



ESPAÑA

| | | | | |
|-------|----|-----------------------|------------|-------|
| 19 ES | 21 | NUMERO | 453.613 | 19 A1 |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | 24.11.1976 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|-----------------|-----------|-----------------|
| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 31 NUMERO | | |
| 648.733 | 13.1.1976 | Estados Unidos. |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C08B | |

| |
|---|
| 54 TITULO DE LA INVENCION |
| UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN NUEVO DERIVADO DE PECTINA. |

| |
|-----------------------|
| 71 SOLICITANTE (S) |
| SUNKIST GROWERS, INC. |

| |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| 14130 Riverside Drive, Sherman Oaks, California, Estados Unidos. |

| |
|--------------------------------------|
| 72 INVENTOR (ES) |
| Denny Bernie Nelson. Estadounidense. |

| |
|----------------------|
| 73 TITULAR (ES) |
| El mismo solicitante |

| |
|------------------------------|
| 74 REPRESENTANTE |
| DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU. |

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Se preparan nuevos derivados de pectina con importantes y útiles propiedades de gel, por amidación directa con altas proporciones de amoniaco a temperaturas bajas.

5

10

15

Los derivados de pectina deseados no contienen más del 39 % de grupos carboxilo y como mínimo un 27 % de grupos amido. Los derivados de pectina más interesantes contienen de 56 a 70 % de grupos ácido más amido, calculados sobre una proporción total de unidades ácido anhidrogalacturónico tomada como 100 % y la proporción preferida de amida es entre 30 y 35 %. Las pectinas forman geles sólidos solubles al 20-40 % que presentan mejor textura y son menos propicios a la sinéresis dentro del intervalo de pH de gelificación de 3 a 4, con una amplia gama de ion calcio agregado cuando se compara con los geles preparados con pectinas actualmente conocidas.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20

Esta invención se refiere a nuevos derivados de pectina y más especialmente a ciertas pectinamidas con características químicas y físicas dentro de intervalos específicos y que poseen nuevas características como agentes formadores de gel.

25

Como es sabido, la pectina está ampliamente distribuida en el reino vegetal; especialmente como constituyente de los frutos como limones, naranjas y otros frutos cítricos;

1 manzanas; remolacha azucarera y similares. Es un polímero
formado principalmente a partir de unidades de ácido galac-
turónico (1 + 4) α -ligadas. Una proporción apreciable de
5 los grupos ácido carboxílico de la pectina nativa está es-
terificada con alcohol metílico. Es un coloide dispersable
en agua y es responsable de la gelificación de los jugos y
conservas de frutas en la fabricación normal de jaleas y
mermeladas. Como producto comercial, deriva de fuentes como
10 frutos cítricos, manzanas y similares y es ampliamente em-
pleado en la producción comercial e incluso doméstica de
mermeladas y jaleas.

Es de dominio común que las diversas consistencias,
o en términos más amplios las características reológicas de
los productos gelificados están sometidas a amplias variacio-
15 nes. Estas propiedades son de importancia especial en las
jaleas y mermeladas, donde el producto debe presentar ca-
racterísticas satisfactorias para su uso en la mesa. Las
pectinas con una proporción de éster superior al 50 %, cal-
culadas sobre la proporción total de ácido carboxílico y
20 éster, se describen como pectinas altas en éster. Estas pec-
tinas, denominadas también pectinas de solidificación rápi-
da o lenta, se utilizan para formar mermeladas y jaleas con
una proporción de sólidos solubles próximo al 65 %. La for-
mación del estado gelificado requiere altas proporciones de
25 sólidos disueltos y un pH próximo a 3. Con frecuencia las

1 variaciones de textura están relacionadas con las diferen-
cias en la fuerza requerida para romper las rebanadas de gel.

Las pectinas modificadas para presentar unas propor-
ciones de éster inferiores al 50 % se describen como pecti-
5 nas bajas en metoxilo o bajas en éster y se utilizan para
formar geles con menores proporciones de sólidos solubles.
La formación de geles bajos en sólidos depende de la presen-
cia de un catión multivalente adecuado, v.g. calcio (II).
No se requiere una gran proporción de azúcares disueltos y
10 el control del pH es menos crítico que en el caso de los pro-
ductos altos en sólidos, es decir, el estado gelificado se
formará dentro de un intervalo de pH más alto que con un gel
alto en sólidos preparado a partir de pectina alta en éster.
Los productos gelificados con un menor contenido de sólidos
15 con frecuencia presentan unas proporciones de sólidos solu-
bles próximas al 30 % pero pueden fabricarse productos geli-
ficados con calcio con unas proporciones de sólidos inferio-
res al 10 % o superiores al 50 %. Los expertos en la técnica
saben que las variaciones en la naturaleza de la pectina ha-
20 ja en éster, en las sales tampón, en el contenido en sólidos
y principalmente en el pH del gel y en la proporción de cal-
cio añadido conducen a diversas texturas del gel. La defi-
ciencia textural más notable es la sinéresis, una libera-
ción de agua de la red gelificada. En el caso más frecuente,
25 la sinéresis va asociada a las pectinas bajas en éster que

1 solamente pueden aceptar proporciones estrechas o bajas de calcio.

5 Los geles bajos en sólidos resilientes que no son propicios a la sinéresis o al rezumado se caracterizan por una gran resistencia a la ruptura cuando se preparan en condiciones que proporcionan geles de características de hundimiento similares. Los métodos utilizados en la industria proporcionan la forma de evaluar la tendencia a la sinéresis de un gel bajo en sólidos. En pocas palabras, cuando la relación entre la resistencia del gel (una medida de la resistencia a la ruptura) con el poder de gelificación (medida de la capacidad de formación de gel) aumenta por encima de uno, el gel es progresivamente menos tendente a la sinéresis.

10

15 En realidad, como regla general para los derivados de pectina, incluidos los productos de esta invención, puede afirmarse lo siguiente:

- 1) Una relación de resistencia del gel/poder de gelificación igual o mayor de 1 indica una textura del gel que tiende a ser lisa, extensible y no propensa a la sinéresis.
 - 2) Una relación de resistencia del gel/poder de gelificación significativamente superior a 1 (1,2 o mayor) indica un aumento de estas propiedades del gel, es decir, el gel tendrá un límite elástico favorable y presentará poca o ninguna sinéresis.
- 20
- 25

- 1 3) Una relación de resistencia de gel/poder de gelificación inferior a 1 es indicativa de un gel que suele ser frágil y tendente a la sinéresis.
- 5 4) Una disminución de la relación de resistencia del gel/poder de gelificación (0,8) es indicativa de un gel de textura granulada y una sinéresis fácilmente evidente.

Las pectinas bajas en éster actualmente conocidas, cuando se evalúan en geles a pH diversos con un 30 % aproximadamente de sólidos solubles, presentan una constante reducción de la resistencia del gel y del poder de gelificación a medida que aumenta el pH desde 3, que es el pH utilizado para la clasificación de las pectinas bajas en éster, hasta 3,5 y más. La Figura 1 muestra una caída típica de la resistencia del gel y del poder de gelificación para un ejemplo de las pectinas bajas en éster actualmente conocidas. La capacidad de gelificación y la resistencia a la ruptura disminuyen en el intervalo de pH de la aplicación final, es decir, a pH comprendido entre 3,2 y 3,8. Este comportamiento es además complicado por la mayor sensibilidad de la resistencia del gel a las mayores proporciones de calcio en el intervalo de pH de la aplicación final, como se indica en la Figura 2. La disminución de la resistencia del gel producida por un aumento del calcio es rápidamente manifestada como sinéresis. Hasta cierto punto, la disminución de la resistencia del gel producida por un aumento del calcio puede

1 ser superada por una pectina baja en éster de peso molecu-
lar más alto. Además, cuando se comparan con los geles con
un 30 % de sólidos solubles, los geles con un 40 y un 50 %
de sólidos solubles preparados con las pectinas bajas en
éster actualmente conocidas presentan una clara pérdida de
5 la resistencia del gel. Este comportamiento está descrito
en la Figura 3. Por lo tanto, la mayor parte de las pecti-
nas bajas en éster actualmente conocidas experimentan pér-
dida de la resiliencia del gel y son propensas a la siné-
resis en las aplicaciones finales donde las condiciones
10 variables de pH, concentración de calcio y contenido en só-
lidos no permiten la formación de geles con las propiedades
de textura deseadas.

