) y alcalinotérreos. Como se observará, los ésteres son compuestos del tipo correspondiente a la fórmula estructural anterior, en la que  $R_3$  y  $R_4$  son, cada uno, un átomo de oxígeno y en la que  $R_1$  y  $R_2$  son grupos orgánicos que incluyen un átomo de oxígeno para unirse a los átomos de carbono del residuo azodicarbónico, siendo estos grupos preferiblemente grupos oxialifáticos. Es decir, cada  $R_1$  y  $R_2$  puede ser un grupo alcoxi, siendo lo más usual que cada uno de ellos sea igual al otro. También aquí, como en el caso de las amidas y amidinas sustituidas, las porciones de alcohol de los grupos alcoxi pueden ser una cualquiera del tipo ilustrado por los radicales metilo, etilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo y radicales similares.

Una característica adicional especial de los ésteres es que reaccionan esencialmente de un modo inme-



diato al mezclarse con la harina, aun pudiendo no haber  
agua presente. Así pues, la acción de maduración tiene lu  
gar rápidamente al tratar la harina seca. Para algunos fi  
nes esto puede representar una ventaja, pero generalmente  
5 se ha comprobado que la harina que no ha sido afectada  
por un agente químico de maduración tiene propiedades de  
conservación algo mejores, especialmente en estaciones o  
climas cálidos. Los ésteres son algo menos activos que  
las amidas y las amidinas, ya que, por ejemplo, para pro  
ducir un efecto de maduración dado se requiere una canti  
10 dad de azodicarboxilato de dietilo varias veces mayor que  
la necesaria de azodicarbonamida.

Otros compuestos útiles en la invención, in  
cluidos en la clase general definida anteriormente, son  
15 los llamados ésteres y amidas mixtos del ácido azodicarbó  
nico. En estos compuestos, que tienen la misma fórmula bá  
sica expuesta anteriormente,  $R_3$  y  $R_4$  son, cada uno, un  
átomo de oxígeno, pero de los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , uno es  
un grupo formador de éster y el otro es un grupo  $NH_2$ , o  
20 éste grupo en forma sustituida, exactamente igual a lo ex  
plicado anteriormente en relación con las amidas. Por con  
veniencia en su definición, puede considerarse que el com  
puesto tiene en  $R_1$  un grupo alcoxi y en  $R_2$  el grupo  $NH_2$ ,  
o este grupo formador de amida en forma sustituida; como  
25 la fórmula básica es simétrica, para fines de su descrip  
ción no tiene importancia cuál de los dos grupos se defi  
ne como situado a uno u otro extremo de la molécula. Ha  
de entenderse que los grupos alcoxi y formador de amida  
pueden ser, respectivamente, exactamente igual a los des  
critos anteriormente con respecto a los ésteres y amidas,  
30



pudiéndose aplicar los mismos ejemplos. Así, el tipo más simple consiste en la amida no sustituida (en el que  $R_2$  es  $NH_2$ ) y un grupo éster simple correspondiente, tales como los radicales metoxi o etoxi. Para abreviar, a un éster y amida mixtos del tipo que se estudia en la presente invención puede denominársele una éster-amida mixta.

Las éster-amidas mixtas del ácido azodicarbónico son agentes de maduración útiles para la harina, y, al contrario que los ésteres puros, en general son productos sólidos que pueden prepararse en forma de polvo para ser mezclados fácilmente con la harina. Como las amidinas y las amidinas, para ejercer su acción de maduración no reaccionan inmediatamente al ser mezclados con la harina; sólo muestran su efectividad cuando hay presente humedad, como por ejemplo en la fabricación de la masa. No obstante, a lo largo de períodos de tiempo considerables, las éster-amidas mixtas del ácido azodicarbónico tienen cierta tendencia, una vez mezcladas con la harina, a descomponerse, o a desaparecer de hecho. Si se emplean en el momento de fabricar una mezcla de masa para pan, o si se aplican a la harina no más de unas semanas antes, por ejemplo, de ser utilizada en la fabricación de la masa, estas sustancias son útiles como agentes de maduración, con resultados similares en líneas generales a los conseguidos con las amidinas y los ésteres. Su actividad resulta ser algo inferior a la de las amidinas, ya que se requieren mayores cantidades para conseguir resultados óptimos.

