

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31529

Kl. 23 a, 3

Theodor Sabalitschka, Berlin
i Erich Böhm, Berlin

01165/00

Sposób utrwalania produktów ulegających zepsuciu wskutek utlenienia

Zgłoszono 22 czerwca 1938

Udzielono 24 lutego 1943

Pierwszeństwo: 23 czerwca 1937 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu utrwalania produktów ulegających utlenianiu, a mianowicie różnych materiałów takich, jak oleje, tłuszcze i inne produkty, ulegające zepsuciu podczas utlenienia, i polega na tym, że do produktów przeznaczonych do utrwalenia dodaje się drobne ilości alkyloaminowych estrów kwasów karboksylowych.

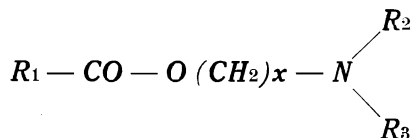
Wiele olejów, tłuszczów i innych produktów ulega zepsuciu wskutek utleniania. Takie produkty zwykle jełczeją albo przekształcają się w produkty żywicowate lub stałe, prawie zupełnie bezwartościowe pod względem handlowym lub posiadające bardzo małą wartość handlową. Wiele wysiłków skierowano na rozwiązanie tego zagad-

nienia i wynaleziono bardzo wiele tak zwanych przeciwutleniaczy, które po dodaniu do produktów psujących się wskutek utlenienia ich powodują ich utrwalanie się. Najbardziej rozwinęło się w tej dziedzinie utrwalanie paliwa silnikowego przeciwko powstawaniu żywic. Większość przeciwutleniaczy proponowanych do tego celu nie jest odpowiednia do zabezpieczania olejistych produktów spożywczych.

Jest rzeczą znaną stosowanie jako przeciwutleniaczy aminokwasów, nienasyconych wielozasadowych kwasów alifatycznych, aryloamin, alkyloamin, fenoli, fenylufenolanów niektórych amin itd. Niektóre z tych związków po dodaniu do produktów spożywczych powodują ich ściemnienie, in-

ne zmieniają ich smak albo zapach, a bardzo liczne z nich są trujące lub co najmniej szkodliwe dla zdrowia, natomiast niektóre z nich potęgują utlenienie pewnych produktów po zmianie stężenia albo po wystawieniu na działanie światła.

Obecnie wykryto, że można utrwalić produkty ulegające utlenieniu, o ile doda się do nich w małych ilościach związków o następującym wzorze ogólnym:



w którym R_1 oznacza wodór, grupę alkylową, alkylenową albo aryłową, która może być podstawiona grupami wodorotlenowymi, alkoksyłowymi, alkylowymi albo aminowymi, R_2 — grupę alkylową, zawierającą nie więcej niż 3 atomy węgla, R_3 — wodór albo grupę alkylową o nie więcej niż 3 atomach węgla, x zaś wynosi od 1 — 4. Budowa R_1 zdaje się wywierać mniejszy wpływ niż budowa reszty cząsteczki, ponieważ ten podstawnik można zmieniać w szerokich granicach, np. od wodoru do nftyłu. R_1 może oznaczać grupę heterocykliczną, taką jak pirydyłowa, i stąd wynika, że nazwa „arył”, stosowana powyżej oraz w następujących zastrzeżeniach patentowych, ma oznaczać grupę karbocykliczną lub heterocykliczną. Wszystkie estry metylo-, etylo-, propylo- oraz butyloamino- we kwasów karboksylowych, zawierających ugrupowania — $CO - O - (CH_2)_x - N =$, zdają się działać jako przeciwutleniacze w procesach według wynalazku niniejszego.

Całkowite utrwalenie osiąga się zwykle przez dodanie małych ilości przeciwutleniacza, zawartych w granicach około 0,02 — 0,1% wagowych, niektóre zaś produkty, np. benzaldehyd, wymagają dodatku w ilości przeszło 1%.

Za pomocą wyżej określonych związków można utrwalac wszelkiego rodzaju produkty oleiste, ulegające utlenieniu w zetknięciu z powietrzem, jako to oleje roślinne i zwierzęce, olejki eteryczne, wszelkiego rodzaju produkty, np. oleje tłuste, lateks, oleje mineralne z paliwem silnikowym włącznie oraz emulsje różnych materiałów, np. preparatów witaminowych.