Esta invención trata de un nuevo derivado de pec-
15 tina constituido esencialmente por pectina que no contiene
más del 39 % de grupos carboxilo y contiene como mínimo un
27 % de grupos amido, estando comprendidos los porcentajes
totales de grupos carboxilo y amido entre 56 y 70 % y sien-
do el resto grupos éster metílico, con un peso molecular
20 aparente superior a 110.000.

La invención consiste además en un procedimiento
de formación de un derivado amídico de pectina que consiste
en sumergir dicha pectina en una solución de amoníaco y un
disolvente, a una temperatura comprendida entre -15 y $+15^{\circ}\text{C}$,
25 durante un tiempo suficiente para que dicha pectina llegue

1 a una amidificación del 27 % como mínimo, con no más de un
39 % de grupos carboxilo y un total de grupos ácido más ami-
do de 56 a 70 %, siendo el resto grupos éster metílico, sien-
do dicho disolvente un disolvente orgánico oxigenado con una
5 constante dieléctrica a 15°C de 5 como mínimo; y después se-
parar el derivado amídico de la citada solución.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En los dibujos:

10 Las Figuras 1 a 3 indican las propiedades selecciona-
das de un gel de una pectina de la técnica anterior y

Las Figuras 4 a 7 indican las propiedades seleccio-
nadas de un gel de varias de las preparaciones de la inven-
ción.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

15 En términos generales, y de acuerdo con las reali-
zaciones ilustrativas de la invención, introducimos grupos
amido en la pectina por tratamiento con una gran proporción
de amoniaco. La gran proporción de amoniaco se consigue mez-
clando amoniaco líquido con un disolvente orgánico adecuado
20 como isopropanol, acetona, butanol normal, etanol o simi-
lares. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a tempe-
ratura baja, tal como 0°C. A temperaturas mucho más bajas,
por ejemplo -20°C, la reacción transcurre tan lentamente que
resulta desfavorable desde un punto de vista económico; mien-
25 tras que a temperaturas mucho más altas, por ejemplo +20°C,

1 la reacción transcurre tan rápidamente que resulta difícil
controlar para obtener un producto uniforme. Después de que
la reacción ha transcurrido hasta el grado deseado, el deriva
do de pectina se filtra, se lava en alcohol y se acidula con
5 un ácido mineral.

Si el ácido agregado se encuentra en exceso sobre
el necesario para neutralizar al amoníaco residual y conver-
tir las sales amónicas de la pectina en la forma protónica,
entonces la pectina ácida se filtra de nuevo, se lava con
10 alcohol y se trata con un álcali apropiado para convertir
una parte de los grupos carboxilo de la pectina en la for-
ma salina. Si la adición de ácido se controla de manera que
el amoníaco residual y solamente una parte de la sal amóni-
ca de la pectina se convierte en la forma protónica, enton-
ces no se necesita ningún reactivo más. El producto puede
15 ser filtrado entonces, lavado, secado y molido hasta cual-
quier grado de finura deseado.

La pectina de partida puede ser cualquiera de las pec-
tinas altas en éster comerciales tales como pectina cítrica,
20 pectina de manzana o similares y es esencial un grado de
esterificación superior al 60 %, prefiriéndose en realidad
un grado superior al 65 %. Estas pectinas se encuentran en
el mercado con el nombre de pectinas de solidificación rápi-
da o de solidificación media-rápida. Las pectinas que han
25 sido esterificadas hasta proporciones todavía mayores, pró-

1 ximas o superiores al 80 %, por métodos conocidos en la
técnica, también pueden servir como materiales de partida
pero el uso de estas pectinas no comunica ninguna ventaja
significativa a las propiedades del gel del producto final.
5 Aunque el tratamiento de pectinas altas en éster con un
exceso de amoniaco a temperaturas bajas no produce una pér-
dida significativa del peso molecular, es esencial utilizar
una pectina alta en éster de partida de peso molecular su-
ficientemente elevado para garantizar que el derivado final
10 tenga un peso molecular superior a 110.000 y una relación
de resistencia de gel a poder de gelificación superior a 1.
Como cuestión práctica, esto se consigue utilizando una pec-
tina alta en éster de partida con un peso molecular de alre-
dedor de 130.000 como mínimo. Se prefieren las pectinas de
15 solidificación rápida procedentes de limones, como las obte-
nidas convenientemente de la cáscara del limón por métodos
de extracción, precipitación y lavado con alcohol, muy co-
nocidas en la técnica.

20 El grado de amidación se considera completo dentro
de esta invención cuando la proporción de amida es como mí-
nimo del 27 %, la proporción de ácido no es superior al
39 % y el total de ácido y amida está comprendido dentro
del intervalo relativamente más estrecho de 56-70 %, estando
constituído el resto por grupos éster metílico. La pectina
25 amidada tiene un peso molecular aparente superior a 110.000,

1 un poder de gelificación de 100 aproximadamente y una relación de resistencia de gel a poder de gelificación superior a la unidad. El nivel de amida preferido es de 30 a 35 %.

5 Los porcentajes de ácido y amida se calculan sobre la proporción total posible de radicales carboxilo en el carbono 6 de los restos de ácido anhidrogalacturónico. Los radicales carboxilo, como observarán los expertos en la técnica, pueden existir en forma de grupos carboxilo, en forma de amidas o en forma de ésteres metílicos. Por consiguiente, es evidente que el porcentaje total de ácido, amida
10 y éster debe ser de 100 % en cualquier caso.

Antes de continuar describiendo la invención, daremos algunas definiciones.

15 Las proporciones de ácido, amida y éster pueden ser determinadas fácilmente por métodos convencionales de análisis químico, muy conocidos por los expertos en la técnica. Los métodos preferidos son descritos a continuación.

20 La muestra seca y molida se lava con ácido y alcohol para separar las cenizas y los materiales tampones y el ácido residual se eliminan por lavado de la muestra que después se seca hasta un contenido en humedad del 10 % o menos. Se valoran 500 mg de la muestra lavada del ácido y seca en agua exenta de CO₂, empleando NaOH 0,1N hasta viraje de la fenoltaleína para obtener los miniequivalentes de ácido carboxílico.
25 Se agregan 20,0 ml de NaOH 0,5N, se cierra el matraz

1 y se deja en reposo durante 15 minutos para que se produz-
ca la saponificación; se añaden 20,0 ml de HCl 0,5N y se
determinan los miniequivalentes de éster mediante una nue-
va valoración empleando NaOH 0,1N hasta el punto final de
5 la fenoftaleína. Para determinar la proporción de amida,
se introducen en el matraz de fondo redondo de un aparato
de destilación de amoniaco 500 mg de la pectina lavada y
seca. Se añaden 20,0 ml de HCl 0,1N en el tubo de recogida
y 50 ml de NaOH 5N en el matraz de fondo redondo que contie-
10 ne la pectina. Se monta el aparato de manera que resulte her-
mético a los gases, se conecta el tubo de entrada de gases
a una fuente de nitrógeno y el caudal de nitrógeno se ajus-
ta para obtener una lenta corriente en el matraz de recogida.
El contenido del matraz de fondo redondo se calienta a refluj-
15 o durante 45 minutos y después se valora el contenido del
tubo de recogida con HCl 0,1N hasta el punto final del rojo
de metilo. Se restan los miniequivalentes de NaOH utiliza-
dos de los miliequivalentes de HCl agregados inicialmente
para hallar los miliequivalentes de amida. Se calcula el
20 porcentaje de cada grupo funcional mediante los miliequiva-
lentes de cada grupo y los miliequivalentes totales.

