

360301

P.- 39.756

2400.54

**Memoria descriptiva**



**para solicitar** PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

**a nombre de** ITT RAYONIER INCORPORATED

**entidad / de nacionalidad** norteamericana

**con domicilio en** 161 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

**por:** " UN METODO PARA RETRASAR SUSTANCIALMENTE LA VELOCIDAD DE AUTO-OXIDACION DE LAS GRASAS ANIMALES Y LOS ACEITES VEGETALES " (Clase Internacional C11c A23d)



## FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

### I. CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un método para disminuir de modo sustancial la velocidad de auto-oxidación, y el enranciamiento simultáneo, asociados con las grasas animales y los aceites vegetales y los alimentos que contienen estos materiales. En particular, se refiere a la adición, a dichas grasas y aceites, de una cantidad efectiva de un antioxidante que comprende una mezcla de ácido plú-  
10 cástico y ácido tiodipropiónico, en proporciones sustancialmente iguales. Esta combinación de antioxidantes es efectiva tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura (190° C), lo que la hace particularmente adecuada en ciertas operaciones de tratamiento de sustancias alimenticias.  
15

### II. DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

Las grasas animales y los aceites vegetales, y las sustancias alimenticias que contienen estos materiales,  
20 muestran una tendencia natural a enranciarse al permanecer a temperatura ambiente durante diversos periodos de tiempo, a causa de la auto-oxidación. Los sabores y olores inadmisibles que se producen por esta causa hacen que estos productos naturales sean inadecuados para el consumo humano.  
25 Además, el fenómeno de la oxidación disminuye el valor nutritivo de estos productos, por la destrucción de las vitaminas y de los ácidos grasos esenciales.

Los antioxidantes, actuando como aceptores preferentes de oxígeno, retrasan el fenómeno de la auto-oxidación, y, por lo tanto, aumentan la vida de almacenamiento  
30



del producto alimenticio. Como estos antioxidantes han de ser añadidos a las sustancias comestibles para el consumo humano, tienen que ser relativamente no tóxicos a niveles normales de dosificación, y no han de transmitir ninguno de sus sabores u olores a la sustancia alimenticia.

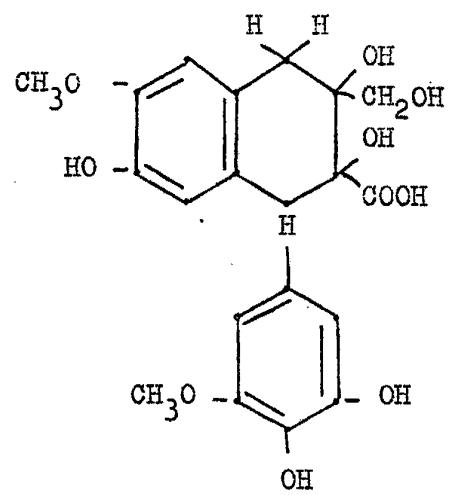
Como antioxidantes en los alimentos se han empleado varios compuestos, que incluyen el hidroxitolueno butilado (HTB), el hidroxianisol butilado (HAB), el galato de propilo (GP), y el ácido nordihidroguayaretico (ANDG). Estos compuestos no han sido completamente satisfactorios por una variedad de razones, entre ellas su elevado coste, toxicidad, y carencia de "penetración", por la que la acción inhibitoria del antioxidante es traspasada al producto acabado, como por ejemplo, a los productos cocidos. Además, el empleo del HAB y HTB está restringido en los Estados Unidos y prohibido en algunos países europeos. El galato de propilo (GP), que se utiliza en la mayoría de las mantecas de cerdo comerciales y aceites de cartamo en combinación con el HTB y el HAB, es un antioxidante poderoso, pero tiene el inconveniente de producir colores azules y verdes, inadmisibles, en los alimentos, en presencia de hierro o cobre y de pequeñas cantidades de humedad.

Es conocido el empleo del ácido tiodipropiónico (ATDP) como antioxidante, pero se considera relativamente ineficaz como antioxidante en las grasas animales y en los aceites vegetales. Con ácido plicático, sin embargo, es un antioxidante altamente efectivo en las grasas animales y en los aceites vegetales.

