

364828



C. S. P. T. E. C. N. C. A.	
P. A. S. T. E. R. I. A. S. S. A. S. I. O. N. E. S. S. A. S. I. O. N. E. S. S. A. S. I. O. N. E. S.	
C	07
C	

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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDOS MIXTOS, QUE CONTIENEN CLORURO ALCALINO, DE LOS ACIDOS SORBICO, PALMITICO O ESTEARICO Y SU EMPLEO PARA LA CONSERVACION DE PAN Y DE PRODUCTOS DE PASTERIA"

- - - - -

Memoria descriptiva

Para la conservación de pan y de productos de pasteleria se ha descrito ya un procedimiento caracterizado por el hecho de que, antes de la cochura, se le añade a la masa un anhídri do mixto de ácido sórbico y de un ácido carboxílico alifático con más de 5 átomos de carbono en la molécula, o una mezcla de los anhídridos mencionados en cantidades de 0,01 hasta 3,0% en peso, referido al peso de la masa, siendo particularmente adecuado, como ácido carboxílico, un ácido graso



10 natural presente en las grasas o los aceites, como el ácido
palmítico o el ácido esteárico. Como productos iniciales se
emplean para ello, con preferencia, sales alcalinas puras
de los correspondientes ácidos grasos, y con preferencia
cloruros de ácido graso puros, ya que los anhídridos mixtos
de ácido sórbico y ácido graso empleados para la conserva-
15 ción tienen que satisfacer rigurosos requisitos de pureza.

La obtención de dichos anhídridos puede verificarse por
procedimientos conocidos, como por ejemplo por transforma-
ción del cloruro de un ácido graso, preferiblemente del de
cadena más larga, con la sal alcalina del otro ácido graso,
20 o por transformación del cloruro de ácido con el ácido libre
en presencia de bases terciarias, como por ejemplo piridina,
para combinar en forma de sal el ácido clorhídrico que se li-
bera. Como los anhídridos mixtos de ácido sórbico - ácido
palmítico y respectivamente ácido esteárico que se emplean
25 para la conservación de productos alimenticios tienen que sa-
tisfacer elevados requisitos de pureza, este último procedi-
miento mencionado no es adecuado para la misma. La separación
de las bases y respectivamente de las sales cuaternarias es
técnicamente muy complicada, porque sus últimos indicios pue-
30 den ser eliminados sólo con gran dificultad.

También el procedimiento para la obtención en estado pu-
ro de anhídridos mixtos de ácido sorbico y palmitico y respec-
tivamente esteárico mediante transformación de los cloruros



35 de ácido graso con la sal alcalina del ácido sórbico en un
disolvente orgánico y la sucesiva separación de los cloru-
ros alcalinos no es satisfactoria porque los cloruros alcali-
nos son obtenidos en forma muy fina y parcialmente coloi-
dal, por lo cual pueden ser separados sólo con dificultad y
con grandes pérdidas.

40 Si, en los anhídridos mixtos de ácido sórbico, queda un
importante exceso de sorbato alcalino, esto conduce a una in-
hibición de la fermentación en la masa de los productos. Un
exceso de más del 4% en peso de sorbato alcalino en los an-
hídridos mixtos de ácido sórbico no es, por tanto, convenien-
te. Si, en la transformación, se emplea un exceso de cloruro
45 de ácido graso, éste pasa al disolvente, del cual tiene que
volver a ser separado de manera complicada. Si los anhídri-
dos mixtos de ácido sórbico y de ácido graso son obtenidos
por evaporación o enfriamiento del disolvente, tienen que ser
50 lavados muy cuidadosamente con disolventes para eliminar el
exceso de cloruro de ácido graso adherido, porque favorece
la descomposición de los anhídricos mixtos y perjudica de
manera muy considerable el sabor y el olor. Además, los an-
hídridos mixtos de ácido sórbico tienden a transponerse en
55 anhídridos simétricos, es decir en anhídrido de ácido sórbi-
co y respectivamente de ácido graso. La disolución de los an-
hídridos mixtos de ácido sórbico en disolventes a temperatura
elevada favorece dicha transposición. Los métodos de purifi-



60 cación por lo demás corrientes, como la recristalización o
disolución y precipitación, no son por tanto adecuados en
este caso. La transformación de sorbatos alcalinos con clo-
ruros de ácido graso en ausencia de disolventes no es ade-
cuada para el fin propuesto; la transformación de los pro-
ductos iniciales no resulta satisfactoria y la temperatura
65 no puede ser regulada con suficiente precisión. En este pro-
cedimiento, no puede evitarse la formación de indeseado an-
hídrido de ácido sórbico, que conduce a considerables incon-
venientes relacionados con el sabor y con el olor.