El poder de gelificación está directamente relaciona-
do con el módulo de rigidez de un gel acuoso normal prepa-
rado a partir de una pectina dada y se obtiene observando
25 el grado de desplome cuando un gel de ensayo patrón de forma

1 troncocónica se deja pandear con los lados sin soportar ba-
jo la influencia de la gravedad. El procedimiento general
es un método aceptado en la industria para determinar el
potencial de gelificación de una pectina. Un procedimiento
5 específico para determinar el poder de gelificación, que
constituye una medida de la capacidad gelificante de una
pectina baja en éster en un gel bajo en sólido, es el descri-
to en las págs. 580-581 de la obra Food Chemicals Codex, se-
gunda edición, National Academy of Sciences, Washington, D.C.,
10 1972, que se incluye aquí por referencia. Las soluciones de
ácido cítrico, citrato sódico y cloruro cálcico pueden pre-
pararse sobre una base molar en lugar de sobre la base molal
citada en el texto. Para una muestra de pectina cuyo poder
de gelificación es desconocido, debe realizarse una deter-
15 minación inicial suponiendo un poder de gelificación (poder
de gelificación supuesto = $600/w$, donde w es el peso en gra-
mos de la pectina utilizada en la preparación del gel). Basán-
dose en el poder de gelificación indicado en la evaluación
del gel inicial, puede realizarse una segunda preparación
20 para confirmar mejor el poder de gelificación. La experien-
cia indica que una segunda evaluación confirmará los resulta-
dos encontrados en una primera probeta si la primera lectura
del pandeo está comprendida entre 16 y 25. Los geles de en-
sayo contienen un 30 % en peso de sólidos más solubles.

25

La resistencia del gel se determina mediante el mis-

1 mo ensayo, determinando la fuerza necesaria para tirar del
gel más allá de su límite elástico hasta su punto de ruptura.
Este se determina de forma conocida por los expertos en este
5 campo, mediante el uso de un penetrómetro de rodajas de gel,
que es una modificación mecánica del conocido analizador de
jaleas Tarr-Baker.

Los geles procedentes del ensayo del poder de geli-
ficación se cortan en rodajas de 6-7 mm de espesor, se des-
precia la rodaja inferior, las cuatro siguientes se transfie-
10 ren a la parte superior de una balanza y se registra la fuer-
za en gramos para romper cada rodaja. Se promedian los ocho
valores de la ruptura. La resistencia del gel puede ser
determinada como $RG = (600/w)\{1 + (x - 235) (0,025)\}$, donde
w = peso en gramos de pectina utilizada, x = resistencia a
15 la ruptura promedia en gramos y $600/w$ representa la resis-
tencia del gel supuesta. Cuando la resistencia a la ruptura es-
tá fuera del intervalo de 150 a 300 g, se estima la resis-
tencia del gel y se vuelve a preparar el gel utilizando la
resistencia del gel estimado como nueva Resistencia del Gel
20 Estimada.

Una indicación del peso molecular viene dada por
un proceso viscométrico, muy conocido por los expertos en
este campo, que puede ser resumido como sigue:

Peso molecular

25 Se prepara un sol al 0,1 % a partir de la muestra en

1 una solución al 1 % de hexametáfosfato sódico. Se determina
la viscosidad de una porción filtrada (7 ml) del sol con
una pipeta Ostwald-Cannon-Fenske modificada, serie 100, a
20°C. El peso molecular se calcula utilizando la siguiente
5 fórmula:

$$\text{Peso molecular} = \frac{\left[\frac{1}{P - 1} \right]^P}{\eta_r \cdot CK}$$

donde η_r = viscosidad relativa (tiempo de flujo del sol en
10 segundos/tiempo de flujo del hexametáfosfato sódico al 1 %)

$$P = 6$$

C = concentración en gramos de muestra exenta de
humedad y cenizas por 100 ml de sol

$$K = 4,7 \times 10^{-5}$$

15 Como ya se ha dicho, el poder de gelificación y la
resistencia del gel y especialmente su relación mutua son
características prácticas importantes para la rápida deter-
minación de la excelencia o falta de la misma de un prepara-
do de pectina dado en lo que se refiere a sus propiedades de
20 formación de gel y de aumento de la consistencia. Estos valo-
res son determinados rutinariamente en la producción comer-
cial de diversas pectinas y son utilizados en el control de
la calidad durante la manufactura, mereciendo la confianza
de los usuarios comerciales e industriales.

25 Como se indicará más adelante, los productos de acuer-
do con esta invención presentan propiedades muy útiles y real

1 mente únicas en este campo. Por ejemplo, considerando un
gel con un 30 % de sólidos solubles, preparado con 30 mg
de ion calcio por gramo de un ejemplo de la pectina de la
invención, se obtienen las siguientes características, ilus-
5 tradas en la Figura 4:

- a) Se mantiene el poder de gelificación o disminuye solo li-
geramente a medida que el pH del gel varía desde 3,0 has-
ta 4,0.
- b) Se mantiene la resistencia del gel o aumenta a medida
10 que el pH del gel varía desde 3,0 a 4,0.
- c) La relación entre la resistencia del gel y el poder de
gelificación es siempre superior a 1 dentro del interva-
lo de pH de la aplicación final (pH 3,4 a 3,8).

Además, las pectinas de la invención forman geles
15 bajos en sólidos, con una amplia gama de proporciones de
calcio, donde la resistencia del gel no se pierde a unos
pH del gel próximos a 3,0 o superiores a 3,5. Las Figuras 4
y 6 muestran esta característica.

Las nuevas pectinas también pueden retener la resis-
20 tencia en los geles bajos en sólidos, con proporciones de
sólidos superiores al 30 %. La característica está descri-
ta en la Figura 7.

Volviendo ahora al procedimiento general utilizado
en la preparación de los productos de la invención, como
25 ya se ha mencionado se trata de una conversión a temperatura

1 baja, utilizando amoniaco líquido en un disolvente adecuado.
No solo el procedimiento es una reacción en una sola etapa
extraordinariamente sencilla para la introducción de la pro-
porción deseada de grupos amido sino que además tiene las
5 ventajas de no reducir apreciablemente el peso molecular me-
diante rotura de cadenas y de no aumentar considerablemente
la proporción de grupos carboxilo en la pectina como podría
ocurrir a temperaturas más altas o empleando condiciones re-
lativamente drásticas, tales como ácidos minerales.

10 El uso de amoniaco líquido permite poner en contac-
to una gran proporción de amoniaco con la pectina para con-
seguir una rápida conversión de los grupos éster en grupos
amido. Las soluciones reaccionantes que inicialmente son
más de 6N en amoniaco son las más convenientes en cuanto a
15 los tiempos de reacción a bajas temperaturas (por ejemplo
por debajo de 10°C), grados pequeños de escisión de cadena
y proporciones pequeñas de hidrólisis del éster. Estas pro-
porciones de amoniaco no pueden conseguirse con el hidróxido
amónico concentrado (amoniaco aproximadamente 14N en agua)
20 sin cierta solubilización de la pectina debida al elevado
contenido en agua de dicha solución reaccionante. Las solu-
ciones reaccionantes que son inicialmente más de 3N en amo-
niaco son menos útiles en lo que se refiere al tiempo de
reacción. Estas soluciones pueden prepararse con amoniaco
25 acuoso y disolvente concentrado pero son más convenientes

1 preparadas con amoniaco líquido y disolventes menos concen-
trados.

5 El disolvente utilizado, naturalmente, no debe reac-
cionar con el amoniaco, excluyéndose así los materiales como
el ácido acético. Análogamente, debe permanecer líquido cuan-
do se mezcla con amoniaco líquido dentro del intervalo de
temperaturas de operación ya dado. Debe ser suficientemente
polar y suficientemente hidrofílico para que la pectina de
partida sea totalmente accesible al amoniaco. En general un
10 criterio práctico consiste en utilizar un disolvente orgáni-
co oxigenado con una constante dieléctrica igual a 5 como
mínimo a 15°C y que no sea reactivo con el amoniaco. Los di-
solventes ya mencionados son adecuados y pueden contener una
pequeña cantidad de agua. En realidad, encontramos mejor y
15 preferimos una solución acuosa al 70 % en volumen de isopro-
panol, composición que se consigue convenientemente en una
fábrica.