Al llevar a cabo el procedimiento del tratamiento de la harina con uno u otro de los agentes descritos anteriormente, usualmente es importante, o al menos



preferible, disponer una mezcla del compuesto (o compuestos) con un vehículo adecuado, aplicándose después la composición resultante a la harina por medio de un mezclado en toda su masa. El vehículo es, preferiblemente, un material en forma de polvo muy fino, adecuado para conseguir un mezclado efectivo con la harina, siendo ejemplos de vehículos apropiados el almidón, o sea, en forma de almidón de maíz, harina y sal común (cloruro de sodio), siendo todos ellos materiales esencialmente inertes en lo que se refiere al tratamiento de la harina. Pueden emplearse otras sales inorgánicas, tales como otras sales de ácidos minerales (particularmente cloruros, sulfatos y fosfatos) de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, considerándose el amonio como de la clase de los metales alcalinos. El vehículo elegido ha de ser un material estable, no tóxico e inocuo, y de un tipo tal que no comunique ningún sabor no deseable a la harina. Si la adición del agente de maduración se hace a la harina, se prefiere un material que no contenga cenizas, tales como el almidón o la propia harina. Pueden utilizarse composiciones similares para su incorporación en la masa o en una mezcla seca, que ha de hacerse justamente antes de la preparación de la masa, pero en esta operación es muy satisfactorio un vehículo tal como la sal (cloruro de sodio). Se observará que el vehículo facilita de modo efectivo la incorporación y la dispersión o distribución del agente activo en la harina o mezcla de la masa, es decir, de modo que el agente llega más o menos uniformemente a todos los puntos de la masa o corriente de harina que está tratándose.

Como se ha explicado anteriormente, la amida



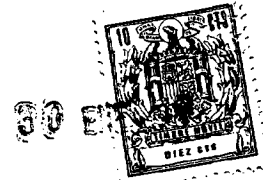
no sustituida, o sea la azodicarbonamida específicamente  
(que también se llama azodiformamida) se prefiere en la  
presente invención como agente activo, porque resulta ser  
el más activo de todos, es el más fácil de fabricar y es  
de empleo conveniente. Es un polvo amarillo estable, que  
puede transformarse fácilmente en mezclas íntimas y uni-  
formes con una amplia variedad de materiales de vehículo  
en polvo (o incluso vehículos en gránulos finos o cristali-  
nos), para conseguir una fácil aplicación a la harina,  
a la mezcla seca de masa para pan, o a la masa para pan  
húmeda.

Una característica más de la invención es que  
la composición mejorada puede incluir otros ingredientes  
útiles para fabricar pan, bien como parte del vehículo, o  
como todo él. Las preparaciones que han de emplearse, por  
ejemplo, para tratar la harina o la masa en la panadería,  
pueden incluir no solamente sal sino, adicionalmente o al-  
ternativamente, los materiales tales como sales alimentici-  
as de levaduras que se emplean comúnmente. Estas últimas  
sustancias incluyen uno o más de los compuestos como el  
sulfato de calcio, el cloruro de sodio y el cloruro de  
amonio. También es posible combinar el agente de trata-  
miento (particularmente cuando el tratamiento ha de efec-  
tuarse en el molino, o de algún otro modo en la harina,  
algún tiempo antes de su empleo en la preparación de la  
masa) con otros agentes activos, tales como los peróxidos  
orgánicos que se utilizan en el blanqueado de la harina,  
por ejemplo el peróxido de benzoílo, como por ejemplo en  
su forma preferida, el peróxido de dibenzoílo. Así, se ha  
comprobado que las combinaciones de azodicarbonamida con



peróxido de dibenzoílo, preferiblemente con un material de vehículo adicional tal como el alumbre potásico, el carbonato de calcio y los fosfatos de calcio, constituyen agentes efectivos para madurar y blanquear la harina. Estos ingredientes activos resultan ser enteramente compatibles, sin que en ninguno de ellos haya ningún deterioro o efecto perjudicial diferente por causa de la presencia del otro. Ha de entenderse que cuando se mezcla tal preparación con la harina, la operación de blanqueado comienza rápidamente y continúa a lo largo de un período de tiempo, mientras que la acción de maduración por la azodicarbonamida se demora hasta que la harina tratada se mezcla finalmente con agua durante la preparación de la masa.

La cantidad de agente de maduración que ha de emplearse para conseguir los resultados óptimos varía con el tipo específico y la composición de tal agente, como se ha indicado anteriormente, y también con la clase de harina. Los resultados óptimos se definen como una acción de maduración óptima; esta acción será incompleta si se emplea una cantidad insuficiente de la sustancia química. Un exceso del agente puede dar también como resultado un estado de la harina que es algo menos deseable que el efecto de una maduración óptima, pudiéndose observar este estado resultante de un tratamiento excesivo, por ejemplo en el pan acabado, por un volumen algo menor de la hogaza (con un peso dado de harina), y una textura algo más gruesa que la óptima. Como se observará, las cantidades óptimas para un agente dado y una harina dada pueden determinarse fácilmente por medio de ensayos simples, por ej. por medio de ensayos de horneado o cocción, como los que



son convencionales tanto en la industria de la molienda como de la cocción para controlar las operaciones de tratamiento de la harina o de la fabricación de la masa.