Ahora bien, para la obtención de anhídridos mixtos de
70 ácido sórbico, palmítico o esteárico que contienen cloruro
alcalino adecuados para la conservación de pan y de produc-
tos de pastelería, se ha hallado un procedimiento caracteri-
zado por el hecho de disolverse cloruro de ácido palmítico
o esteárico en una cantidad de 5 a 10 veces mayor, y prefe-
75 riblemente de 6 a 7 veces mayor, de un disolvente orgánico
inerte no polar de bajo punto de ebullición, transformándolo
a 0° - 20° C., y preferiblemente a 5° - 15° C. con cantida-
des, y convenientemente con cantidades equivalentes de sor-
bato sódico o potásico tales que los anhídridos de ácido
80 sórbico, palmítico o esteárico contienen, previa separación
y secado, del 10 al 20% en peso aproximadamente de cloruro
sódico o potásico.

Según el procedimiento de la invención, es conveniente



transformar cantidades equivalentes o casi equivalentes de los productos iniciales entre sí. Un exceso de cloruro de ácido graso exige su muy cuidadosa separación del producto de la reacción, por ejemplo mediante un reiterado lavado con un disolvente inerte. Un exceso de sorbato alcalino queda en los productos sólidos de la reacción y, en una cantidad superior al 4% en peso, provoca una inhibición de la fermentación en la preparación de la masa. La tabla siguiente indica las cantidades de cloruro alcalino en los anhídridos mixtos de ácido sórbico y ácido graso, contenidas a) con una transformación estequiométrica de sorbato alcalino y de cloruro de ácido graso, y b) con un exceso del 10% de sorbato alcalino.

	<u>Cantidades equivalentes de sorbato alcalino y de cloruros de ácido graso</u>	<u>Contenido de cloruro alcalino (%) de los anhídridos mixtos de ácido sórbico</u>
100	1) Sorbato potásico + cloruro de ácido palmítico = anhídrido de ácido sórbico-ácido palmítico + KCl	17,5 %
105	2) Sorbato sódico + cloruro de ácido palmítico = anhídrido de ácido sórbico-ácido palmítico + NaCl	14,3 %
110	3) Sorbato potásico + cloruro de ácido esteárico = anhídrido de ácido sórbico-ácido esteárico + KCl	16,5 %
115	4) Sorbato sódico + cloruro de ácido esteárico = anhídrido de ácido sórbico-ácido esteárico + NaCl	13,4 %



10% de exceso de sorbato alcalino en la mezcla de carga

- | | | |
|-----|---|--------|
| 120 | 1) Sorbato potásico + cloruro de ácido palmítico = anhídrido de ácido sórbico-ácido palmítico + KCl | 17,0 % |
| | 2) Sorbato sódico + cloruro de ácido palmítico = anhídrido de ácido sórbico-ácido palmítico + NaCl | 13,9 % |
| 125 | 3) Sorbato potásico + cloruro de ácido esteárico = anhídrido de ácido sórbico-ácido esteárico + KCl | 15,9 % |
| | 4) Sorbato sódico + cloruro de ácido esteárico = anhídrido de ácido sórbico-ácido esteárico + NaCl | 13,0 % |

130 El contenido de cloruro alcalino del producto final se desplaza también debido a la solubilidad del anhídrido mixto de ácido sórbico en el disolvente. Por la insolubilidad de los cloruros alcalinos, su contenido absoluto queda constante. La cantidad disuelta de anhídrido mixto de ácido sórbico

135 depende de la relación entre la materia sólida y el disolvente y, cuando la separación se verifica por enfriamiento, también de la temperatura correspondiente.

140 Como disolventes para los anhídridos mixtos de ácido sórbico, son adecuados los hidrocarburos alifáticos con hasta 7 átomos de carbono, como pentano, hexano o una mezcla de hidrocarburos, como la que se obtiene como fracción de éter de petróleo de p.e. 30° a 75° C. en la destilación de la gasolina, o bien ciclohexano o tetracloruro de carbono. Las



145 materias sólidas disueltas y suspendidas pueden ser separa-
das del disolvente de manera técnicamente sencilla haciendo
evaporar el disolvente o enfriándolo tanto que las materias
solidas precipiten en amplia medida y puedan ser separadas
luego por filtración. Este último procedimiento ofrece la
150 ventaja de que el cloruro de ácido graso que supera la rela-
ción estequiométrica pueda en el disolvente. Una vez secada
la materia sólida, se obtiene un anhídrido de ácido sórbico-
ácido palmítico y respectivamente anhídrido de ácido sórbico-
ácido esteárico con un contenido de cloruro alcalino de aprox.
10 - 20% en peso.

155 El procedimiento según la invención ofrece la conside-
rable ventaja de que se impide prácticamente por completo la
transformación de los anhídridos mixtos de ácido sórbico en
los anhídridos simetricos.

160 Además, en el procedimiento según la invención queda su-
primida la separación del cloruro alcalino, que es causa de
notables dificultades, porque éste se forma en disolventes
orgánicos en distribución extremadamente fina, y a menudo in-
cluso en forma coloidal. En la filtración y respectivamente
centrifugación, el disolvente de bajo punto de fusión se eva-
165 pora, de modo que una parte del anhídrido mixto de ácido sórbico
precipita por superarse el límite de solubilidad y queda
en la torta de filtración que contiene cloruro alcalino.

Además en el anhídrido mixto de ácido sórbico obtenido



170 por el procedimiento de la invención, se ha comprobado que
el contenido alcalino de los anhídridos mixtos de ácido sórbico evita una concreción de los productos y por tanto una
175 inclusión de disolventes y de restos de humedad, que influyen desfavorablemente en la estabilidad de los anhídridos
mixtos de ácido sórbico. Los anhídridos mixtos de ácido sórbico obtenidos por el procedimiento de la invención se dis-
tinguen por su estabilidad y capacidad de almacenamiento particularmente buenas. Mientras que los anhídridos mixtos de
180 ácido sórbico sin cloruro alcalino revelan ya a los 14 días aproximadamente una clara coloración amarilla y, a consecuencia de la progresiva autooxidación del ácido sórbico, tienen
un penetrante olor de productos de descomposición, los anhídridos mixtos de ácido sórbico que contienen cloruro alcalino
y obtenidos por el procedimiento de la invención pueden ser almacenados durante más de tres meses sin variaciones cuales-
185 quiera desventajosas.

La cantidad de cloruro alcalino contenida en los anhídridos mixtos de ácido sórbico del 10 - 20% aproximadamente no resulta perjudicial al ser empleados los mismos como materia de conservación de pan porque a la masa -prescindiendo
190 de clases especiales de pan- se le añade sal de cocina. El cloruro potásico está contenido naturalmente en la harina.

Ejemplo 1

Se disuelven en 800 g de hexano 138 g de cloruro de áci-



195 de palmítico. Agitando, se añaden lentamente a 10°C. 67 g
de sorbato sódico. A continuación, se agita durante 15 ho-
ras a 10°C - 15°C. Previa adición de 300 g de hexano, se en-
fría a -20°C. Se filtra la materia sólida y se seca. Ren-
dimiento: 195 g de una mezcla constituida por 85,1% en pe-
so de anhídrido de ácido sórbico-ácido palmítico y 14,9% en
200 peso de cloruro sódico.

Una adición de 0,35% en peso del anhídrido anterior de
ácido sórbico-ácido palmítico a una masa con levadura no tie-
ne influencia alguna sobre la fermentación. El producto con-
servado según la invención almacenado durante 15 días a tem-
205 peratura ambiente y en sacos de polietileno, es protegido
contra el ataque por el moho tan bien como un producto de
comparación con una adición de 0,3% en peso de anhídrido de
ácido sórbico-ácido palmítico sin sal de cocina.

Ejemplo 2

210 Se disuelven 151 g de cloruro de ácido estearico en 900
g de éter de petróleo (p.e. 30°C - 75°C). Se añaden lenta-
mente, agitando, 67 g de sorbato sódico a 15°C. A continua-
ción, se agita durante 20 horas a 15°C - 20°C. Previa adición
de 400 g de éter de petróleo, se enfría a -30°C. A continua-
215 ción, se filtra la materia sólida y se seca. Rendimiento:
206 g de una mezcla constituida por un 86,5% en peso de anhí-
drido de ácido sórbico-ácido estearico y un 13,5% en peso de
cloruro sódico.



220 Una adición de un 0,35% en peso del anhídrido anterior
de ácido sórbico-ácido esteárico a una masa con levadura no
ejerce influencia alguna sobre la fermentación. El producto,
conservado según la invención y almacenado durante 15 días
a temperatura ambiente en bolsos de polietileno, es prote-
gido contra el ataque por el moho tan bien como un producto
225 de comparación con una adición del 0,3% en peso de anhídrido
de ácido sórbico-ácido esteárico sin sal de cocina.

Ejemplo 3

230 Se disuelven 138 g de cloruro de ácido palmítico en 800
g de éter de petróleo (p.e 35º a 70º C.). Agitando, se añaden
lentamente a 15º C. 75 g de sorbato potásico. A continuación,
se agita durante 12 horas a 15º - 20º C. Previa adición de
500 g de éter de petróleo, se enfria a -25º C. Se filtra la
materia sólida y se seca. Rendimiento : 204 g de una mezcla
235 constituida por un 81,7% en peso de anhídrido de ácido sórbico-ácido palmítico y 18,3% en peso de cloruro potásico.

240 Una adición de un 0,35% en peso del anhídrido anterior
de ácido sórbico-ácido palmítico a una masa con levadura no
ejerce influencia alguna sobre la fermentación. El producto
conservado según la invención, almacenado durante 15 días a
temperatura ambiente y en bolsas de polietileno, es protegi-
do contra el ataque por el moho tan bien como el producto de
comparación con una adición del 0,3% en peso de anhídrido de
ácido sórbico-ácido palmítico sin KCl.



Ejemplo 4

245 Se disuelven 151 g de cloruro de ácido esteárico en 2000 g de éter de petróleo. Agitando, se añaden 75 g de sorbato potásico. A continuación, se agita durante 12 horas a 15º - 20º C. Previa adición de 200 g de éter de petróleo, se enfría a -20º C. Se filtra la materia sólida y se seca.

250 Rendimiento : 215 g de una mezcla constituida por un 82,8% en peso de anhídrido de ácido sórbico-ácido esteárico y 17,2% en peso de cloruro potásico.

Una adición del 0,35% en peso del anhídrido anterior de ácido sórbico-ácido esteárico a una masa con levadura no ejerce influencia alguna sobre la fermentación. El producto conservado según la invención, almacenado a temperatura ambiente durante 15 días en bolsas de polietileno, es protegido contra el ataque por el moho tan bien como el producto comparativo con una adición del 0,3% en peso de anhídrido de ácido sórbico-ácido esteárico sin cloruro potásico.

255

260

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 16 de Marzo de 1968 con el número F 55 088 IVb/120 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

265

REIVINDICACIONES
=====

1).- Procedimiento para la obtención de anhídridos mixtos del ácido sórbico con ácido palmítico o ácido esteárico,



270 caracterizado por disolverse cloruro de ácido palmítico o
ácido esteárico en una cantidad de 5 a 10 veces - y prefe-
riblemente de 6 a 7 veces superior - de un disolvente or-
ganico inerte no polar, de bajo punto de fusión, transfor-
marse a 0°C - 20°C y preferiblemente a 5° - 15°C, con can-
tidades - convenientemente cantidades equivalentes - de sor-
275 bato sódico o potásico tales que los anhídridos de ácido
sórbito-ácido palmítico o ácido esteárico, previa separa-
ción y secado, contienen aprox. un 10 - 20% en peso de clo-
ruro sódico o potásico.

280 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), carac-
terizado por emplearse como disolventes hidrocarburos ali-
fáticos con hasta 7 átomos de carbono, ciclohexano o tetra-
cloruro de carbono.

285 3).- Procedimiento según la reivindicación 1), carac-
terizado por emplearse como disolvente éter de petróleo de
un pe.e de 30° a 70° C.

290 4).- Producto conservador de pan y productos de paste-
lería, caracterizado por estar constituido por el anhídrido
del ácido sórbito con ácido palmítico o ácido esteárico y
aproximadamente un 10 - 20% en peso de cloruro sódico o po-
tásico.

5).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDOS
MIXTOS, QUE CONTIENE CLORURO ALCALINO, DE LOS ACIDOS SOR-
BITICO, PALMITICO O ESTEARICO Y SU EMPLEO PARA LA CONSERVA-



ACION DE PAN Y DE PRODUCTOS DE PASTELERIA"

295

Esta memoria consta de 13 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

bo