20 Las condiciones de operación para la preparación de
los productos son sencillas: se agrega amoniaco líquido al
disolvente previamente enfriado, se añade la pectina de par-
tida y se agita la mezcla durante la mayor parte del tiempo
de reacción previamente seleccionado. Al final de este tiem-
po, se filtra el sólido y se lava con un disolvente enfria-
do, por ejemplo uno de los citados antes para la reacción.
25 Repitiendo los tratamientos de lavado con disolvente frío y

1 filtración se obtiene un producto que necesita poco ácido
en la operación de lavado final. Esta operación de lavado
final en la manufactura de la pectina implica con frecuencia
la adición de una base o de un ácido para asegurar el equili-
5 brio entre los grupos carboxilo libres y las sales de ácido
carboxílico en la pectina, de manera que la pectina seca y
molida final forme un sol al 1 % con un pH compatible con la
aplicación final. Para, facilidad de manufactura, preferimos
agregar ácido al lavado con disolvente frío. Si se añade un
10 exceso de ácido para neutralizar todo el amoniaco residual
y convertir todas las sales de ácido carboxílico en el grupo
carboxilo libre, entonces, después de filtrar, la pectina
puede ser lavada en presencia de una base adicional para
asegurar el equilibrio apropiado de ácido carboxílico a sal.
15 Preferimos agregar a la solución de lavado ácido suficiente
para dar un pH igual a 2 con objeto de neutralizar rápidamen-
te al amoniaco residual. A medida que el ácido se introduce
en las partículas de pectina, aumenta el pH. Por adición de
ácido, se mantiene el pH a un valor superior a 3 durante
20 un periodo de una hora. Mediante este control del pH final
de las aguas de lavado, el pH de un sol al 1 % de la pectina
terminada puede ser controlado de acuerdo con las exigencias
de la aplicación final. Después de filtrar, y de un nuevo
lavado opcional con disolvente, la pectina se seca y se mue-
25 le para su normalización subsiguiente y venta o uso.

1 La Tabla I contiene las condiciones de reacción
para cinco preparaciones diferentes del producto de la
invencción.

5 La Tabla II contiene los resultados de los análisis
de los cinco productos.

TABLA I

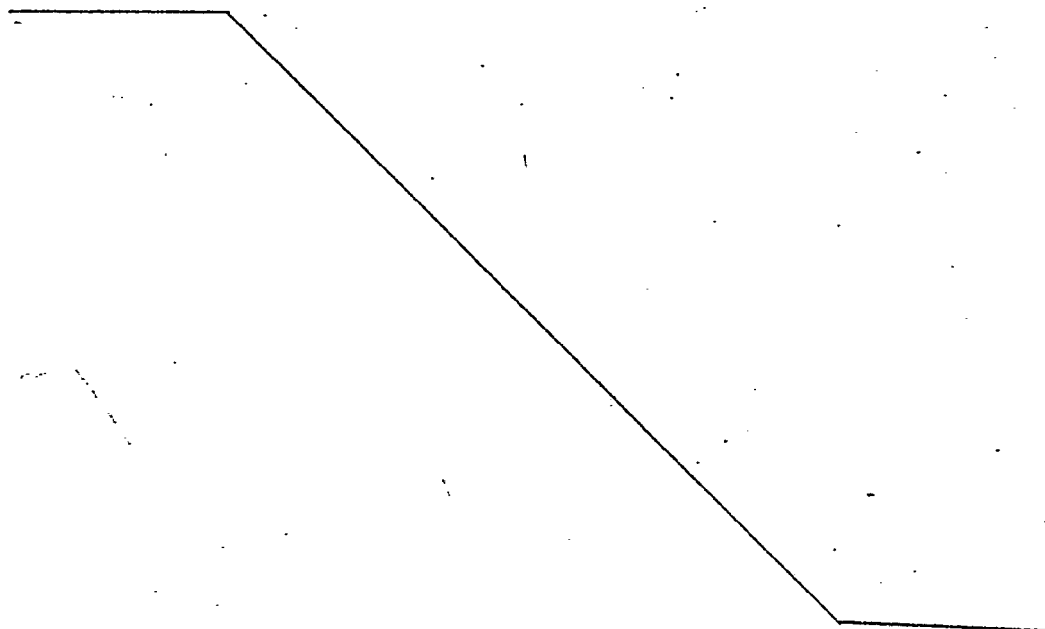
| <u>Reacción</u> | <u>Pectina^a, g</u> | <u>Amoniaco líquido, ml</u> | <u>Isopropa nol al 70 %, ml</u> | <u>Tiempo de reacción, minutos</u> | <u>Temperatu- ra, °C</u> |
|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------|---|--|------------------------------|
| A | 540 | 400 | 550 | 13 | 2-4 |
| B | 275 | 200 | 250 | 20 | 4-7 |
| C | 820 | 600 | 825 | 13 | 3 |
| D | 270 | 150 | 325 | 60 | 0 |
| E | 270 | 100 | 375 | 66 | 0 |

10

15

20

25



1

TABLA II

| Reac- ción | Pectina inicial | | Pectina producida | | | | | P ^a , c | | |
|---------------|-----------------|-----------------------|-------------------|---------|---------|-----------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Ester, % | PM x 10 ⁻³ | Acido, % | Ester % | Amida % | acido + amida % | PM x 10 ⁻³ | RG ^{a, b} | RG ^{a, c} | RG ^{a, c} |
| A | 73 | 196 | 32 | 37 | 31 | 63 | 165 | 148 | 183 | 225 |
| B | 76 | 218 | 25 | 41 | 34 | 59 | 170 | 135 | 157 | 181 |
| C | 72 | 134 | 29 | 39 | 32 | 61 | 113 | 108 | 116 | 125 |
| D | 72 | 147 | 27 | 39 | 34 | 61 | 143 | 118 | 131 | 180 |
| E | 72 | 136 | 29 | 43 | 28 | 57 | 136 | 92 | 141 | 122 |

10

a Evaluación en geles al 30 % de sólidos solubles, empleando 30 mg Ca²⁺/g. de pectina

PG = Poder de gelificación, RG = resistencia del gel

b pH del gel 3

c pH del gel 3,5 (menos ácido cítrico).

15

-21-

20

25

1

TABLA II

5

10

| Reac- ción | Pectina inicial | | Pectina producida | | | | | PM x 10 ⁻³ | F |
|---------------|-----------------|-----------------------|-------------------|------------|------------|--------------------|-----|--------------------------|---|
| | Ester, % | PM x 10 ⁻³ | Acido, % | Ester % | Amida % | Acido + amida % | | | |
| A | 73 | 196 | 32 | 37 | 31 | 63 | 165 | 1. | |
| B | 76 | 218 | 25 | 41 | 34 | 59 | 170 | 1. | |
| C | 72 | 134 | 29 | 39 | 32 | 61 | 113 | 1 | |
| D | 72 | 147 | 27 | 39 | 34 | 61 | 143 | 1. | |
| E | 72 | 136 | 29 | 43 | 28 | 57 | 136 | | |

^a Evaluación en geles al 30 % de sólidos solubles, empleando 30

PG = Poder de gelificación, RG = resistencia del gel

^b pH del gel 3

15

^c pH del gel 3,5 (menos ácido cítrico).

-21-

20

25

TABLA II

| n° | Pectina producida | | | | | | | | |
|----|-------------------|------------|------------|--------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Acido, % | Ester % | Amida % | Acido + amida % | PM x 10 ⁻³ | PG ^{a,b} | RG ^{a,b} | PG ^{a,c} | RG ^{a,c} |
| | 32 | 37 | 31 | 63 | 165 | 148 | 183 | 145 | 225 |
| | 25 | 41 | 34 | 59 | 170 | 135 | 157 | 120 | 181 |
| | 29 | 39 | 32 | 61 | 113 | 108 | 116 | 94 | 125 |
| | 27 | 39 | 34 | 61 | 143 | 118 | 131 | 119 | 180 |
| | 29 | 43 | 28 | 57 | 136 | 92 | 141 | 80 | 122 |

1 30 % de sólidos solubles, empleando 30 mg Ca²⁺/g. de pectina

ión, RG = resistencia del gel

ácido cítrico).

