



417009

1030



Esta invención se refiere a la extracción de componentes de sabor y aroma del material de una planta, por ejemplo fruta, verduras y especias.

Un método conocido de obtener sabores y aromas del material de una planta es la extracción del jugo separado usando un hidrocarburo fluorado (muy conocido con la marca de fábrica registrada de "Arcton"). Los hidrocarburos fluorados son relativamente inodoros, no tóxicos y virtualmente no inflamables, y como están disponibles con una gama de diferentes puntos de ebullición, seleccionando uno con un punto bajo de ebullición adecuado es posible efectuar las operaciones de extracción y separación a una temperatura baja, obteniendo un producto superior al obtenido por destilación convencional con vapor de agua a temperatura elevada.

Se ha encontrado ahora que el uso de hidrocarburos fluorados como disolventes para los sabores y aromas se mejora notablemente sometiendo a extracción la totalidad del material de la planta, en lugar del jugo separado. La ventaja de tratar el material no separado es que son extraídos también algunos componentes del sabor o el aroma que son insolubles en agua, dando un espectro organoléptico más completo y más auténtico, particularmente cuando se usan técnicas de extracción con disolventes múltiples, como se describe aquí más adelante.

417009



Además, queda menos material soluble en agua en el residuo que el que quedaría si los materiales a recuperar se hubieran exprimido en un jugo.

La utilidad de los hidrocarburos fluorados puede mejorarse aún más usando un hidrocarburo fluorado no polar en conjunción con un segundo disolvente que es un disolvente polar, tal como el agua, acetona, o un hidrocarburo fluorado polar. El efecto de la combinación de un disolvente no polar y uno polar es obtener un extracto con mejor rendimiento, e incluso con mejores propiedades organolépticas, que cuando se usa sólo un hidrocarburo fluorado no polar.

Se ha encontrado también que, aunque la extracción se realiza preferiblemente usando una combinación de un hidrocarburo fluorado no polar y un disolvente polar como se ha descrito anteriormente, en algunos casos pueden obtenerse resultados satisfactorios usando un sólo hidrocarburo fluorado. En este caso, el hidrocarburo fluorado es uno que contiene dos o más átomos de carbono, y el material de la planta que ha de someterse a extracción tiene que ser un material vegetal natural sustancialmente no tostado ni fermentado.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para extraer sabores y aromas de un material de una planta, que comprende tratar el

417009



material de la planta con un hidrocarburo fluorado no polar que contiene dos o más átomos de carbono, y, si se desea, simultáneamente o en secuencia con un disolvente polar, separar si es apropiado las capas resultantes, y eliminar el disolvente o disolventes por evaporación controlada de la capa o capas que contienen los sabores y aromas deseados disueltos en las mismas.

Si se desea, el extracto en el disolvente polar puede ser decolorado.

La invención proporciona también un procedimiento para extraer sabores y aromas de un material vegetal natural sustancialmente no tostado ni fermentado, que comprende tratar el material de planta o vegetal con un hidrocarburo fluorado no polar que contiene dos o más átomos de carbono, y eliminar el disolvente, por evaporación controlada, del extracto que contiene los sabores y aromas deseados disueltos en el mismo.

Es posible efectuar estas operaciones en un sistema cerrado, de modo que el hidrocarburo fluorado pueda ser condensado, si es necesario, con un cambiador de calor refrigerado, y utilizarse de nuevo.

Al poner en práctica la invención



417009



Además de la evaporación controlada de disolvente, o como alternativa a esta operación, es posible separar el aceite fijo del aceite esencial después de que todo el hidrocarburo fluorado ha sido  
5 eliminado, por adición a todo el extracto de aceite, de un agente tensioactivo o detergente adecuado, seguida de una extracción posterior con un hidrocarburo fluorado. Aunque tanto los aceites fijos como los esenciales son normalmente muy miscibles con el hidrocarburo fluorado, el efecto del detergente es retrasar o  
10 modificar el equilibrio en favor del aceite esencial, posiblemente a causa de la migración del detergente a la superficie de separación interfase de aceite/hidrocarburo fluorado. Efectuando la extracción bajo condiciones adecuadas, que pueden determinarse experimentalmente para cada material, es posible separar el hidrocarburo fluorado que contiene el aceite esencial de una  
15 capa de aceite fijo comparativamente puro.