5 Como ejemplo de varios agentes específicos que pueden emplearse, y particularmente como ejemplo de las cantidades requeridas en la mayoría de los casos (con la harina dada) para obtener resultados sustancialmente óptimos, en la Tabla 1 siguiente se dan datos ilustrativos. En cada línea de esta tabla, las características de volumen y de textura del pan fabricado con la harina tratada representan resultados que pueden caracterizarse como relativamente buenos, en realidad muy próximos a los óptimos, para el agente de tratamiento particular empleado y la harina particular empleada. Como se ha dicho anteriormente, las cantidades de agente para conseguir el efecto óptimo varían con diferentes harinas, y también pueden alterarse si difieren los requerimientos de los resultados, por ejemplo si en un caso dado se desea una maduración que no llega a ser completa.

15  
20 En la tabla, el compuesto empleado en cada caso se identifica por los varios constituyentes que forman  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  de la fórmula anterior de los derivados del ácido azodicarbónico. La concentración expresa la cantidad empleada para tratar la harina, en partes por millón en peso. En todos los casos se fabricó masa para pan a partir de la harina, o sea poco después del tratamiento, y se midió el volumen de las hogazas de pan resultantes, en comparación con las hogazas de pan producido a partir de la misma clase de harina sin tratamiento. Así pues, en  
25  
30 la tabla se muestra, en cada caso, el tanto por ciento de



5 aumento en el volumen de la hogaza que se consigue por medio del empleo del agente de tratamiento definido. Todas las fórmulas de las masas, y las operaciones de mezclado y de cocción, eran de tipo normalizado, equivalente a la práctica convencional (en las panaderías comerciales) para fabricar pan blanco de buena calidad. La harina empleada era la misma en todos los casos, concretamente una harina de trigo (o sea, blanca), y más específicamente una harina registrada de la costa occidental, seleccionada por su pronunciada respuesta a la oxidación.

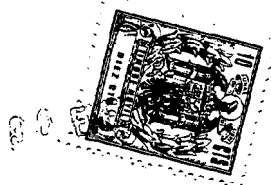
10





La llamada calificación de la textura que se da en las dos últimas columnas de la tabla representa un sistema de calificación para evaluar las propiedades preferidas del pan acabado. Al llevar a cabo esta evaluación, la escala empleada por el observador u observadores varía entre 70 y 100. Las observaciones son todas en realidad, estimaciones sobre el aspecto, el tacto y similares; los valores numéricos se dan a juicio del observador u observadores, según la escala indicada, en la que, para cada una de las propiedades dadas, el 100 representa esa propiedad tal como debería ser en el mejor pan de uso general (según las normas convencionales del mercado); el intervalo de 90-100 es satisfactorio, de 80-90 es bueno, y de 70 a 80 es deficiente. Se dan separadamente juicios independientes de las hogazas o sus estructuras interiores, en lo que respecta a la forma del grano, textura, color de la miga, color de la corteza, fractura, desmenuzamiento y simetría de la forma. La granulación se clasifica por comparación con fotografías de muestras empleadas como modelo normal, mientras que la textura se determina por medio del sentido del tacto, y todas las demás propiedades, por inspección visual. La "calificación final de la textura", por ej. como se da en la tabla anterior, es un valor medio de todas estas propiedades. Se observará que se llegó a una calificación de estas características tanto para el pan no tratado como para el pan fabricado con la harina tratada en cada caso, es decir, por comparación directa.

Se observará que el compuesto Nº 1 de la tabla, o sea el éster de dietilo, dió buenos resultados al



ser empleado en una proporción relativamente grande. El  
éster y la amida mixtos (Nº 2) dieron también resultados  
muy buenos a una concentración del agente considerablemen  
te menor. La sustancia Nº 3, azodicarbonamida, fué muy  
5 efectiva; solamente se necesitó una cantidad relativamente  
pequeña de ella, es decir 20 partes por millón, basada en  
el peso de la harina. Varias amidas sustituidas, indicadas  
por los números 4 a 7, dieron buenos resultados en grado  
variable, como se indica. La sustancia Nº 8 de la tabla es  
10 la amidina más simple (azodicarbonamidina), que era muy  
efectiva al ser empleada a una concentración más bien al-  
ta, como lo fue igualmente el éster de dimetilo, sustan-  
cia Nº 9.