-21-

1 Es evidente una considerable amplitud en los valores
 de la temperatura de reacción, tiempo y proporción de amoniaco
 utilizados para conseguir la composición deseada del pro-
 ducto. Es difícil describir una serie única de condiciones que
 5 permita la preparación del producto de la invención en su for-
 ma más deseable para una preparación de laboratorio y todavía
 más para una preparación a escala industrial. El origen de la
 pectina de partida y el estado de la misma, así como el con-
 tenido en volátiles, la proporción de éster en la pectina,
 10 ácido mineral residual antes del tratamiento previo, junto
 con el tiempo de reacción, la temperatura, el disolvente, la
 proporción de amoniaco y las condiciones utilizadas para ter-
 minar la reacción, tales como tiempo, temperatura, proporción
 de ácido mineral agregado, todo ello influye en la composición
 15 del producto final. Sin embargo, un ensayo piloto es muy sen-
 cillo y las guías dadas en la Tabla III proporcionan un marco
 para dichas operaciones a escala piloto.

TABLA III

| | R = relación de amoniaco (volu- men/disolvente (volumen)) | N = normalidad aproximada del amoniaco antes de la adición de la pectina | Tiempo de reacción | $R^{0,7} \times N$ |
|----|--|--|--------------------|--------------------|
| | 1/1 | > 12N | < 30 min. | 12,0 |
| | 1/1,67 | > 9N | < 60 min. | 12,9 |
| | 1/3 | > 6N | < 120 min. | 12,9 |
| 25 | 1/7 | > 3N | < 210 min. | 11,7 |

1 La cuarta columna de la Tabla III muestra el producto
de la potencia-0,7 de la relación volumétrica de amoniaco a
disolvente ($R^{-0,7}$) por la normalidad mínima recomendada del
amoniaco antes de la adición de la pectina (N). Este producto
5 debe ser superior a 10 aproximadamente y de preferencia en-
tre 11-13, como indica la Tabla III.

Aunque pueden utilizarse polvos secos de pectina como
material de partida, la Tabla III es aplicable a las pectinas
iniciales que contienen más del 65 % de éster en forma húmeda
10 (más del 50 % de volátiles) y con un pH superior a 3, que son
las pectinas más probablemente utilizadas en la manufactura.
Se emplea disolvente previamente enfriado para obtener la tem-
peratura deseada. La relación de pectina en gramos a volumen
total de amoniaco más disolvente en mililitros será próxima a
15 1/1,4-2 y la temperatura de reacción será de 0 a 15°C. Si el
tiempo de filtración es superior a 10 minutos, este tiempo
debe considerarse como parte del tiempo de reacción. La tempe-
ratura durante la terminación de la reacción no debe pasar de
30°C y el pH debe ser controlado para mantenerlo por debajo
20 de 4.

Refiriéndonos todavía al procedimiento de la invención
mediante el cual se obtienen los productos de la misma, hemos
descrito ya las condiciones de reacción respecto a la tempera-
tura, tiempo, naturaleza del disolvente y proporciones relati-
25 vas entre los diversos componentes, a saber, pectina, amoniaco,

1 disolvente y opcionalmente una pequeña proporción de agua
mezclada con el disolvente. Ahora incluimos dos ejemplos de
trabajo.

EJEMPLO 1

5 En una vasija adecuada se introducen 150 ml de amonia-
co líquido anhidro y se añaden con agitación suave 250 ml de
un disolvente previamente enfriado (-20°C) (alcohol isopropí-
lico/agua 7:3 en volumen). Se añaden rápidamente 250 g de
pectina blanca húmeda (67 % de volátiles, pH = 3,5) y la va-
10 sija se introduce en un baño a 0°C. El contenido de la vasija
se mantiene a 0°C con agitación suave durante 30 minutos,
se filtra, se lava con isopropanol al 70 %, se agregan los
sólidos sobre 1500 ml de isopropanol al 70 % a la temperatu-
ra ambiente, conteniendo 75 ml de ácido clorhídrico concen-
15 trado, se agita durante 2 minutos a medida que la temperatura
asciende a 30°C y se filtra. Se añaden los sólidos sobre 1500
ml de isopropanol al 70 % a la temperatura ambiente y se agi-
ta lentamente mientras se agrega periódicamente ácido clorhídri-
co concentrado para mantener el pH por debajo de 4. Cuando se
20 obtiene un pH estable entre 3 y 4, se filtran los sólidos, se
lavan con disolvente (isopropanol al 70 % o acetona), se se-
can hasta menos del 10 % de materias volátiles y se muelen
hasta que atraviesan un tamiz de 40 mallas para los ensayos y
análisis del gel.

25

1

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 a excepción de que la mezcla de amoníaco, disolvente y pectina se mantiene a 0°C durante 45 minutos y los dos volúmenes de 1500 ml de alcohol isopropílico al 70 % conteniendo ácido se enfrían previamente a -20°C.

5

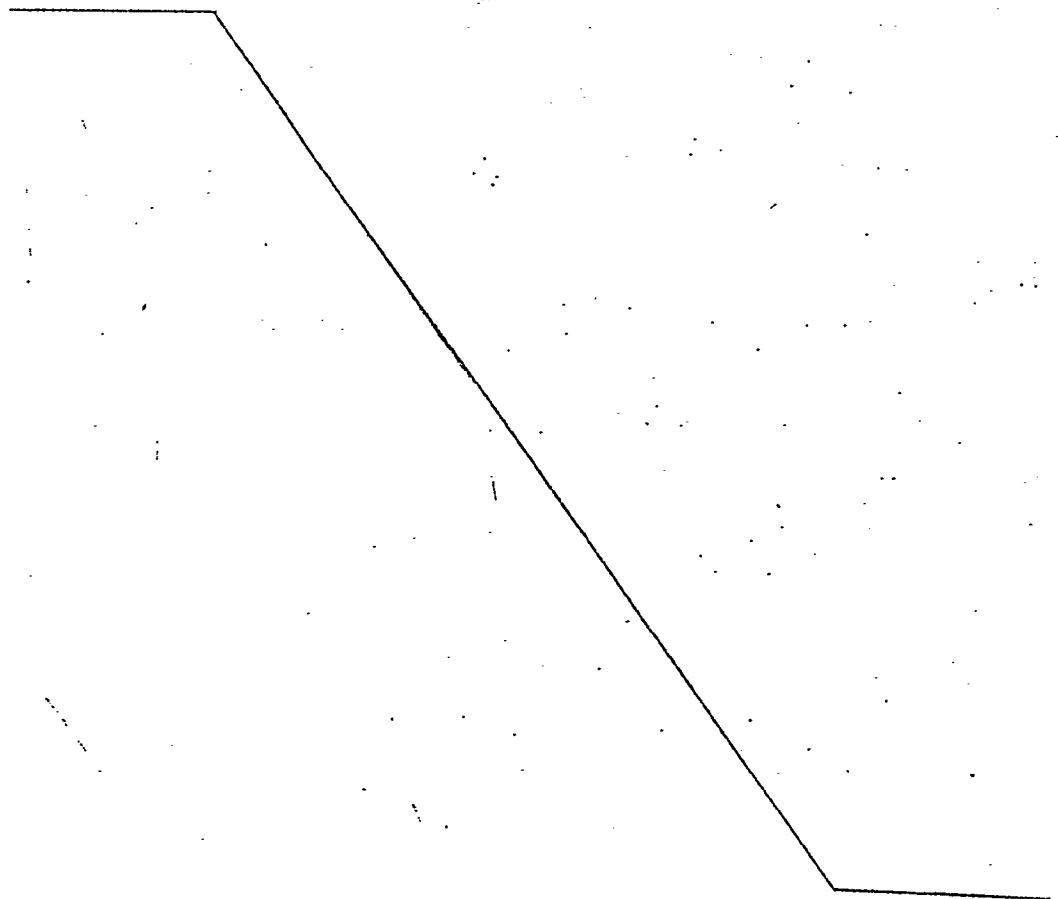
Las características de las pectinas obtenidas se encuentran a continuación,

10

15

20

25



1

TABLA IV

| Muestra | COOH % | COOCH ₃ % | CONH ₂ % | Acido + amida % | Pi x 10 ⁻³ | PG ^{a,b} | RG ^{a,b} | PG ^{a,c} | RG ^{a,c} |
|-------------------|--------|----------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Pectina inicial | 29 | 71 | - | - | 165 | - | - | - | - |
| Pectina del Ej. 1 | 33 | 37 | 30 | 63 | 129 | 106 | 145 | 92 | 133 |
| Pectina del Ej. 2 | 32 | 37 | 31 | 63 | 142 | 117 | 164 | 101 | 169 |

5

a Evaluación en geles al 30 % de sólidos solubles, empleando 30 mg de Ca²⁺/g de pectina. PG = poder de gelificación, RG = resistencia del gel

10

b pH del gel 3.

c pH del gel 3,4 (menos ácido cítrico).

15

- 26 -

20

25

1

TABLA IV

| Muestra | COOH % | COOCH ₃ % | CONH ₂ % | Acido + amida % | PM x 10 ⁻⁷ |
|-------------------|--------|----------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|
| Pectina inicial | 29 | 71 | - | - | 165 |
| Pectina del Ej. 1 | 33 | 37 | 30 | 63 | 129 |
| Pectina del Ej. 2 | 32 | 37 | 31 | 63 | 142 |

5

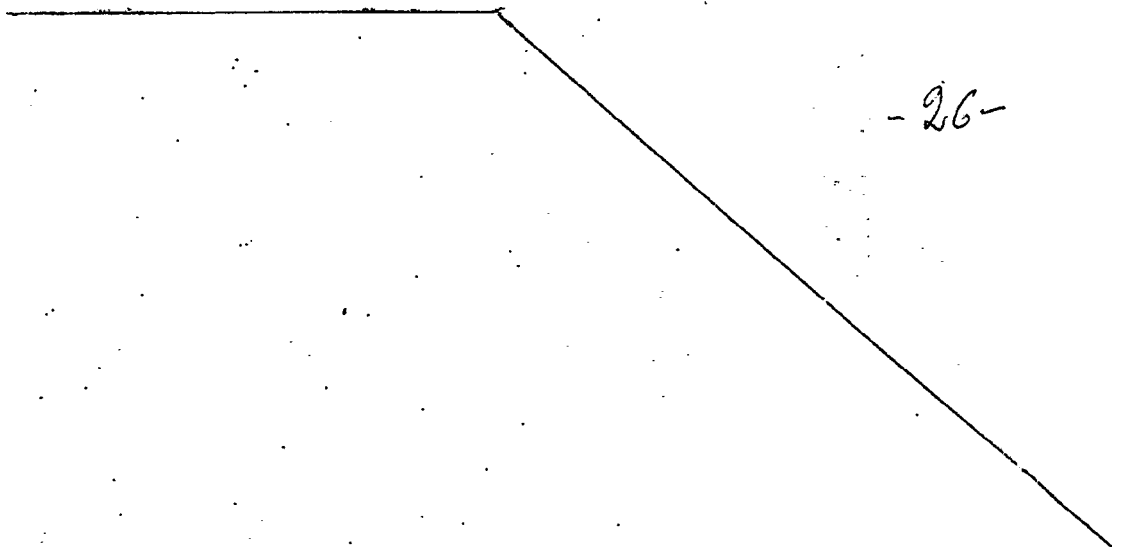
a Evaluación en geles al 30 % de sólidos solubles, empleando 30 mg de gelificación, RG = resistencia del gel

10

b pH del gel 3.

c pH del gel 3,4 (menos ácido cítrico).

15



20

25

TABLA IV

| OH % | COOCH ₃ % | CONH ₂ % | Acido + amida % | PM x 10 ⁻³ | PG ^{a,b} | RG ^{a,b} | PG ^{a,c} | RG ^{a,c} |
|------|----------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 29 | 71 | - | - | 165 | - | - | - | - |
| 33 | 37 | 30 | 63 | 129 | 106 | 145 | 92 | 133 |
| 32 | 37 | 31 | 63 | 142 | 117 | 164 | 101 | 169 |

30 % de sólidos solubles, empleando 30 mg de Ca²⁺/g de pectina. PG = poder resistencia del gel

ácido cítrico).

- 26 -

1 Estudiando las figuras, los expertos en la técnica
observarán la superioridad de características del gel produ-
cido en esta invención sobre las características del gel de
las pectinas actuales utilizadas para preparar productos ge-
5 lificados de bajo contenido en sólidos. Las actuales pecti-
nas bajas en éster con proporciones de sólidos superiores
al 40 % y proporciones de amida inferiores al 25 % están
fuera de los límites de esta invención. El contraste entre
las Figuras 1 y 4 muestra la superior retención del poder de
10 gelificación y de la resistencia del gel presentada por el
producto de la invención a medida que aumenta el pH del gel.
La retención de la resistencia del gel al aumentar el conteni-
do en calcio a un pH próximo a 3 o próximo a 3,6 para el pro-
ducto de la invención se observa comparando la Figura 2 con
15 las Figuras 5 y 6. Finalmente, la capacidad del producto de
la invención para conseguir una mayor resistencia del gel a
medida que aumenta la proporción de sólidos solubles desde
el 20 % hasta más del 40 % se observa comparando la Figura 3
con la Figura 7.

20 Las nuevas pectinamidas de acuerdo con esta inven-
ción presentan múltiple utilidad en diversas aplicaciones
industriales. Por ejemplo, son útiles en la perforación y
producción de pozos de petróleo, como aditivos para fractu-
rar fluídos para aumentar la capacidad de soporte del agen-
25 te propulsor y reducir la velocidad de filtración. Análoga-

1 mente, su capacidad de formación de gel puede ser utilizada
ventajosamente en el procedimiento de obturación selectiva
reversible con el tiempo empleado en la acidulación de po-
zos, como describe la patente estadounidense 2.259.419. La
5 licuefacción retrasada en ese método puede ser conseguida
directamente mediante pectinasas o incluyendo en el gel mi-
croorganismos adecuados que elaboran pectinasas. De nuevo
nuestras pectinamidas son útiles como aditivos en el cemen-
to Portland, como retardantes del tiempo de fraguado e inhi-
10 bidores de la solidificación. Asimismo, pueden ser utiliza-
das en el recubrimiento de presas de irrigación para reducir
las pérdidas de agua por infiltraciones. Además, las pectinas
de la invención son útiles en la protección de las orillas
de los daños causados por las salpicaduras de petróleo, en
15 la forma descrita en Chemical & Engineering News (C & EN),
págs. 30 y 31, 8 de Diciembre de 1975.

Aunque se han mostrado y descrito detalles específi-
cos, se sobreentiende que puede recurrirse a cambios y modi-
ficaciones sin apartarse del espíritu de la invención, defi-
20 nido en las reivindicaciones del apéndice.

En resumen la patente de invención que se solita,
deberá recaer sobre las siguientes:

25

1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un nuevo derivado de pectina que no contiene más del 39% de grupos carboxilo y un mínimo del 27% de grupos amido, es-
5 tando comprendidos los porcentajes totales de grupos carboxilo y amido entre 56 y 70% y estando constituido el resto por grupos éster metílico, con un peso molecular aparente superior a 110.000, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar pectina con amoniaco líquido, sumergiendo dicha
10 pectina en una solución de amoniaco líquido y un disolvente, a una temperatura comprendida entre -15 y +15°C, durante el tiempo suficiente para que dicha pectina alcance una amidación del 27% como mínimo, comprendiendo dicho disolvente un disolvente orgánico oxigenado con una constante
15 dieléctrica a 15°C igual a 5 como mínimo y, después, separar el derivado amídico de dicha solución.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto de la potencia - 0, 7 de la relación volumétrica de dicho amoniaco a dicho disolvente por la normalidad de dicho amoniaco antes de la inmersión de la pectina es 10 o más.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha pectina es pectina cítrica.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde dicho cítrico es limón.