Los hidrocarburos fluorados usados  
20 en los Ejemplos que siguen son: 1,2-dicloro-tetrafluoroetano, que tiene la fórmula  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ , que es un disolvente no polar que tiene un punto de ebullición de  $3,55^\circ\text{C}$ ; y diclorofluorometano, que tiene la fórmula  $\text{CHCl}_2\text{F}$ , que es un disolvente polar que tiene un punto  
25 de ebullición de  $8,9^\circ\text{C}$ . El punto de ebullición del

417009



1,2-dicloro-tetrafluoroetano le hace un disolvente preferido para uso en un aparato normal de laboratorio. Los disolventes no polares tienden a ser más volátiles que los disolventes polares, porque no tienen ningún enlace polar o de hidrógeno que aumente su punto de ebullición. Por esta razón, un extracto de un material vegetal o de planta, tal como la pimienta, por un hidrocarburo fluorado no polar, daría un producto similar a un aceite esencial convencional producido por destilación con vapor de agua, pero superior a éste a causa de la baja temperatura a la que es extraído. Por consiguiente, el sistema de dos disolventes de la presente invención es ventajoso para extraer especias, ya que puede usarse primero un hidrocarburo fluorado no polar para extraer los componentes aromatizantes volátiles, y usar después un hidrocarburo fluorado polar para extraer los constituyentes menos volátiles y los principios picantes tales como la piperina. Finalmente, los dos extractos se reúnen, una vez eliminados los disolventes.

La invención se ilustrará ahora por medio de los Ejemplos siguientes. En los Ejemplos se dan sólo cantidades aproximadas de hidrocarburo fluorado añadido. En condiciones de laboratorio es inútil hacer una medida exacta, por la rápida veloci-

417009



dad de evaporación.

#### EJEMPLO 1

5                   Se efectuó una serie de experimentos calentando cantidades de 200 g de café de Kenya molido (contenido de humedad, 2,2%) con cantidades diferentes de agua hirviendo comprendidas entre 0 y 600 ml (se usó agua hirviendo con el fin de que el aceite resultante tuviera un sabor a café cocido convencional).  
10                   En todos los experimentos, el café o la mezcla de café/agua fué sometido a extracción dos veces con un exceso de 1,2-diclorotetrafluoroetano. Después, el material de café molido fué separado por tamizado, y el hidrocarburo fluorado fué separado del agua residual, si la había. En el experimento con una proporción de café:agua de 1:1 se obtuvo una disolución transparente. En los demás experimentos se obtuvo una disolución turbia, que fué secada con sulfato de magnesio y filtrada. Se dejaron evaporar después las disoluciones, y se anotó el  
15                   rendimiento de aceite. Una muestra de 4 microlitros de cada aceite se analizó por cromatografía de fase vapor (VPC):  
20  
25

417009



	Peso de café g	Volumen de agua hir- viendo, ml	Rendimiento de aceite total	Recuento total de las áreas de máximos de los principales máximos	Rendimiento de aceite volátil (rendimiento de aceite total x recuento total de las áreas de los máximos prin cipales)
5					
10	200	0	8,0	7.544	60.352
	200	100	5,6	34.983	195.904
	200	200	4,8	51.271	246.100
	200	300	4,2	36.703	154.152
	200	400	4,0	36.083	144.332
15	200	600	2,0	33.852	67.704

20 Puede verse que la extracción que implica una proporción de café:agua de 1:1 dió la concentración más alta de volátiles por unidad de aceite fijo y el rendimiento más alto de aceite volátil.

EJEMPLO 2(a)

25 200 g de café de Kenya molido se mezcla-

417009



ron con 200 ml de agua hirviendo, y la mezcla se so-  
metió a extracción con 1,2-diclorotetrafluoroetano co-  
mo se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de la eva-  
poración del hidrocarburo fluorado, el aceite entero  
5 fué agitado con 1% de su volumen de detergente (By-Prox.,  
comercializado por B.P. Limitada) y después se añadió  
un exceso (aprox. 20 ml) de hidrocarburo fluorado. El  
10 10% del aceite total fué extraído por el hidrocarburo  
fluorado, y el residuo era virtualmente inodoro, lo que  
indicaba que sustancialmente todo el aceite esencial  
había entrado en la fase del hidrocarburo fluorado.  
Después se evaporó el hidrocarburo fluorado y se repi-  
tió la extracción. En esta segunda extracción se extra-  
jo el 25% del aceite enriquecido, dando una concentra-  
15 ción total de aceite esencial con respecto a aceite fi-  
jo de 40:1.

EJEMPLO 2(b)

20 220 mg de café se mezclaron con 200  
ml de agua hirviendo, como en el Ejemplo 1. El hidrocar-  
buro fluorado fué después evaporado bajo vacío, al mis-  
mo tiempo que la temperatura descendía desde 39°C a -25°C.  
Se separaron 3 ml de aceite fijo solidificado inodoro,  
25 y se recuperaron 0,25 ml de aceite esencial concentra-





417009

417000

Tabla

g de mezcla de té	ml de agua	Pentanol 4-Limoneno Caliente	Frio	Cis 3-hexenol Caliente	frio	Hexanol Caliente	Frio	Linalol Caliente	Frio
600	0		974		7,944		0	54,507	
600	300	6,652	4,025	5,224	4,474	546	539	96,525	94,305
600	400	26,286	15,811	39,855	17,069	2,357	1,673	302,257	219,800
600	600	20,164	74,901	22,794	77,713	1,934	11,770	276,088	525,432
600	900		181,149		85,129		35,456	480,389	
600	1,200	70,281	215,980	34,340	71,647	5,212	48,642	411,113	548,790
600	1,500	132,167	93,014	31,873	73,231	16,025	22,766	469,743	519,993
600	1,800	153,785	0	38,535	0	16,747	0	479,595	15,141
600	2,100	314,291		38,018		17,154		488,944	
600	2,400	7,857		38,035		5,591		446,084	

5

10

15

20

25

417009

Tabla

	g. de mezcla de té	ml de agua	Pentanol + Limoneno		Cis 3-hexenol	
			Caliente	Frio	Caliente	frio
5	600	0		974		7,944
	600	300	6,652	4,025	5,224	4,474
10	600	400	26,286	15,811	39,855	17,069
	600	600	20,164	74,901	22,794	77,713
	600	900		181,149		85,129
	600	1,200	70,281	215,980	34,340	71,847
	600	1,500	132,167	93,014	31,873	73,231
15	600	1,800	153,785	0	38,535	0
	600	2,100	314,291		38,018	
	600	2,400	7,857		38,035	

20

25

25.9.73

- 12 -



417009

Tabla

imoneno Frio	Cis 3-hexenol		Hexanol		Linalol	
	Caliente	frio	Caliente	Frio	Caliente	Frio
974		7,944		0		54,507
4,025	5,224	4,474	546	539	96,525	94,305
15,811	39,855	17,069	2,357	1,673	302,257	219,800
74,901	22,794	77,713	1,934	11,770	276,088	525,432
81,149		85,129		35,456		480,389
15,980	34,340	71,847	5,212	48,642	411,113	548,790
93,014	31,873	73,231	6,025	22,766	469,743	519,993
0	38,535	0	6,747	0	479,595	15,141
	38,018		7,154		488,944	
	38,035		5,591		446,084	



417000

#### EJEMPLO 4

5 Este Ejemplo ilustra la aplicación del método a un producto natural que ya contiene la proporción óptima de agua.

10 De una cantidad de naranjas se quitó cuidadosamente la piel, con un contenido de humedad de 72% en peso, y se homogenizó con 1,2-diclorotetrafluoroetano en un atomix. El hidrocarburo fluorado se separó después de la piel, y ésta última fué sometida de nuevo a extracción con hidrocarburo fluorado de nueva aportación. Se reunieron los dos extractos y se dejó que se evaporasen. Se obtuvo un rendimiento de aproximadamente 20% de aceite de alta calidad.

15 Se efectuaron experimentos similares usando piel de limón, clementina, pomelo y lima.

#### EJEMPLO 5

20 Hojas de canela trituradas, con un contenido de humedad de 6,5% en peso, fueron sometidas a extracción con 1,2-diclorotetrafluoroetano. La capa de hidrocarburo fluorado se separó y se dejó que se evaporase.

25 El contenido de humedad de la se-

417009



gunda muestra de hojas de canela se ajustó a 68,8%  
por adición de dos partes en peso de agua hirviendo.  
Después, la hoja fué sometida a extracción con 1,2-di-  
clorotetrafluoroetano, y la capa de hidrocarburo fluo-  
5 rado fué separada y secada con sulfato de magnesio.  
Finalmente, fué filtrada y se dejó que se evaporara.

Se analizaron por CFV muestras  
de medio microlitro de cada aceite. Las áreas de los  
dos máximos principales se dan a continuación:

10

6,5% de humedad - 522.771  
66,8% de humedad - 1.676.701

#### EJEMPLO 6

15

En este Ejemplo se ilustra el uso  
de un hidrocarburo fluorado no polar para obtener un  
producto no convencional, concretamente un aceite  
esencial móvil transparente a partir de una especia,  
20 y se ilustra el efecto del contenido de humedad en el  
rendimiento.

Se ajustó a diferentes valores el  
contenido de humedad de muestras de 1 Kg de pimienta  
Malabar añeja triturada, y después se sometieron a  
25 extracción durante 10 minutos con 2 litros de 1,2-di-

417009



clorotetrafluoroetano, e la temperatura de ebullición de la disolución. Se separó el líquido y la pimienta fué sometida de nuevo a extracción dos veces, cada vez durante 5 minutos con 2 litros de disolvente. Los extractos reunidos de cada nivel de humedad se evaporaron, dando un aceite móvil amarillo/naranja.

	<u>Contenido de humedad, %</u>	<u>Rendimiento, %</u>
10	3	2,94
	8,85	3,29
	15	3,65
	19,75	3,42
	32	2,25
15	73	1,25

#### EJEMPLO 7

Este Ejemplo ilustra un sistema de dos disolventes que da una oleoresina de pimienta decolorada de alta calidad.

Se sometió a extracción pimienta Malabar molida con 1,2-diclorotetrafluoroetano como en el Ejemplo 6, dando el producto I con un rendimiento de



417009

6,6%. El residuo de la pimienta fué sometido a extracción de nuevo de modo similar con diclorofluorometano, dando una pasta de color verde oscuro, producto II, con un rendimiento de 6,9%. Esta pasta fué tratada con 400% de su peso de éter de petróleo (punto de ebullición, de 60º a 80ºC) más acetona, en una proporción de 1:1, y el residuo sólido amarillo fué separado por filtración. El residuo fué sometido de nuevo a extracción, del mismo modo, con una mezcla de éter de petróleo:acetona 2:1, obteniéndose un polvo amarillo pálido, producto III, con un rendimiento de 1,3%, basado en el peso de la pimienta original. Mezclando los productos I y III se obtuvo una gomasresina de pimienta descolorada, de alta calidad.

15

EJEMPLO 8

Se sometió a extracción pimienta Malabar molida con 1,2-diclorotetrafluoroetano, como en el Ejemplo 7. La pimienta fué sometida de nuevo a extracción con acetona, dando una pasta de color verde oscuro con un rendimiento de 6%. Este material, en una cantidad menor de acetona, se hizo descender por una columna de carbón vegetal. Se eluyó una disolución de color anaranjado/amarillo, que, por eliminación del

25

417009



disolvente, dió un polvo amarillo con 2,4% de rendimiento, con respecto a la pimienta original. Este fué mezclado con el extracto de 1,2-diclorotetrafluoroetano como en el Ejemplo 7 anterior.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 19 de Julio de 1972, bajo el Nº 33795/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para extraer sabores y aromas de materiales de plantas, que compren



417009



de tratar el material de la planta con un hidrocarburo fluorado no polar que contiene dos o más átomos de carbono, y, si se desea, al mismo tiempo o en secuencia con un disolvente polar, si es apropiado separar  
5 las capas resultantes, y eliminar el disolvente o disolventes, por evaporación controlada, de la capa o capas que contienen los sabores y aromas deseados disueltos en las mismas.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el hidrocarburo fluorado es  
10 1,2-dicloro-tetrafluoro-etano.

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el disolvente polar es agua.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el disolvente polar es diclorofluorometano.  
15

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el disolvente polar es acetona.  
20

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el extracto en el disolvente polar es decolorado.

7ª.- Un procedimiento para extraer  
25 sabores y aromas de materiales de plantas naturales

25.9.73

- 18 -

417009



5 sustancialmente no tostados ni fermentados, que comprende tratar el material de la planta con un hidrocarburo fluorado no polar que contiene dos o más átomos de carbono, y eliminar el disolvente, por evaporación controlada, del extracto que contiene los aromas y sabores deseados disueltos en el mismo.

8a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de la planta es una especia.

10 9a.- Un procedimiento para extraer sabores y aromas de materiales de plantas.

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

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

20 Madrid, - 29 / 10 / 73

P.A.

25

25.9.73

- 19 -

EAS.-