Anteriormente se ha explicado que la cantidad  
15 que ha de emplearse de agente de tratamiento depende de  
las características de la harina individual, como puede  
determinarse por medio de ensayos de horneado o cocción  
convencionales. Como ejemplo, se observa que para los va-  
rios tipos y calidades de harina de trigo que se venden  
20 comúnmente, la cantidad de azodicarbonamida para conse-  
guir un efecto de maduración óptimo varía entre 5 p.p.m.  
y 25 p.p.m. en peso. En la tabla 2 se dan ensayos de coc-  
ción con dos clases diferentes de harina, obteniéndose en  
ambos casos los resultados óptimos con la azodicarbonami-  
25 da (abreviadamente ADA). Para comparar, se incluyeron en-  
sayos no solamente con la harina no tratada, como control,  
sino también con harina tratada por adición de bromato de  
potasio (sin ningún otro agente de maduración o de mejora  
miento). Como es convencional, el bromato se añadió en  
30 forma de disolución acuosa del mismo. Aunque no lo mues-



tra la tabla, se comprenderá que el bromato de potasio no tiene más que un efecto limitado en la mejora de las propiedades de viscosidad o reológicas de la masa, al contrario que la ADA, como se indica anteriormente. En estas

5 operaciones, como en las de la tabla 1, la harina se transformó en una masa (con adición del agente de tratamiento, cuando se indica), que se mezcló y se dejó crecer, se dividió, se probó, y se transformó en pan por cocción para examinar las características de la hogaza. En todos los

10 casos, el volumen representa el volumen, en mililitros, de una hogaza o panecillo preparado a partir de 100 gramos de harina con los ingredientes convencionales de la masa y las operaciones convencionales de fabricación de la masa; estos ingredientes de la masa incluyen sal, agua

15 y levadura, causándose la fermentación, bien por tiempo de reposo de la masa, o, como en estos ensayos, añadiendo la levadura en forma de un caldo fermentado. En esta tabla se muestran las diferencias en las cantidades de agente de tratamiento (ADA) requeridas para obtener resultados comparables con las dos harinas diferentes, que se

20 identifican por medio de las designaciones reconocidas en la técnica.

TABLA 2

Harina	Tratamiento	Volumen de la hogaza (ml)	Calificación de la textura
# 4393 Bluesten ----- (Registrada)	{ <ul style="list-style-type: none"> <li>Control no tratado</li> <li>10 p.p.m. de ADA</li> <li>10 p.p.m. de BrO<sub>3</sub>K</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>700</li> <li>810</li> <li>820</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>88</li> <li>95</li> <li>93</li> </ul>
# 4383 (la obtención)	{ <ul style="list-style-type: none"> <li>Control no tratado</li> <li>20 p.p.m. de ADA</li> <li>20 p.p.m. de BrO<sub>3</sub>K</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>640</li> <li>840</li> <li>850</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>88</li> <li>94</li> <li>94</li> </ul>



984105



Una ventaja específica adicional de los agentes de tratamiento de la presente invención es que tienen muy poca tendencia a producir rancidez o enranciamiento en la harina tratada en condiciones en que este deterioro puede tener lugar, o puede tender, en realidad, a ser favorecido por otros productos químicos. Cuando, por ejemplo, el tipo particular de harina identificado como... # 4383 en la tabla anterior se almacena durante 23 semanas en una cámara de aire caliente para acelerar la aparición de rancidez, mostró síntomas de este tipo de deterioro al cabo de ese tiempo aun sin aplicar tratamiento alguno. Cuando esta misma harina se trató con 2,77 gramos de dióxido de cloro por 100 kg. de harina (siendo éste un tratamiento óptimo para su acción de maduración), el enranciamiento de la harina se hizo patente después de sólo siete semanas en las condiciones de almacenamiento descritas. Sin embargo, cuando la misma harina se trató con 20 p.p.m. de azodicarbonamida (que también es el tratamiento óptimo para su maduración), no pudo detectarse enranciamiento después de haber transcurrido 21 semanas.

El procedimiento de la invención para madurar la harina puede llevarse a cabo de varias formas, como por ejemplo mezclando el agente activo (preferiblemente en una composición que incluya un material de vehículo) con harina seca en cantidades apropiadas (como desde 5 a 500 p.p.m. en peso, según la clase de harina, el agente empleado y los resultados deseados), o mezclando el agente o las composiciones que lo contienen, con masa o con masa parcialmente preparada, o con varias mezclas que incluyen harina y que van a ser empleadas en la fabricación de pro



ductos cocidos u horneados. El tratamiento es particularmente importante para la harina de trigo de varias clases y tipos, conocidos ordinariamente como harina blanca, pero también puede emplearse con otros productos resultantes de la molienda de cereales, tales como la harina de trigo integral, y las mezclas de harina de trigo ordinaria con harina de trigo integral o harinas de centeno.

5  
10  
15  
20  
25  
30

Quando el tratamiento con los agentes de la presente invención ha de emplearse en la panadería, por ejemplo en relación con la fabricación de masa para pan u otra masa que fermenta con levadura, los agentes o composiciones de la invención pueden incorporarse en cualquier momento adecuado, y preferiblemente en una de las primeras operaciones del procedimiento de fabricación de la masa. Si, por ejemplo, se emplea el procedimiento de fabricación de masa directo, el agente activo se incorpora de modo conveniente con la harina o con la totalidad de los ingredientes, a medida que la mezcla se prepara en el mismo comienzo del procedimiento.