El ácido plicático (véase fórmula estructural más adelante) es uno de los componentes de la mezcla compleja



de compuestos fenólicos que se encuentran en el extracto acuoso de la madera de cedro rojo occidental (thuja plicata). La identificación del ácido plicático, y un procedimiento para extraerlo a partir de la madera de cedro rojo con disolventes acuosos, se describen en dos artículos titulados "Los polifenoles del cedro rojo occidental), por Gardner, Barton y MacLean, Can. J. Chem., Vol 35, 1703-9 (1959), y "La química y la utilización del cedro rojo occidental", por el Dr. J.A.F. Gardner Departamento de Ingeniería forestal, Publicación Nº 1023 (1963), Departamento de Ingeniería forestal, Canada. En la página 1705 del primer artículo, Gardner sugiere que el ácido plicático sea sometido a ensayo para determinar sus posibles propiedades antioxidantes.



Acido plicático

Es sabido que cuando a los alimentos se añaden grupos de varios antioxidantes en forma de mezcla, son más efectivos que ciertos antioxidantes utilizados solos. Esto es de esperar, por el aumento en la cantidad total de antioxidante empleado. Son mezclas comunes de aditivos antioxidantes



dantes, por ejemplo, una mezcla corriente comercial de HTB + HAB + GP, y HTB + HAB.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

5                   La presente invención se basa en el descubrimien-  
to de que una mezcla de ácido plicático y ácido tioldipro-  
pionico (ATDP) muestra propiedades antioxidantes excepcio-  
nalmente buenas cuando se utiliza en combinación con gra-  
sas animales y aceites vegetales, o con sustancias alimen-  
10                   ticias que contienen estos materiales. En líneas generales,  
esta invención comprende un método para retrasar sustan-  
cialmente la velocidad de auto-oxidación en las grasas ani-  
males y los aceites vegetales, que comprende añadir a di-  
chas grasas y aceites una cantidad efectiva de una mezcla  
15                   de ácido plicático y ácido tioldipropiónico (ATDP) en pro-  
porciones sustancialmente iguales. La combinación de ácido  
plicático y ATDP muestra un efecto antioxidante sinérgico  
con el resultado de que la combinación de los dos compues-  
tos, cuando se usan como aditivo en grasas y aceites y en  
20                   productos alimenticios naturales que contienen estos materia-  
les, produce un efecto antioxidante mucho mayor que el que  
normalmente podría esperarse de cualquiera de estos compues-  
tos solo. Esto es sorprendente, por el hecho de que el ATDP  
solo es relativamente inefectivo como antioxidante en gra-  
25                   sas y aceites.

#### DESCRIPCION DE LA PRACTICA PREFERIDA DE LA INVENCION

30                   Se ha comprobado que el ácido plicático, en pro-  
porciones incluso tan pequeñas como desde aproximadamente  
50 hasta aproximadamente 150 partes por millón, es un antio-



oxidante poderoso para su empleo en grasas animales y aceites vegetales, y en sustancias alimenticias que contienen estos materiales. Cuando es añadido a estos materiales en combinación con una cantidad sustancialmente igual de ATDP, su efectividad es aumentada notablemente.

#### ESTUDIO EXPERIMENTAL

Con fines de estudio, las muestras seleccionadas de grasas y aceites estaban desprovistas de antioxidantes; como subcontroles se utilizaron mantecas de cerdo y aceites comerciales del mismo tipo, que contenían antioxidantes. Para hacer una comparación directa con el ácido plicático, se añadieron HTB y HAB combinados con ANDG a grasas y aceites desprovistos de antioxidantes.

Se introdujo un total de 54 muestras de manteca y aceites, previamente pesadas, en vasos de 150 ml. Se tomó también un total de 54 muestras pesadas de los varios antioxidantes, todos ellos en la misma concentración de 0,01 %, basada en el peso de la manteca o aceite. Siempre que se utilizó una combinación de dos antioxidantes (HTB + HAB) o un antioxidante y un agente sinérgico (ácido plicático + ATDP) respectivamente, se tomó una cantidad pesada de cada uno de los compuestos, de modo que representase 50 ppm, o un total de 100. Cantidades pesadas de los antioxidantes fueron introducidas en microvasos, disueltos en una pequeña cantidad de etanol absoluto, y transferidos cuantitativamente a la manteca y los aceites. Estos últimos fueron después calentados ligeramente para evaporar el etanol, y fueron colocados en la estufa de circulación de aire a 57° C ( $\pm$  2). Todas las muestras de los vasos fueron agita-



das con varillas de vidrio dos veces al día, para permitir una exposición uniforme de los aceites y grasas a la temperatura de la estufa.

