

Cas 3-2746/GC 297<sup>+</sup>

361899



SECCION TECNICA,  
ASOCIACION I. P. C.  
CLASE A 23  
CLASE B

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN METODO PARA EVITAR EL DETERIORO DEL PESCADO", a favor  
de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento nuevo y mejorado para la conservación del pescado fresco y a composiciones para este fin.

- En el pasado, el pescado recién capturado se
5. conservaba generalmente para el mercado guardándolo en hielo a unos 31-33°F. Si no se tomaban otras medidas que la de la aplicación de hielo, el pescado guardado de esta manera se echaba a perder al cabo de tres o cuatro días de almacenamiento. Transcurrido este tiempo, el pescado presentaba
  10. un olor y un sabor inaceptables, que lo hacían impropio para el consumo humano.



- Se han tomado diversas medidas en un intento de aumentar el tiempo de almacenamiento del pescado fresco guardado en hielo. El método más extensamente empleado hasta hace poco consistía en sumergir por unos 20 segundos
5. el pescado fresco en un baño acuoso que contenía aproximadamente 10 partes por millón de un antibiótico tal como la cloro- o la oxi-tetraciclina. Este método solía dar por resultado un aumento hasta unos 10 a 20 días de la duración de los fardos de pescado cuando se guardaba éste en hielo.
10. Sin embargo, a causa de las posibles consecuencias indeseables de la ingestión de cantidades incontroladas de antibióticos por los humanos, no se recomienda la aplicación de tales antibióticos al pescado.
- Esto ha limitado gravemente la zona de mercado
15. de que disponen para el pescado recién capturado muchos productores distantes, a causa de la gran contracción del período permisible de almacenamiento y/o del aumento de los costos por la necesidad de usar medios de transporte más rápidos.
- Se han realizado diversos intentos para hallar
20. métodos más eficaces que aumenten el período de almacenamiento para el pescado recién capturado, y estas propuestas han hallado grados variables de éxito.
- Castell y otros miembros del Consejo de Investigación Canadiense de las Pesquerías han hallado que agentes
25. quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético, sus sales sódicas, el citrato sódico, etc., aumentan el tiempo de



almacenamiento del pescado. Por ejemplo, se ha comprobado que 250 partes por millón de ácido etilendiaminotetraacético depositadas en el pescado aumentan el tiempo permisible de almacenamiento del pescado hasta 6 días aproximadamente.

5. Otro agente quelante, el ácido dietilentriaminopentaacético, cuando se aplica en cantidades semejantes a los fardos de pescado fresco proporciona aproximadamente 8 a 9 días de protección.

En la elaboración del pescado fresco para

10. formar diversos productos alimenticios obtenibles del pescado se han usado combinaciones de agentes quelantes y los antibióticos antes mencionados, por un proceso digestivo. Tal proceso se describe en la patente norteamericana Nº 3.249.442, de Keyes. El agente conservador, tal como la
15. oxitetraciclina o la clorotetraciclina, se añade para impedir el crecimiento de las bacterias y para controlar la pérdida indeseable de valor nutritivo de los productos de pescado hecho desintegrando el pescado por un proceso digestivo enzimático. En este caso, los agentes quelantes se
20. emplean para mantener la acción conservadora de los agentes conservadores conocidos, la oxitetraciclina y la clorotetraciclina.

- Ahora se ha descubierto que el tiempo de almacenamiento del pescado fresco pueden aumentarse en grado importante sobre el tiempo de almacenamiento que era posible
- 25.

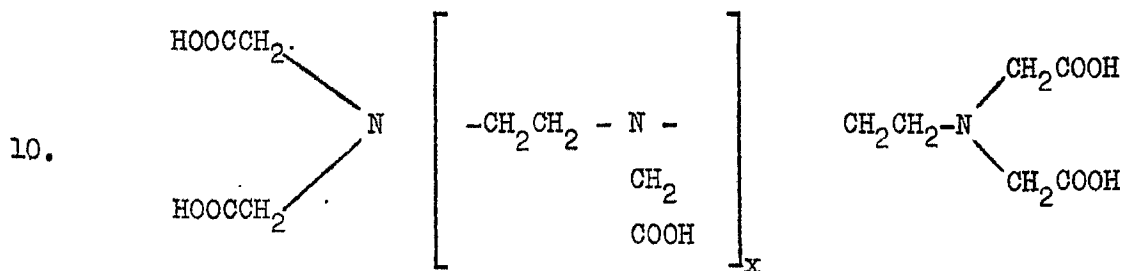


antes, con el uso de agentes quelantes solos y sin antibióticos.

Según el invento, el tiempo de almacenamiento del pescado fresco puesto en hielo se alarga considerablemente

5. aplicando al pescado una composición que comprende de unas 500 partes a unas 999 partes de

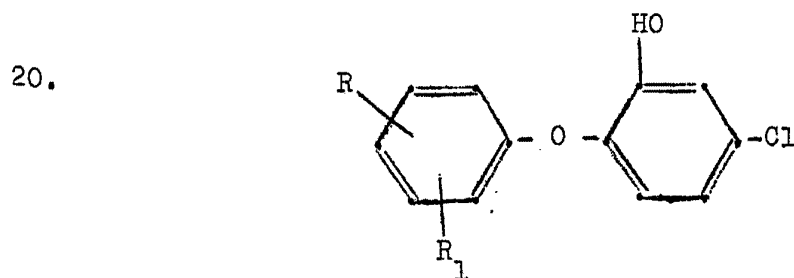
(A) un compuesto de la fórmula:



en la que  $x$  es un número entero por valor de 0 a 6,

15. o una sal alcalinometálica, amónica o amínica respectiva, soluble en agua; y de 1 parte aproximadamente a 500 partes aproximadamente, en peso, de

(B) un compuesto de la fórmula





donde R es un átomo de halógeno y  $R_1$  es cloro o hidrógeno.

Compuestos particularmente útiles que se engloban dentro del ámbito de (A) son el ácido etilendiaminotetraacético y el ácido etilentriaminopentaacético, así como las sales alcalinometálicas, amónicas y amínicas respectivas.

5.

En el compuesto de (B), R es preferentemente cloro y  $R_1$  es preferentemente cloro o hidrógeno; lo más preferido es el cloro.

10.

Compuestos especialmente preferidos dentro del ámbito de (B) son el éter 2-hidroxi-3',4,4'-triclorodifenílico y el éter 2-hidroxi-4,4'-diclorodifenílico, particularmente el primero.

15.

Una de las ventajas de emplear los compuestos de (B) en esta nueva composición es que generalmente se volatilizan a temperaturas relativamente bajas y por lo tanto se eliminan del pescado en la mayoría de las condiciones de la preparación culinaria.

20.

Para evaluar la eficacia comparativa de diversas composiciones para la conservación del pescado fresco en hielo, se siguieron los procedimientos siguientes:

Empleando técnicas estériles, se cortaron en tacos circulares que median 3 pulgadas de diámetro unos filetes frescos de merluza pescada en las aguas del Atlántico Central. Los tacos de prueba se sumergieron luego

25.

por 20 segundos en las soluciones acuosas de ensayo, se



escurrieron por 30 segundos y se depositaron en cubetas de Petri estériles, hechas de plástico. Se envolvieron las cubetas de Petri con película de cloruro de polivinilideno, se empacaron en hielo triturado y se depositaron en un compartimiento de refrigeración, en el que la temperatura se mantuvo entre 31 y 33°F.

Sobre cada muestra se realizaron una vez al día, por dos jueces, pruebas de evaluación del olor, dobles y a ciegas. El olor de cada muestra se calificó de aceptable o inaceptable.

La solución acuosa empleada en todos los casos comprendía 50% de agua y 50% de propilenglicol de calidad alimenticia. Los compuestos de (A) son solo ligeramente solubles en agua y el uso de propilenglicol o un agente semejante permite utilizar los compuestos en niveles de solución superiores al 1% de concentración.

En la Tabla I se indica la eficacia de dos agentes representativos que se empleaban corrientemente en la práctica anterior. El  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  es una sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético; y el  $\text{Na}_2\text{DTPA}$  es una sal sódica del ácido dietilentriaminapentaacético.



TABLA I

	% de Na <sub>2</sub> EDTA	% de Na <sub>2</sub> DTPA	Control +	Dias de protección a 31-33°F
5.	0,1		x	3
				3
	0,3			3
	0,5			4
	0,7			5
	0,9			6
	1,0			7
10.		0,1		3
		0,3		3
		0,5		5
		0,7		6
		0,9		8
		1,0		9

La Tabla II ilustra la falta de valor protector de los compuestos representativos de la fórmula B para preservar del deterioro el pescado recién capturado. El compuesto B<sub>1</sub> es el éter 2-hidroxi-3',4,4'-triclorodifenílico, y el compuesto B<sub>2</sub> es el éter 2-hidroxi-4,4'-diclorodifenílico. Tan solo a la concentración relativamente alta de 1,0%, los compuestos de la fórmula B manifiestan alguna



acción conservadora, aunque sea en grado ínfimo. Las concentraciones tan altas de los compuestos de la fórmula B no son por lo general muy prácticas, a causa de los mayores costos y de la tendencia a impartir un sabor ligeramente dulzón.

5.

TABLA II

	% del compuesto B <sub>1</sub>	% del compuesto B <sub>2</sub>	Control +	Días de protección a 31-33°F
			x	3
10.	0,001			3
	0,01			3
	0,10			3
	1,0			4
		0,001		3
15.		0,01		3
		0,10		3
		1,0		4

+ Agua o propilenglicol (F.G.)/agua 50:50.

20.

La gráfica del dibujo adjunto demuestra paladinamente el tiempo de almacenamiento mucho mayor que se obtiene para los filetes de pescado fresco tratados según la prácti-



ca de este invento. El lado izquierdo u ordenadas de la gráfica presenta el número de días que se conservaron los filetes de pescado cuando se los guardo en hielo a 31-33°F.

- Al pie de la gráfica o abcisas se indican los
5. diversos porcentajes de cuatro componentes representativos de las composiciones de este invento, donde la abcisa (I) indica % de sal de EDTA o de DPTA y la abcisa (II) indica % de compuesto B<sub>1</sub> o B<sub>2</sub>. En cada caso, el total de los componentes en la solución es de 1,0%.
  10. En esta prueba, en la que la solución comprende 1,0% del compuesto B<sub>1</sub> o del compuesto B<sub>2</sub>, no hubo ningún aumento de los días de conservación respecto al tiempo (III) para el pescado no tratado.

La sal sódica de EDTA, cuando se usa sola en
  15. concentración de 1,0%, aumenta el tiempo (IV) de conservación hasta 6 días; y la sal sódica de DPTA aumenta el tiempo de conservación hasta 9 días. Como se ilustra, la adición de cantidades ínfimas del compuesto B<sub>1</sub> a la sal sódica de EDTA (VI) y a la sal sódica de DTPA (IX) o del compuesto
  20. B<sub>2</sub> a la sal sódica del EDTA (VII) y a la sal sódica de DTPA, (VIII) aumenta el tiempo de conservación hasta 6 días más en muchos casos, lo cual es muy inesperado si se considera que ni el compuesto B<sub>1</sub> ni el compuesto B<sub>2</sub> cuando se hallan presentes en concentración plena del 1%, aumentan el tiempo
  25. de conservación respecto al del pescado no tratado.



Se recomiendan para las soluciones concentraciones del orden de un 0,5 a un 5,0% en peso respecto al peso de la solución y se prefiere la de 0,5% aproximadamente a 2,0% aproximadamente. Una concentración de 1,0% aproximadamente, parece más deseable.

5.

Un tiempo de sumersión de unos 20 segundos, con una concentración de 1,0%, es muy satisfactorio; pero el tiempo apropiado puede abarcar desde unos 10 segundos hasta 1 minuto, según la concentración de la solución y según la fijación que se desee.

10.

En general, se obtienen resultados muy satisfactorios cuando se aplican al pescado de 50 a 500 partes por millon de la composición de este invento.

Aunque en los ejemplos anteriores la composición conservadora se ha aplicado al pescado en soluciones de sumersión, el invento no se limita, como es lógico, a este medio de aplicación. Puede rociarse el pescado superficialmente con la composición o espolvorearse sobre él un polvo, o incluirse la composición en el hielo. Otras alternativas comprenden la inyección en el sistema vascular del pescado.

15.

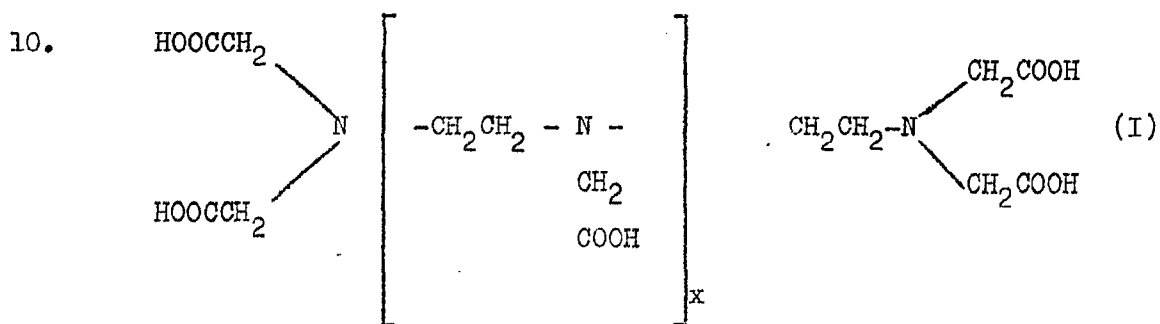
20.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes estadounidense serial nº 694.161 del 28.12.67.

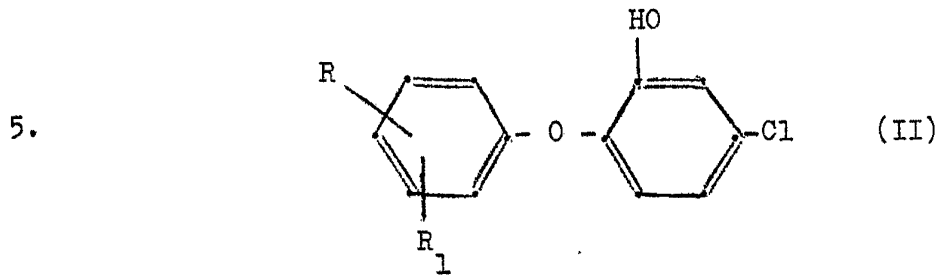
5. 1. Un método para evitar el deterioro del pescado, caracterizado por aplicarse a dicho pescado una cantidad eficaz de una composición de materia que comprende de 500 partes aproximadamente a 999 partes aproximadamente de  
(A) un compuesto de la fórmula I



15. en la que  $x$  es un número entero por valor de 0 a 6,  
p una sal alcalinometálica, amónica o amínica respectiva, soluble en agua; y de 1 parte aproximadamente a 500 partes aproximadamente, en peso, de



(B) un compuesto de la fórmula II



10. en la que R es un átomo de halógeno y R<sub>1</sub> es cloro o hidrógeno.

2. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que B es éter 2-hidroxi-3',4,4'-triclorodifenílico.

15. 3. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que B es éter 2-hidroxi-4,4'-diclorodifenílico.

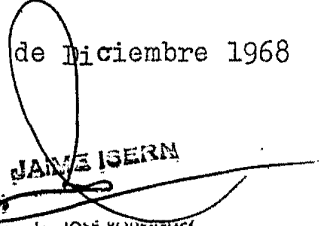
20. 4. Un método, según la reivindicación 1, caracterizado por sumergirse dicho pescado, por unos 90 segundos en una composición de materia que comprende una solución acuosa de 0,50 a 0,999 partes, por 100 partes en peso de dicha solución, de un compuesto de la fórmula I y de 0,001 parte a 0,50 partes aproximadamente, por cien partes en peso de dicha solución, de un compuesto de la fórmula II.



5. Un método para evitar el deterioro  
del pescado,

Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y es-  
5. critas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Diciembre 1968

  
D. ~~XXXXXXXXXX~~  
Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