20  
25  
30

En el caso del procedimiento de fabricación de masa esponjosa, el agente puede incorporarse en el momento en que los ingredientes se mezclan para formar la masa esponjosa, y después, si se desean las ventajas más completas de la harina madurada, pueden incorporarse cantidades adicionales del agente activo en el momento de la formación final de la masa, cuando se añaden agua y harina. En algunos casos puede no ser necesario añadir más agente de maduración; alternativamente, si no se requiere un estado madurado durante la formación de la masa esponjosa y la fermentación, la inclusión del agente activo



puede posponerse hasta la formación de la masa final. Si la masa se prepara por el procedimiento del caldo, emplean do un caldo fermentado que contiene levadura y evitando una larga fermentación de la masa, el agente de maduración puede mezclarse con la harina en el momento del mezclado, o añadirse directamente a la masa al comienzo de la operación de mezclado. La acción de maduración, como se ha explicado, se lleva a cabo rápidamente en todas las mezclas de masa, de modo que se obtienen fácilmente todas las ventajas de la harina madurada, en la misma operación de mezclado, y especialmente en el manejo de la masa después del mezclado, y, del modo más significativo, en las propiedades del pan u otro producto acabados. Naturalmente, el agente de maduración puede añadirse a la harina antes de cualquier operación de mezclado de la masa o incluso mucho antes, si es más conveniente hacerlo así. Se entenderá que en la Memoria (a no ser que se indique de otro modo) el término "masa" se emplea genéricamente para indicar la masa esponjosa, preparada para fabricar productos de panadería por el procedimiento de esponjamiento.

Las composiciones de la invención para el tratamiento de la harina, que han de emplearse en este tratamiento por aplicación a la propia harina (por ejemplo en el molino de harina o más tarde), o a varias masas (incluyendo masa esponjosas y mezclas batidas de harina) u otras mezclas, pueden realizarse de varias formas, que incluyen un vehículo adecuado y otros ingredientes, todas ellas preferiblemente en un estado finamente dividido para facilitar el mezclado. Solamente como ilustración, se dan a continuación ejemplos específicos de algunas composiciones



siciones útiles. En todos los casos, las cantidades de los ingredientes se dan en tanto por ciento en peso de la composición completa, y si no se indica otra cosa, todos los ingredientes se incorporan en forma de polvos finos.

5

#### Ejemplo I

Una composición efectiva, especialmente para tratar la harina en el molino, consta de lo siguiente:

	<u>Tanto por ciento</u>
10 Azodicarbonamida	8,5
Almidón de maíz	91,5

#### Ejemplo II

15 La composición siguiente, particularmente adecuada para ser empleada en los molinos para harina o en un tratamiento similar de la harina seca, proporciona tanto una acción de maduración como de blanqueamiento, actuando los distintos compuestos inorgánicos colectivamente como vehículo, y siendo en conjunto adecuados para este  
20 fin, tanto con respecto al compuesto azoico como al peróxido orgánico. Ordinariamente se considera importante que el peróxido de benzoílo, cuando se prepara para el blanqueamiento de la harina, se diluya con uno o más ingredientes inertes. Esta composición, como la del Ejemplo I,  
25 se prepara en forma de polvo muy fino:



	<u>Tanto por ciento</u>	
	20,0	
Azodicarbonamida		
	26,2	
Peróxido de dibenzoílo		
	34,6	
Alumbre de potasio		
5 Carbonato de calcio	8,0	
	7,2	
Fosfato dicálcico		
	4,0	
Fosfato tricálcico		

Ejemplo III

10  
  
  
  
  
15  
  
  
  
  
20  
  
  
  
  
25

Esta composición es especialmente útil para su incorporación en la harina seca o en mezclas para masa, o directamente en la masa en las panaderías, en las que por ej. se prepara la masa por el procedimiento de preparación de masa directo, o en las que la masa se prepara parcialmente en forma de una masa esponjosa, incorporándose el aditivo en la mezcla esponjosa al ser preparada. En particular, la composición no solamente contiene el agente de maduración, sino también sales alimenticias de levadura, de empleo convencional en las operaciones de fabricación de la masa en las que el pan o la masa equivalente se somete a un largo período de fermentación. La harina actúa en la composición como vehículo para todos los ingredientes, cooperando las propias sales alimenticias de levadura como vehículo para el compuesto azoico alifático. La siguiente es una fórmula adecuada para la composición:



Tanto por ciento

	Azodicarbonamida	0,3
	Sulfato de calcio	24,9
	Cloruro de sodio	24,9
5	Cloruro de amonio	10,0
	Harina	39,9