5 En la Tabla I se representa el efecto de los varios aditivos antioxidantes en una muestra de manteca de cerdo fresca, medido por su índice de peróxidos (una medida de su oxidación) en 450 horas. Se observará que el aditivo antioxidante de ácido plicático más el ATDP era el antioxidante más efectivo sometido a ensayo. En general, el  
10 ácido plicático se utiliza en proporciones de desde 50 a 150 ppm. No obstante, si se desea, puede emplearse más o menos cantidad de ácido plicático. No obstante, las concentraciones de ácido plicático inferiores a 20 ppm. son relativamente ineficaces, mientras que este es soluble en  
15 aceites hasta una concentración del orden de 150 ppm. Preferiblemente, la relación de ATDP a ácido plicático varía entre aproximadamente 1 a 10 hasta aproximadamente 1 a 0,5.



TABLA I

Muestra	Compuesto	Tiempo(h.)	Ensayo de peróxidos. meq. por 1000 g.	
5	Manteca de cerdo (fresca, desodorizada; índice de peróxidos inicial, 0,5 m.eq. por 1000 g.)	Acido plicático puro	450	32,5
		Acido plicático crudo	"	40,5
		HTB + HAB	"	47,5
		ANDG	"	37,5
10		Acido plicático+ATDP	"	17,5
		Manteca de cerdo comercial (con HTB+HAB+GP)	"	25,0

En la Tabla II se representa el efecto de varios aditivos antioxidantes en una muestra de aceite de cartamo en 400 horas, medido por su índice de peróxido. También en este caso el ácido plicático más ATDP fué el mejor antioxidante del grupo.

TABLA II

Muestra	Compuesto	Tiempo(h.)	Ensayo de peróxidos. meq. por 1000 g.	
25	Aceite (de cartamo fresco)	Acido plicático puro	400	67,5
		Acido plicático crudo	"	68,5
		HTB + HAB	"	82,5
		ANDG	"	73,0
		Acido plicático+ATDP	"	57,5
30	Aceite comercial (con HTB+HAB+GP*+glicol de propileno+ácido cítrico)	"	70,0	

\* Galato de propilo.



Los resultados de estos experimentos confirman que el ácido plicático es un antioxidante más potente que la combinación de HTB y HAB, y es aproximadamente equivalente en actividad al ANDG.

5 El ácido plicático purificado (de aspecto casi blanco), muestra, comparado con el tipo crudo, una actividad antioxidante sólo ligeramente superior, lo que hace pensar que, a no ser que sea inadmisibile su color pardo, la purificación del ácido plicático puede no ser necesaria.

10

La combinación del ácido plicático y ATDP fué el mejor aditivo antioxidante del grupo sometido a ensayo. Esto es debido al efecto sinérgico que el ATDP ejerce sobre el ácido plicático, habiendose observado previamente que

15 el ATDP sólo no tiene un efecto apreciable de retraso de la oxidación de estos materiales. Se considera también en la invención que las proporciones de los distintos ingredientes pueden ser variadas para adaptarse a cualquier situación particular que se necesite.

20 Aun cuando la invención ha sido descrita anteriormente con respecto a un número limitado de ejemplos de los procedimientos y del producto de la misma, la propia invención no se limita a éstos, sino que más bien comprende todas las modificaciones y variaciones con respecto a estos

25 ejemplos que se encuentren dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones anexas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 15 de diciembre de 1.967 con el número 690.755 se acoge a los beneficios del

30 artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

5 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:

10 1º.-Un método para retrasar sustancialmente la velocidad de auto-oxidación de las grasas animales y los aceites vegetales, y de las sustancias alimenticias que contienen estos materiales, que comprende añadir a dichas grasas y aceites, y sustancias alimenticias, una proporción efectiva de una mezcla de ácido plicático y ácido ti-  
15 dipropiónico.

20 2º.- Un método según la reivindicación 1, en el que la cantidad de ácido plicático usado es de aproximadamente 50-150 partes por millón, y la relación de ácido ti-  
ácido tiopropiónico a ácido plicático es tal que por cada parte de  
ácido tiopropiónico empleado se utilizan desde aproxima-  
25 damente 0'5 hasta 10 partes de ácido plicático.

3º.- Un método según la reivindicación 2, en el que dichos ácido plicático y ácido tiopropiónico son añadidos en cantidades sustancialmente iguales.

25 4º.- Un método según la reivindicación 3, en el que el ácido plicático y el ácido tiopropiónico se encuentran, cada uno de ellos, en la proporción de 50 partes por millón

30 5º.- Un método para retrasar sustancialmente la velocidad de auto-oxidación de las grasas animales y los aceites vegetales.



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

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

Madrid,

1946.

P. A.

Alfonso de los Rios

3.12.68  
TR