Aby zilustrować skuteczność działania przeciwutleniaczy, stosowanych według wynalazku niniejszego, można podać następujące próby, w których olej arachisowy oraz lniany zostały utrwalone przez dodanie różnych ilości procentowych przeciwutleniacza o wzorze $C_2H_5 - CO - O - (CH_2)_3 - N(C_2H_5)_2$. Stopień utlenienia tych olejów można oznaczać przez określenie w nich zawartości nadtlenu przez stosowanie standaryzowanej metody, wiedząc, że produktem samoutleniania się tłuszczów są nadtlunki. Pięć próbek każdego z tych olejów wprowadzono do niskich otwartych zbiorników w cienkiej warstwie w celu wystawienia dużej powierzchni olejów na działanie powietrza. Po jednej próbce każdego z olejów zostawiono w stanie nieobrobionym, przy czym do innych próbek dodano różne ilości procentowe wyżej wspomnianego przeciwutleniacza, wahające się od 0,05 do 0,25% wagowych. Następnie umieszczono zbiorniki w suszarce w ciemności i pozostawiono je w spokoju w ciągu 10 dni w temperaturze + 42°C, po czym określono zawartość nadtlenu we wszystkich próbkach oleju. W tym celu pobrano 0,5 cm³ z każdej próbki ze zbiorników i rozpuszczono w 10 cm³ mieszaniny, złożonej z 2-ch części lodowatego kwasu octowego oraz 1 części chloroformu. Do każdego z tych roztworów dodano 1 cm³ nasyconego wodnego roztworu jodku potasu, po czym trzymano roztwory w ciemności w ciągu 3 minut. Następnie dodano do każdego roztworu 10 cm³ wody i zmiareczkowano wolny jod za pomocą N/500 roz-

tworu tiosiarczanu sodowego. Wyniki zebrano w następującej tabeli.

Stężenie dodanego przeciwutleniacza	Olej arachisowy (zużyto tiosiarczanu)	Olej lniany (zużyto tiosiarczanu)
0,00%	6,6 cm ³	23,2 cm ³
0,05	3,3 "	—
0,10	3,0 "	9,0
0,15	2,3 "	8,0
0,20	2,2 "	6,7
0,25	—	6,3

Tuż przed powyższymi próbami oznaczono ilość tiosiarczanu zużytą przez nieobrobiony olej arachisowy oraz nieobrobiony olej lniany i znaleziono odpowiednio 2,3 cm³ i 6,3 cm³. Jest więc rzeczą widoczną, że ilość tiosiarczanu, zużytego przez nieobrobione próbki, wzrosła od tych wartości do 6,6 cm³ oraz odpowiednio do 23,2 cm³. W przeciwieństwie do tego powyższa tabela wykazuje, że olej arachisowy został całkowicie utrwalony przez dodanie zaledwie 0,15% przeciwutleniacza, olej zaś lniany został całkowicie utrwalony przez dodanie zaledwie 0,05% przeciwutleniacza. Jak więc wynika z powyższego, dodatek ten do oleju arachisowego obniżył jego utlenienie o 77%, natomiast dodatek 0,1% do oleju lnianego obniżył utlenienie tegoż o 84%.

W innym doświadczeniu stwierdzono, że dodatek do oleju lnianego 0,2% przeciwutleniacza o wzorze $C_3H_7 - CO - O(CH_2)_2 - N(CH_3)_2$ spowodował zasadniczo zupełną trwałość tego produktu. Obrobiona próbka oleju lnianego pozostała ciekła podczas pięciomiesięcznego przechowywania w temperaturze pokojowej w otwartym zbiorniku, podczas gdy próbka nieobrobiona zbadana w tych samych warunkach była zupełnie stwardniała.

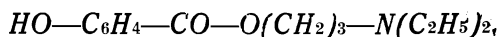
Wykonano również szereg prób nad utrwalaniem aldehydu benzoesowego, któ-