Ejemplo IV

En esta preparación se emplea un éster del ácido azodicarbónico, en combinación con cloruro de sodio como vehículo. Como el éster es un líquido, se disuelve convenientemente en éter, y la disolución en éter se aplica después al cloruro de sodio en polvo o dividido finamente de otra manera, dejándose secar sobre éste último. Como resultado, el agente activo se deposita, esencialmente en forma de una capa, sobre las partículas de cloruro de sodio, dando así una mezcla esencialmente uniforme del agente activo y el vehículo, en un estado equivalente a un estado seco, adecuado para su mezcla con la harina de la misma manera que las composiciones en polvo de los ejemplos I y II. Pueden emplearse las siguientes proporciones:

	<u>Tanto por ciento</u>	
	Azodicarboxilato de dietilo	1,0
25	Cloruro de sodio	99,0

Ejemplo V

En esta composición, el agente activo es una amidina del ácido azodicarbónico, empleada convenientemente en forma de una sal mineral, es decir el sulfato:



	<u>Tanto por ciento</u>
Sulfato de azodicarbonamidina	25,0
Almidón de maíz	75,0

5

Ejemplo VI

En este caso la amidina se mezcla con otro tipo de vehículo, apropiado también para su empleo en la harina y productos horneados o cocidos:

	<u>Tanto por ciento</u>
10 Sulfato de azodicarbonamidina	25,0
Fosfato dicálcico	75,0

15

Como se ha dicho, todas las sustancias de los ejemplos se prepararon en forma de polvo o equivalente, con los ingredientes uniformemente mezclados o dispersados. Al aplicar la composición, la cantidad empleada será tal que proporcione la cantidad deseada de compuesto azoico activo con relación a la harina, para conseguir la acción de maduración deseada. Ha de entenderse que, al mezclar las composiciones de este tipo con harina seca, pueden emplearse los dispositivos de alimentación y mezclado conocidos, tales, por ejemplo, como los usados convencionalmente para incorporar agentes blanqueadores del tipo de peróxidos orgánicos.

20

25

Ha de entenderse que la invención no reivindica los productos químicos en sí, aparte de las composiciones y procedimientos definidos. Desde luego, los compuestos de esta clase, tales como la azodicarbonamida, la azodicarbonamidina, y otros muchos, han sido conocidos durante mucho tiempo como sustancias químicas, y, de igual modo, son muy conocidos los métodos adecuados para preparar

30



todos los distintos compuestos del grupo descrito.

Muchos de los derivados del ácido azodicarbónico pueden añadirse directamente a la masa para pan para madurarla, aunque algunos de los compuestos, por ejemplo los ésteres y éster-amidas mixtas, muestran poca eficacia, si muestran alguna, cuando se emplean en este aspecto. Otros derivados, y de manera notable la azodicarbonamida, pueden ser completamente mezclas de azodicarbonamida y bromato preparadas en forma pulverulenta para adición a la harina o a la masa.

Ejemplo VII

Las composiciones de azodicarbonamida y bromato son especialmente útiles para madurar la harina o la masa por incorporación con harina seca o mezclas de masa seca preparada o por incorporación directamente en la masa en las panaderías. La siguiente es una fórmula adecuada para semejante composición:

Azodicarbonamida	5,0%
bromato potásico	10,0%
almidón de maíz	82,0%
fosfato tricálcico	3,0%

Quando esta composición es añadida a la harina o a la masa en proporciones adecuadas, como se sugiere anteriormente con referencia a la Tabla II por ejemplo, la azodicarbonamida será suministrada pues en una cantidad que es suficiente para madurar la harina o la masa mientras el bromato potásico estará entonces presente ordinariamente en una cantidad que es suficiente para mejorar la harina y la masa formadas con él. El almidón de maíz de



la composición anterior sirve como vehículo y el fosfato tricálcico como agente antiapelmazante.

5 Se cree, que hasta ahora no se ha conocido ninguna utilización de estos compuestos para el tratamiento de la harina. La acción de maduración conseguida por la presente invención ha sido demostrada abundantemente en muchos ensayos, tales como los ilustrados anteriormente. Como la acción química exacta, u otra acción, realizada por el compuesto azoico alifático es difícil de averiguar (como ocurre también con varios agentes de maduración empleados hasta ahora), el descubrimiento de la presente invención se afirma con respecto al efecto práctico real del procedimiento y la composición, y no con respecto a ninguna teoría química, o de otro tipo, de la acción en las partículas de harina.