25

1 5. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde dicho disolvente contiene una pequeña cantidad de
agua.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde dicho disolvente es isopropanol.

5 7. Un procedimiento según la reivindicación 5,
donde dicho disolvente es isopropanol acuoso conteniendo
70 % en volumen de isopropanol.

8. Un procedimiento según la reivindicación 2,
donde dicha pectina es pectina cítrica.

10 9. Un procedimiento según la reivindicación 8,
donde dicho cítrico es limón.

15 10. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde dicha pectina tiene un poder de gelificación de 100
o superior a este valor y presenta una relación entre la
resistencia del gel y el poder de gelificación superior a
la unidad.

11. Un procedimiento según la reivindicación 10,
donde dicha pectina es pectina cítrica.

20 12. Un procedimiento según la reivindicación 11,
donde dicho cítrico es limón.

13. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde el nivel de amida es de 30 a 35%.

25 14. El procedimiento según la reivindicación 1,
en donde la pectina de partida, la cual se sumerge en una

1 solución de amoníaco, tiene un grado de esterificación
por encima de 60%.

15. El procedimiento según la reivindicación
14, en donde el grado de esterificación de la pectina de
partida está por encima de 65%.

5 16. El procedimiento según la reivindicación
1, en donde el disolvente se selecciona entre el grupo
constituido por isopropanol, acetona, y butanol y etanol
normal.

10 17. El procedimiento según la reivindicación
1, en donde la pectina se sumerge en una solución de amo-
niaco líquido anhidro y un disolvente de 7/3 de alcohol
isopropanol por agua.

15 18. El procedimiento según la reivindicación
1, en donde la solución de amoníaco y disolvente está ini-
cialmente por encima de 6 normal de amoníaco.

20 19. Se reivindica por último como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-
licita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN NUEVO
DERIVADO DE PECTINA.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de treinta

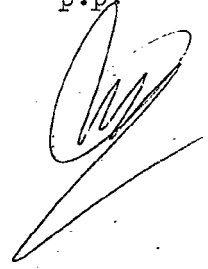
25

1 y dos páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 24 noviembre 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

10

15

20

25

me

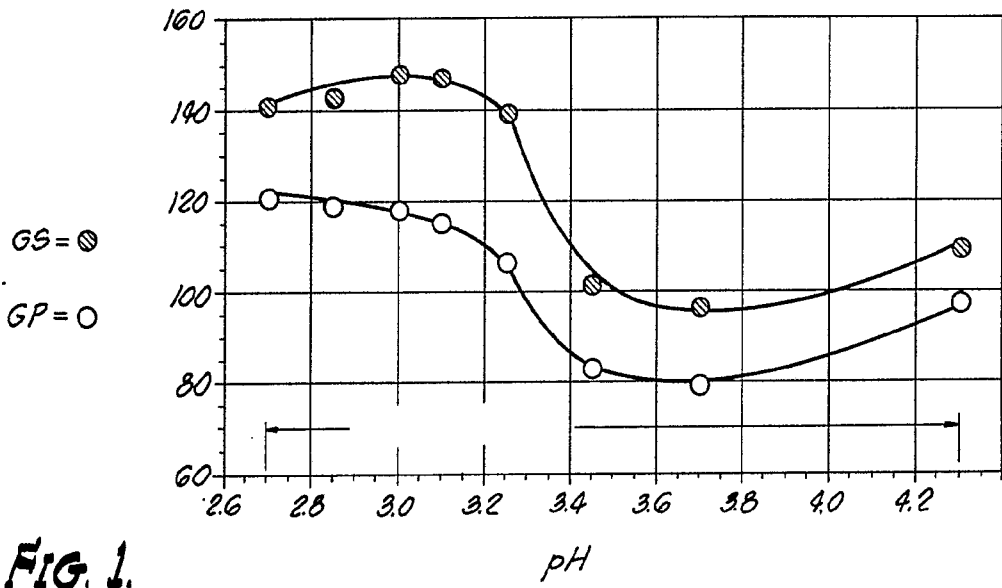


FIG. 1.

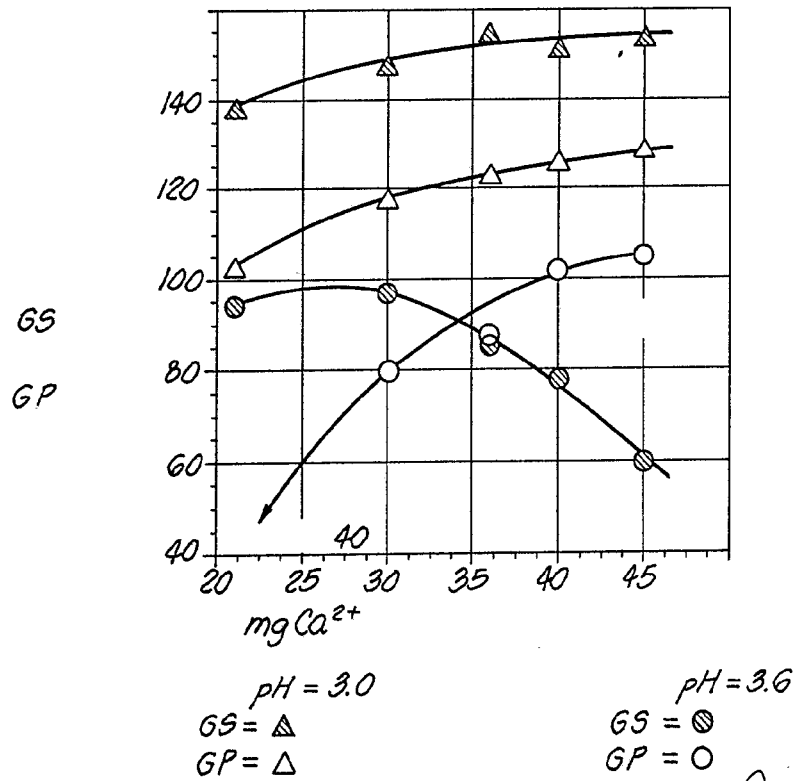


FIG. 2.

ESCALA VARIABLE
Madrid, 24 noviembre 1976
BERNARDO UNGRÍA
p.p.

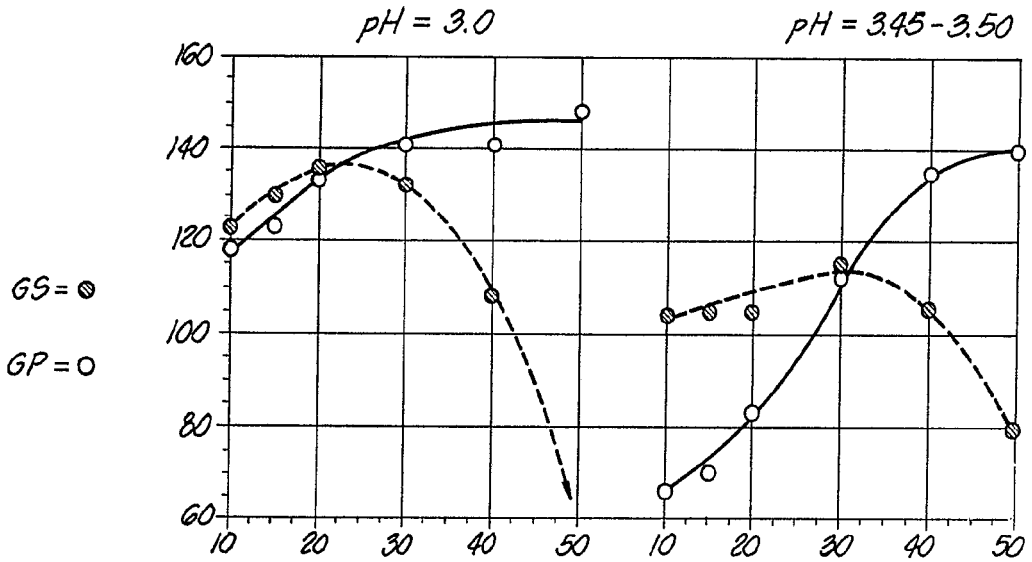


FIG. 3.

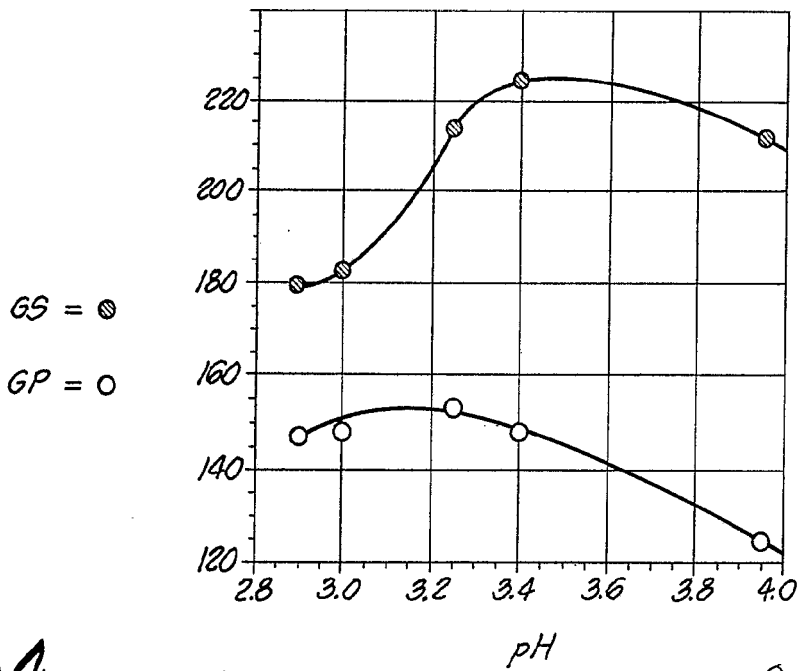


FIG. 4.

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 24 noviembre 1976
 BERNARDO UNGRICH
 p.p.

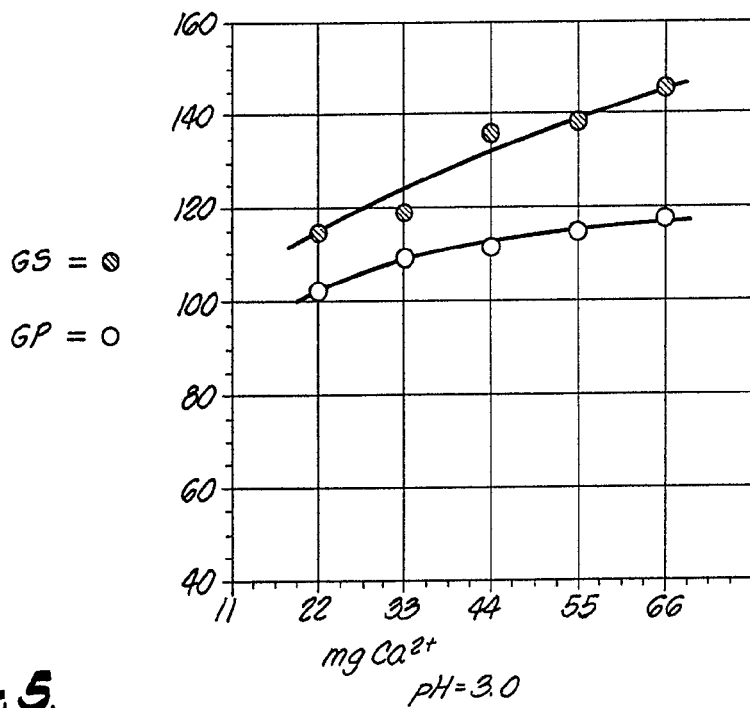


FIG. 5.

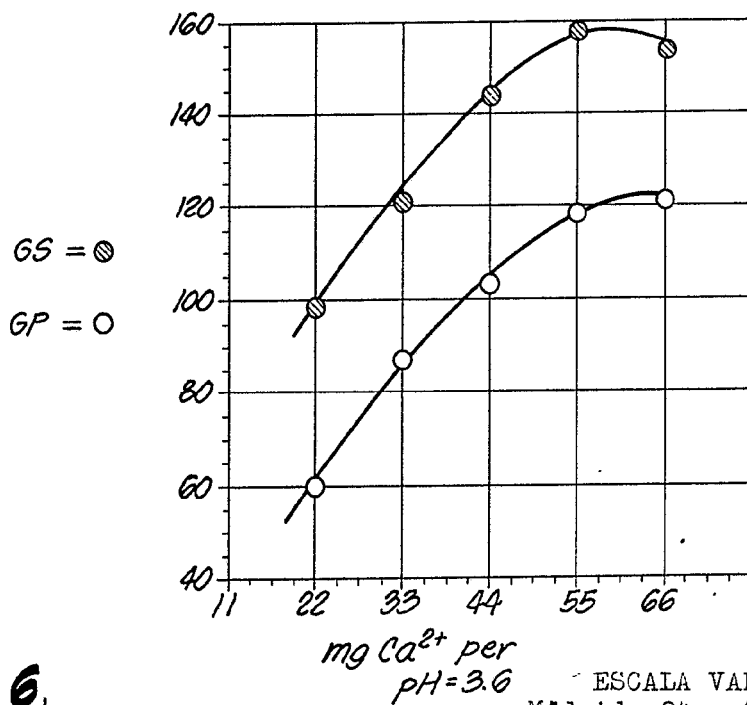
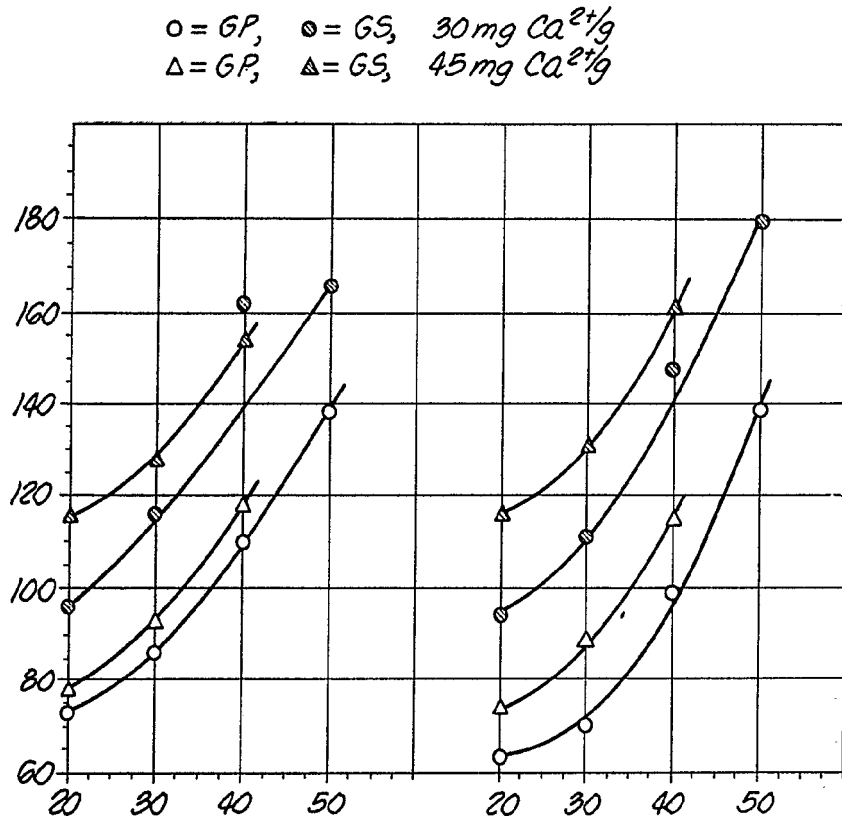


FIG. 6.

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 24 noviembre 1976
 BERNARDO UNGRIA
 p.p.



pH = 3.20

pH = 3.45-3.50

FIG. 7.

ESCALA VARIABLE
Madrid, 24 noviembre 1976
BERNARDO UNGRIA
p.p.