rego kwasowość była oznaczona przez rozpuszczenie 1 cm³ w 10 cm³ alkoholu i zmiareczkowanie N/10 KOH. Wykryto, że kwasowość ta odpowiadała 1,7 cm³ ługu. 200 g próbki tego benzaldehydu umieszczono w 3 kolbach, zatkanych korkiem szklanym, i przechowywano kolby w ciemności w ciągu 7 dni w temperaturze 40°C; kolby otwierano codziennie na pół godziny. Zawartość jednej kolby pozostała nieobrobiona, podczas gdy do zawartości dwóch innych dodano odpowiednio 0,5% oraz 1,0% przeciwutleniacza o wzorze $CH_3 - CO - O(CH_2)_2 - N(C_2H_5)_2$. Następnie oznaczono kwasowość 3-ch próbek. Okazało się, że w próbce nieobrobionej po zmiareczkowaniu 1 cm³ przezroczystej cieczy z górnej warstwy powstał obfity strąk kryształów kwasu benzoesowego, oraz okazało się, że do zobojętnienia potrzebne było 14 cm³ N/10 roztworu KOH. W próbkach obrobionych kwas benzoesowy nie stracił się, a po zmiareczkowaniu okazało się, że próbka, do której dodano 0,5% przeciwutleniacza, wymagała 3,4 cm³ roztworu KOH, podczas gdy druga utrwalona próbka — zaledwie 1,8 cm³ roztworu KOH. Stąd wynika, że aldehyd benzoesowy został zasadniczo całkowicie utrwalony przez dodanie 1% powyższego przeciwutleniacza.

Przykład I. Przez dodanie do oliwy 0,15% związku o wzorze $C_2H_5 - CO - O - (CH_2)_3 - N(C_2H_5)_2$, otrzymanego w znany sposób z chlorku propionylu i γ -dwuetyloaminopropanolu, osiągnięto utrwalenie jej.

Przykład II. Przez dodanie do benzaldehydu 1% związku o wzorze $C_3H_7 - CO - O - (CH_2)_2 - N(C_2H_5)_2$, otrzymanego w znany sposób z chlorku *n*-buturylu i dwuetyloaminoetanolu, osiągnięto utrwalenie go.

Przykład III. Przez dodanie do oleju arachisowego 0,15% związku o wzorze



otrzymanego w znany sposób z kwasu *p*-oksybenzoesowego, glikolu i dwuetyloaminy, osiągnięto utrwalenie go.

Przykład IV. Przez dodanie do świeżo wytłoczonego oleju lnianego 0,4% związku o wzorze $CH_3O - C_6H_4 - CO - O(CH_2)_3 - N - (C_2H_5)_2$, otrzymanego w sposób znany z chlorku kwasu *m*-metoksybenzoesowego i γ -dwuetyloaminy, osiągnięto utrwalenie go.

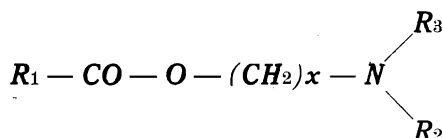
Można wytwarzać wiele innych odnośnych związków nieco tylko zmieniając postępowanie według powyższych przykładów, których produktami są związki wykazujące właściwości przeciwutleniaczy. Tak więc można wytwarzać produkty, w których grupa R_1 wyżej podanego wzoru ogólnego oznacza grupę naftylową, która może być podstawiona lub niepodstawiona grupą pirydylową, amino-podstawioną grupę fenyłową itd. Atomy wodoru przy azocie w tym wzorze mogą być podstawione jedną lub dwiema grupami alkylowymi, takimi jak grupy metylowa, etylowa, propylowa albo butylowa.

Ilości powyższych związków, potrzebne, aby spowodować utrwalenie produktów ulegających utlenieniu, zmieniają się, oczywiście, w zależności od rodzaju produktów przeznaczonych do utrwalenia oraz w zależności od rodzaju związków powodujących utrwalenie. Zmieniają się one również w zależności od warunków przechowywania, np. temperatury, wystawienia na działanie światła, dostępu powietrza i innych warunków. Lecz z reguły można po-

wiedzieć, że zasadnicze utrwalenie większości produktów można osiągnąć stosując stężenia do 0,1% wagowych nowych tych przeciwutleniaczy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób utrwalania produktów, ulegających zepsuciu wskutek utlenienia, znamieny tym, że do produktów tych dodaje się związku o wzorze ogólnym



w którym R_1 oznacza wodór, grupę alkylową, alkylenową albo aryłową, która może być podstawiona grupami wodorotlenowymi, alkoksylowymi, alkylowymi albo aminowymi, R_2 — grupę alkylową, zawierającą nie więcej niż 3 atomy węgla, R_3 — wodór albo grupę alkylową o nie więcej niż 3 atomach węgla, x zaś — liczbę całkowitą, zmieniającą się od 1 — 4.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do produktu, przeznaczonego do utrwalenia, dodaje się tego związku w ilości, która waha się od 0,02% do 1% wagowego.

Theodor Sabalitschka
Erich Böhm
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy