

377186



1970

377186

CLASIFICACION	
C-02	A-61
SUBCLASIFICACION	B L

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:  
 BENCKISER-KNAPSACK GMBH., de nacionali -  
 dad alemana, domiciliada en Ludwigshafen/  
 Rhein, (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO  
 PARA EL TRATAMIENTO DE BAÑOS DE AGUA".

-----ooo000ooo-----

El objeto del presente invento es un procedimien-  
 to para el tratamiento de baños de agua que sirven para la  
 pasteurización y/o la esterilización de alimentos o medica  
 mentos envasados de modo estanco al agua en recipientes de  
 vidrio o de metal.

5

Frecuentemente, es necesario tratar térmicamente  
 en baños de agua artículos envasados. Así, recipientes para  
 conservas, tales como latas de conserva a base de chapa, re  
 cipientes de material sintético, vasos o recipientes de vi  
 drio para cocción y similares, son llevados a temperaturas  
 más o menos elevadas, por ejemplo para pasteurización y/o  
 esterilización.

10

Tales tratamientos térmicos en medios acuosos pue

377 186



den tener lugar en depósitos o recipientes abiertos, puestos bajo la presión normal, o también en sistemas cerrados bajo sobrepresión con fines de sobre-calentamiento, o en instalaciones de vacío, con fines de un tratamiento térmico cuidadoso, alcanzándose en muchos casos temperaturas por encima de 100°C. Se consideran especialmente para la producción de leche esterilizada y condensada, conservas de carne y de pescado, conservas de legumbres y de frutas, agentes de dieta y medicamentos, etc. En estos casos aparecen siempre condiciones concomitantes indeseables, tales como corrosiones en los depósitos y en las instalaciones que entran en contacto con vapor y con agua. Además, también a causa de las condiciones del agua existentes, pueden aparecer, en el correspondiente tratamiento térmico, deposiciones que consisten en los agentes formadores de dureza del agua, las cuales cubren tanto las paredes de los recipientes como también el envase del artículo esterilizado o pasteurizado. A esto se añade el hecho de que casi siempre, bien sea por la manipulación o por una pérdida de estanqueidad o por un reventamiento de los artículos empleados, aparece un intenso ensuciamiento adicional.

En efecto, ya es conocido limpiar, con ayuda de un agente de limpieza especial, latas que entran en el autoclave ("Der Fisch" volumen 3, (1949) página 544). También, de acuerdo con la memoria de patente alemana 617.585 es conocido limpiar por vía enzimática los aparatos vacíos por ejemplo de restos petrificados de leche. Además, de acuerdo con



1370

377186

la memoria de patente alemana 694.237 se aconseja un agente para eliminar incrustaciones petrificadas de cerveza y de -  
leche por ejemplo desde instalaciones de pasteurización, el cual agente consiste en ácido tartárico y contiene además -  
5 pequeñas adiciones de otras sales, así como también ácido -  
fosfórico.

Sin embargo, todos estos procedimientos llevan apa-  
rejado el hecho de que no ofrecen ninguna posibilidad de im-  
pedir corrosiones en las instalaciones y en los recipientes.  
10 Los fenómenos de corrosión aparecen siempre que se utilizan  
agua de cocción que tienen elevados contenidos de oxígeno y  
de ácido carbónico libre, o un elevado contenido de cloruros,  
sulfatos y nitratos.

Dado que principalmente se emplean, en calidad de  
15 aparatos esterilizadores, autoclaves de la más diferente ín-  
dole para el tratamiento térmico de artículos envasados, para  
la evitación de corrosiones se han adoptado las medidas de  
emplear ánodos consumibles o de añadir al baño de agua sí-  
licatos de sodio, nitritos, cromatos, sulfitos o determina-  
20 dos aceites minerales. Los resultados obtenidos en estos ca-  
sos no eran satisfactorios la mayor parte de las veces. Ade-  
más, no parece adecuado emplear nitritos o cromatos en el -  
tratamiento de envases que contienen alimentos.

De otro sector de la técnica, a saber del trata-  
25 miento de aguas, es conocido, en efecto, para evitar deposi-  
ciones petrificantes en sistemas acuosos, emplear polifos-  
fatos solubles en agua junto con aminometilen-fosfonatos en

377186



5 cantidades de inoculación de 0,5 hasta 25 mg/litro y, en cantidad de agentes protectores de la corrosión, polifosfatos de sodio-zinc en las denominadas cantidades de inoculación, de aproximadamente 1 a 10 mg de  $P_2O_5$ /litro. En este caso se trata siempre de aguas fluyentes, que en el caso máximo están sometidas a temperaturas hasta de 80°C.

10 Se ha encontrado ahora de modo sorprendente que se pueden impedir de modo ventajoso deposiciones petrificantes y corrosiones en las instalaciones o depósitos que entran en contacto con agua o con vapor de agua, si a los baños de agua se añaden ácidos aminometilfosfónicos, ácidos hidroxialcan-difosfónicos, hidroxiaácidos con al menos dos grupos OH contiguos o sus sales alcalinas, solos o en mezclas.

15 Como utilizables para la finalidad de utilización se encuentran los ácidos aminometilfosfónicos, tales como ácido amino-tris (metilfosfónico), ácido dietilentriaminopentametilfosfónico, ácido propilendiaminotetrametilfosfónico, ácido etilendiaminotetrametilfosfónico, ácido 1,2-ciclohexandiaminotetrametilfosfónico, ácido 1-aminometilciclopentilamino-(2)-tetrametilfosfónico y similares. Además, se pueden emplear con éxito también ácidos hidroxialcandifosfónicos, por ejemplo ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico. De la serie de los hidroxiaácidos se pueden utilizar para la finalidad indicada especialmente el ácido glucónico, el ácido tartárico y el ácido cítrico. Además, existe también la posibilidad de añadir a las sustancias citadas pentosas y hexosas, por ejemplo sorbita, o alcoholes polivalentes tales -

20

25

377186



como glicerina.

En general, la cantidad de sustancia a emplear en cada caso individual se ajusta a la calidad del agua, desempeñando un papel esencial los agentes formadores de durezas. En promedio, son suficientes cantidades de 0,5 hasta 150g/100  
5 litros de agua, referido a la sustancia sólida.

Como muy especialmente ventajosa se ha mostrado una mezcla de ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico y ácido glucónico o gluconato de sodio en la proporción de 1:1 y en una cantidad de 0,1 hasta 100 g por 100 litros de agua,  
10 preferiblemente de 5 hasta 40 g/100 litros de agua.

Mediante la adición de las sustancias citadas se logra excluir los agentes formadores de dureza del agua de cocción, evitar corrosiones, constituir capas protectoras sobre el metal de los aparatos, descomponer o desintegrar  
15 las deposiciones petrificadas ya existentes de agua y de incrustaciones de calderas, así como se evitan deposiciones sobre el artículo tratado. Con ello se garantiza un envase inmejorable, que conserva incluso durante un largo espacio de tiempo un aspecto impecable y agradable.

20

EJEMPLO 1:

Para la realización de los ensayos, se utilizaron autoclaves verticales que contenían 10 litros de agua y - eran hechos funcionar a aproximadamente 4 atmósferas manométricas y a 140°C. Estos autoclaves fueron cargados con la  
25 tas de hojalata usuales en el comercio.

377186 : 5



Para la esterilización se utilizó agua corriente normal con la siguiente composición:

5	Dureza total:	17,3 <sup>º</sup> H. *
	Dureza de carbonato:	17,3 <sup>º</sup> H.
	Valor de pH:	7,2
	Cloruros:	164,2 mg/l
	Sulfatos:	36,0 mg/l

\*) º H. = grados hidrotimétricos.

10 a) El autoclave 1 fué cargado solamente con el agua corriente de la precedente composición.

En el caso a), en el que se utilizó agua corriente no tratada, se mostraron deposiciones sobre las latas y en el autoclave propiamente dicho.

15 b) El agua que se encontraba en el autoclave número 2, con la composición antes indicada, contenía adicionalmente también 5 ml de una mezcla de ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico (al 50%) y ácido glucónico (al 16%) en la proporción de 1:3.

20 Se trabajó bajo las mismas condiciones que anteriormente, pero se utilizó un agua con la siguiente composición:

25	Dureza total:	29,2 <sup>º</sup> H.
	Dureza de carbonato:	17,3 <sup>º</sup> H.
	Valor de pH:	7,1
	Cloruros:	164,2 mg/l
	Sulfatos:	36,0 mg/l

En este caso se añadió al agua de cocción una mezcla de 5 ml de ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico (al 50%) y de ácido glucónico (al 16%) pero en la proporción de 1:1. Los autoclaves, llenos con el agua tratada, no mos-

377186



1970

traron ninguna sedimentación o deposición de petrificación, y las latas tratadas estaban completamente libres de depósitos y tenían un hermoso brillo.

EJEMPLO 2:

5                    Se utilizaron dos autoclaves según el Ejemplo 1. Estos autoclaves fueron cargados con conservas de legumbres en latas de hojalata. Para la esterilización se utilizó agua corriente normal con la siguiente composición:

10	Dureza total:	24,4 <sup>º</sup> H.
	Dureza de carbonato:	12,2 <sup>º</sup> H.
	Cloruros:	170,5 mg/l
	Sulfitos:	60,6 mg/l

es decir un agua relativamente dura y muy corrosiva o agresiva bajo las condiciones de cocción.

15                    Se trabajó a una temperatura de 112<sup>º</sup>C y a una presión de aproximadamente 1,5 atmósferas manométricas.

a) El agua que se encontraba en el autoclave 1 no contenía ninguna adición.

20                    b) Al agua que se encontraba en el autoclave 2) se añadieron 2,5 ml de ácido dietilentriaminopentametileno fosfónico (al 50%).

25                    Se trabajó bajo las mismas condiciones que se describen anteriormente, pero se utilizó un agua con la siguiente composición:

	Dureza total:	10,5 <sup>º</sup> H.
	Dureza de carbonato:	8,6 <sup>º</sup> H.
	Cloruros:	15,2 mg/l
	Sulfatos:	18,0 mg/l

377186



5 En ambos casos, en los que el agua había sido tra-  
tada con ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, no se  
mostró ningún recubrimiento en el autoclave ni sobre las -  
latas. Las superficies de las latas eran lisas, irreprocha-  
bles y no mostraban ningún tipo de fenómenos de corrosión.

EJEMPLO 3:

10 Los ensayos se realizaron en dos autoclaves verti-  
cales que contenían 10 litros de agua y fueron hechos funcio-  
nar a una temperatura de 140°C y aproximadamente 4 atmósferas  
manométricas. Los dos autoclaves fueron cargados con latas de  
hojalata usuales en el comercio. Para la realización de los  
ensayos se utilizó como agua de cocción un agua corriente  
con la siguiente composición:

15 Dureza total: 17,3° H.  
Dureza de carbonato: 17,3° H.  
Cloruros: 14,2 mg/l  
Sulfatos: 36,0 mg/l

20 El agua utilizada en el autoclave 1 contenía 60  
ml de una solución acuosa al 16% de ácido glucónico.

También en este caso se mostró de nuevo que ni en  
el autoclave ni sobre las latas se podían reconocer deposi-  
ciones en el caso del agua tratada.

25 Se trabajó bajo las mismas condiciones que ante-  
riormente, pero en lugar de la solución de ácido glucónico  
al 16% se añadieron al agua utilizada 4 ml de una mezcla de  
ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico (al 50%) y gluco-  
nato de sodio (al 14%) en la proporción 1:1.

377186.5



También en este caso el autoclave y las latas tratadas estaban libres de deposiciones. Las últimas mostraron un aspecto brillante e irreprochable.

5 Cuando se utilizaron mezclas de ácidos fosfónicos y ácido glucónico o gluconato de sodio, era también perfectamente posible variar fuertemente las proporciones cuantitativas de los dos componentes. Se han acreditado de modo especialmente ventajoso proporciones cuantitativas de ácido fosfónico a ácido glucónico o gluconato iguales a 1:1, 3:1 y  
10 1:3.

EJEMPLO 4:

Se utilizaron dos autoclaves según el Ejemplo 1. Estos autoclaves fueron cargados con conservas de legumbres en latas de hojalata. Para la esterilización se utilizó agua con  
15 la siguiente composición:

Dureza total:	17,3 <sup>a</sup> H.
Dureza de carbonato:	17,3 <sup>a</sup> H.
Cloruros:	15,2 mg/l

Al agua de cocción se añadió una solución de 5 ml  
20 de ácido nitrilo-tris-metilenfosfónico al 50% y se puso a ebullición a 135°C y 1,4 atmósferas manométricas. Sobre las latas no había ninguna deposición.

EJEMPLO 5:

Los ensayos se llevaron a cabo en dos autoclaves  
25 verticales que contenían 10 litros de H<sub>2</sub>O y eran hechos funcio



nar a una temperatura de 130°C y aproximadamente 1,4 atmósferas manométricas. Ambos autoclaves fueron cargados con latas de hojalata usuales en el comercio. Para la realización de los ensayos se utilizó, en calidad de agua de cocción un agua con la siguiente composición:

5

Dureza total: 17,3º H.  
Dureza de carbonato: 17,3º H.  
Cloruros: 14 mg/l.

10

El agua utilizada en el autoclave 1 contenía 5 ml de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico al 50%.

También en este caso se mostró que no se podían detectar deposiciones ni en el autoclave ni sobre las latas.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

15

1.- Procedimiento para el tratamiento de baños de agua, que sirven para la pasteurización y/o la esterilización de medicamentos y alimentos envasados de modo estanco al agua en recipientes de vidrio o de metal, caracterizado porque al baño de agua se añaden ácidos aminometilfosfónicos, ácidos hidroxialcandifosfónicos, hidroxiaácidos con al menos dos grupos OH contiguos o sus sales alcalinas, solos o en mezcla.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean 0,05 hasta 150 g de sustancia sólida por 100 l de agua de cocción.

25

377186 = 5



3.- "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE BAÑOS DE AGUA".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 5 MAR. 1970

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELAS  
P.P.