10

15

Deben mencionarse algunas características o aspectos adicionales de la invención. Se ha comprobado, por ejemplo, que si el agente de maduración de la presente invención, tal como la azodicarbonamida, se mezcla con la harina, y se emplea bromato (por ej. bromato de potasio) en la masa de la manera usual, los resultados en el pan acabado, en cuanto a su textura y aspecto, son significativamente mejores, en muchos casos, que si la misma harina se hubiera tratado con dióxido de cloro para madurarla, y finalmente se transformará en masa con bromato de la manera convencional. Esta ventaja especial del uso combinado de estos materiales, por ej. azodicarbonamida y bromato, se realiza tanto si los compuestos se aplican simultáneamente a la masa, como si se aplica la ADA a la masa primeramente (o mucho antes) y el bromato se añade

20

25

30



cuando se hace la masa. En todos los casos, la ADA se utiliza en la proporción óptima para su propia acción de maduración, y el bromato se emplea en una proporción que normalmente se considera óptima para su efecto usual. El bromato es preferiblemente el de potasio, y se añade convenientemente en disolución acuosa; alternativamente, pueden emplearse otros bromatos solubles (por ej. de sodio, de amonio, de calcio y de magnesio).

Si se emplean juntamente la azodicarbonamida y el peróxido de benzoílo para la maduración y el blanqueamiento de la harina, se obtiene cierta ventaja haciendo tales las proporciones en la composición mixta, que la maduración óptima vaya acompañada por un blanqueamiento inferior al óptimo. En tales casos, el peróxido de benzoílo actúa como indicación del tratamiento; la producción de alguna acción de blanqueamiento indicará que la harina ha sido tratada por la preparación compuesta, mientras que un blanqueamiento incompleto puede tomarse incluso como señal, en algunos casos adecuados, de que no ha habido un exceso grave de tratamiento con el agente de maduración. Además, la cantidad óptima del agente de blanqueamiento (para varios tipos de harina) varía de una forma independiente de la cantidad óptima de agente de maduración. Por eso es mejor tener una cantidad de peróxido de benzoílo inferior a la necesaria y asegurarse de que la azodicarbonamida se emplea precisamente en la cantidad necesaria, que arriesgarse a madurar en exceso en muchos casos probablemente. El Ejemplo II anterior es en realidad un caso de esta composición, porque la cantidad de peróxido de benzoílo, con relación a la ADA, proporciona un blanqueamien



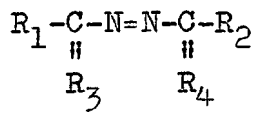
to considerable, o al menos detectable, pero es insuficiente para conseguir una acción de blanqueamiento completa, al menos en muchas harinas, cuando la preparación se emplea en una cantidad que dé una maduración sustancialmente óptima por la ADA. Con composiciones de este tipo, por lo tanto, el procedimiento de tratamiento completo implicará frecuentemente la aplicación de peróxido de benzoílo adicional como operación independiente.

Se entenderá que la invención no se limita a las operaciones y formulaciones que se han expuesto anteriormente en la Memoria, sino que puede llevarse a cabo de otras maneras sin separarse de su espíritu.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para tratar harina, o masa para pan preparada con harina, para madurarla, que comprende mezclar con la harina material seleccionado del grupo que consta de ésteres, amidas, éster-amidas mixtas y amidinas del ácido azodicarbónico, teniendo los compuestos de dicho grupo la fórmula





siendo dichos ésteres, amidas, y éster-amidas mixtas compuestos de dicha fórmula en la que cada  $R_3$  y  $R_4$  es oxígeno, y cada  $R_1$  y  $R_2$  se selecciona de la clase que consta de grupos alcoxi, grupos  $NH_2$  y  $NH_2$  sustituido por alcoholo, y siendo dichas amidinas compuestos de dicha fórmula en los que cada  $R_3$  y  $R_4$  es  $NH$ , y cada  $R_1$  y  $R_2$  está seleccionado de la clase que consta de grupos  $NH_2$  y grupos  $NH_2$  sustituidos por alcoholo, y siendo la cantidad de dicho material seleccionado, con respecto a la harina, una cantidad comprendida en el intervalo desde unas cuantas partes por millón en adelante, que es adecuada para conseguir la acción de maduración en la harina, o en la masa preparada a partir de la harina.

2.- Un procedimiento tal y como se ha definido en la reivindicación 1, en el que el material se mezcla con la harina mezclando el material en una mezcla de masa para pan, que contiene agua, que además contiene la harina.

3.- Un procedimiento para tratar harina, o masa preparada a partir de la harina, para madurarla, que comprende mezclar con la harina un éster de alcoholo del ácido azodicarbónico, en una cantidad adecuada para conseguir la acción de maduración en la harina, o masa preparada a partir de harina.

4.- Un procedimiento tal y como se ha definido en la reivindicación 3, en el que el éster, antes de su mezcla con la harina, o la masa preparada a partir de harina, se dispersa primero en un vehículo sólido, finamente dividido, y se aplica a la harina, o la masa preparada a partir de harina, en asociación con dicho vehículo.



5.- Un procedimiento para tratar harina, o ma sa preparada a partir de harina, para madurarla, que comprende mezclar con la harina, o la masa preparada a partir de harina, una amida del ácido azodicarbónico, en una cantidad, con respecto a la harina, en un intervalo que va desde unas cuantas partes por millón en adelante, que es adecuado para conseguir la acción de maduración en la harina, o la masa preparada a partir de harina.

6.- Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 5, en el que la amida es azodicarbonamida.

7.- Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 5, en el que la amida es una amida sustituida por alcoholo.

8.- Un procedimiento para tratar harina, o ma sa preparada a partir de harina, para madurarla, que comprende mezclar con la harina, o la masa preparada a partir de harina, una amidina del ácido azodicarbónico, en una cantidad adecuada para conseguir la acción de maduración en la harina, o la masa preparada a partir de harina.

9.- Un procedimiento para tratar harina, o ma sa preparada a partir de harina, para madurarla, que comprende mezclar con la harina, o la masa preparada a partir de harina, un éster y una amida mixtos del ácido azodicarbónico, en una cantidad adecuada para conseguir la acción de maduración en la harina, o la masa preparada a partir de harina.

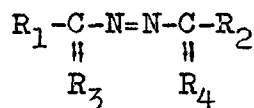
10.- Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 1, que incluye el procedimiento de fa-



bricar masa para pan, mezclando juntamente los ingredien-  
tes de la masa incluyendo dichas harina y agua, y en el  
que la operación de mezclado de la masa incluye incorpo-  
rar bromato en la mezcla de masa para pan, para conse-  
5 guir en ella una acción mejoradora.

11.- Un procedimiento según se ha definido en  
la reivindicación 1, que incluye el procedimiento de fa-  
bricar masa para pan mezclando juntamente los ingredien-  
tes de la masa incluyendo la harina y el agua citadas, y  
10 en el que la operación de mezclado de la masa incluye in-  
corporar bromato en la mezcla de la masa para conseguir  
en ella una acción mejoradora, efectuándose la antedicha  
operación de mezclar el material seleccionado con la hari-  
na añadiendo dicho material seleccionado a la mezcla de  
15 la masa a medida que se prepara.

12.- Un procedimiento de fabricar masa para  
productos horneados o cocidos, en el que se mezclan con-  
juntamente los ingredientes de la masa, incluyendo harina  
y agua, caracterizado por la operación de tratar la hari-  
na en dicha masa para madurarla, que comprende añadir a  
20 los ingredientes de la masa, y mezclarlo con ellos, un ma-  
terial seleccionado del grupo que consta de ésteres, ami-  
das, éster-amidas mixtas, y amidinas del ácido azodicarbó-  
nico, teniendo los compuestos de dicho grupo la fórmula



25 siendo dichos ésteres, amidas y éster-amidas mixtas com-  
puestos de dicha fórmula en los que cada  $R_3$  y  $R_4$  es oxíge-  
27 no, y cada  $R_1$  y  $R_2$  está seleccionado de la clase que cons



ta de grupos alcoxi, grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}_2$  sustituidos por al-  
cohilo, y siendo dichas amidinas compuestos de dicha fór-  
mula en los que cada  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  es  $\text{NH}$ , y cada  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  está  
seleccionado de la clase que consta de grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}_2$   
5 sustituido por alcoholo, y siendo la cantidad de dicho ma-  
terial seleccionado, con relación a la harina, una canti-  
dad en el intervalo desde unas cuantas partes por millón  
en adelante, que es adecuada para conseguir una acción de  
maduración en la harina.

10 13.- Un procedimiento según se ha definido en  
la reivindicación 12, en el que el material seleccionado  
es una amida del ácido azodicarbónico.

15 14.- Un procedimiento según se ha definido en  
la reivindicación 12, en el que el material seleccionado  
es azodicarbonamida.

15 15.- Un procedimiento según se ha definido en  
la reivindicación 12, en el que el material seleccionado  
es azodicarbonamidina.

20 16.- Un procedimiento de preparar masa para  
pan, caracterizado por el procedimiento de tratar harina  
con azodicarbonamida y bromato por mezclado de dichos ma-  
teriales con la harina, para proporcionar una acción de  
maduración y de mejora en la masa, comprendiendo dicho  
procedimiento el fabricar masa mezclando conjuntamente  
25 los ingredientes de la masa, incluyendo la harina y el  
agua, siendo la cantidad de dicha azodicarbonamida, con  
relación a la harina, una cantidad en el intervalo de  
desde unas cuantas partes por millón en adelante, que es  
adecuada para conseguir una acción de maduración en la ha-  
30 rina.



17.- Un procedimiento según se ha definido en la reivindicación 16, en el que la mezcla del bromato con la harina se efectúa añadiendo el bromato a la mezcla de la masa cuando se prepara.

5 18.- UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR HARINA O MASA PARA PAN PREPARADA CON HARINA, PARA MADURARLA.

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

10 Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 ENE 1934

P. A.

*[Handwritten signature]*  
Alberto de Guzmán