

H61K 15/10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45663

Kl. 30 h, 2/20

F. Hoffmann-La Roche & Co *)
Aktiengesellschaft
Bazyleja, Szwajcaria

Sposób wytwarzania suchego produktu z roztworu zawierającego żelujący, tworzący błonki koloid

Patent trwa od dnia 14 kwietnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1959 r. (Szwajcaria).

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania materiału wysuszonego drogą rozdzielania roztworu zawierającego galaretowaty, tworzący błonki koloid, na drobne kropelki i przeprowadzania tych kropelek w małe wysuszone cząstki.

W najczęściej znanych metodach tego rodzaju stosuje się stały środek pochłaniający, jak na przykład skrobię lub mąkę pszenną, albo ciekły środek pochłaniający, jak na przykład olej, aby zapobiec sklejanemu się rozproszonych cząstek. Zastosowanie tych środków pochłaniających wymaga znacznego obciążenia procesu produkcyjnego zarówno pod względem finansowym jak również roboczym, ponieważ

materiały pochłaniające muszą być używane stale w stosunkowo dużym nadmiarze. Przy stosowaniu pochodnych skrobi ze względów ekonomicznych niezbędne jest wydzielanie skrobi z suchego produktu, aby przez wysuszenie umożliwić ponowne jej zastosowanie. Przy stosowaniu jako środka pochłaniającego oleju jest niezbędne również oddzielenie cząstek suchych od fazy olejowej, do czego służą różnego rodzaju rozpuszczalniki organiczne. Regeneracja oleju pochłaniającego przez oddestylowanie rozpuszczalnika organicznego jest również w tym przypadku koniecznością ekonomiczną. Pomimo tych zabiegów regeneracyjnych zachodzą stale straty rozpuszczalnika, które zwiększają się przy środkach pochłaniających w postaci proszku jeszcze o tę część środka pochłaniającego, która przylega do powierzchni cząstek.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Heinrich Kläui.

Wspólnym dążeniem tych wszystkich sposobów jest zapobieganie zlepianiu się znajdujących się w stanie zolu cząstek przez użycie najrozmaitszych środków pochłaniających. Stwierdzono, że można otrzymać żelujące, o ustalonych kształtach małe cząstki bez konieczności użycia różnego rodzaju środków pochłaniających, jeżeli otrzymane przez rozdzielenie roztworu koloidowego drobne cząstki utrzymuje się tak długo w ośrodku gazowym oddzielone jedna od drugiej, aż zajdzie żelowanie, a otrzymane żelowane cząstki wysuszy następnie znany sposóbem, utrzymując je w stanie żelu. Korzyść sposobu według wynalazku w porównaniu ze wspomnianymi znanymi metodami polega na wyeliminowaniu środka pochłaniającego i związanych z jego zastosowaniem kłopotliwych i pracochłonnych operacji.

Znane jest otrzymywanie proszku przez rozpryskowe suszenie roztworu zawierającego żelujący koloid. Proces suszenia prowadzi się przy tym bezpośrednio po utworzeniu drobnych kropelek. Przy używaniu żelatyny, szczególnie w wyższych stężeniach, mogą zachodzić przy rozpryskiwaniu trudności techniczne, jak na przykład tworzenie się nici. Proces suszenia zachodzi zatem przed utworzeniem się kropelek. W znanych metodach suszenia rozpryskowego suszenie zachodzi w każdym przypadku ze stanu zolu, na przykład za pomocą gorącego powietrza. Te procesy prowadzą do bardzo drobnych cząstek, które posiadają stosunkowo dużą powierzchnię i przez to są bardziej wrażliwe na wilgoć, powietrze i sole mineralne.

W przeciwieństwie do znanych metod suszenia rozpryskowego w sposobie według wynalazku najpierw przeprowadza się żelowanie rozproszonego roztworu, w którym to stanie cząstki są bardziej trwałe pod względem zachowania swego kształtu. Najpierw powoduje się powstawanie żelu, po czym żelowane cząstki poddaje się suszeniu przy jednoczesnym zachowaniu struktury żelowej. Suszenie żelowanych i o ustalonych kształtach cząstek odbywa się celowo początkowo w warunkach ochronnych, ponieważ cząstki te osiągają swoją całkowitą odporność mechaniczną dopiero po wysuszeniu. Sposób zgodnie z wynalazkiem nie wymaga zatem wyższych temperatur i również wielkość cząstek może być zmieniana w szerokich granicach odpowiednio do wymagane go w praktyce produktu. Prócz tego stwierdzono, że produkty otrzymane zgodnie z wynalazonym sposobem wykazują lepsze właści-

wości mechaniczne niż produkty otrzymane metodą suszenia rozpryskowego.

Rozdział roztworu koloidowego na drobne kropelki może zachodzić również znanym sposobem, na przykład przez rozpylanie, przeciskanie przez dysze, przez wyciskanie z małych otworów, przez nanoszenie na wirujące tace i t.d. Cząstki aż do utworzenia żelu utrzymuje się celowo rozdzielone w ten sposób, że odpowiednio długo utrzymuje się je w stanie zawiesiny w ośrodku gazowym. Osiąga się to łatwo przez rozpryskiwanie i wybór odpowiednio dużej wysokości spadku. Przez zastosowanie przeciwprądu ośrodka gazowego w stosunku do rozpylanych cząstek można zwiększyć czas trwania stanu zawieszenia lub zmniejszyć wymaganą wysokość spadku.

Wybór ośrodka gazowego nie ma rozstrzygającego znaczenia; stosuje się z reguły powietrze, azot lub dwutlenek węgla. Na proces żelowania mają wpływ rozmaite czynniki. W pierwszym rzędzie jest on zależny od składu roztworu, w szczególności od rodzaju i jakości użytych żelujących i tworzących film koloidów. Jako takie nadają się na przykład pektyna, agar, tragakant, alginiany, etyloceluloza i przede wszystkim żelatyna. Jako fazę ciekłą przy użyciu koloidów hydrofilowych stosuje się wodę. Do roztworu wodnego dodaje się ewentualnie również niewielki dodatek, około 10—30% rozpuszczalnika organicznego, w szczególności niższego alkoholu jak np. etanolu. Przy innych koloidach, jak acetyloceluloza, stosuje się zamiast wody organiczne rozpuszczalniki, np. ksylen, toluen i inne. Na przebieg żelowania wywiera dodatkowy wpływ różnica temperatur roztworu i ośrodka gazowego. Celowo wybiera się taką temperaturę, która leży o 10—20°C poniżej temperatury topnienia tworzącej się galarety. Korzystne jest też stosowanie koloidu, który daje wysokotopliwe galarety, na przykład wysokotopliwa żelatyna i (lub) podwyższanie czasu przebywania cząstek w środowisku chłodzącym, ponieważ dzięki temu unika się ewentualnie stosowania niższych temperatur niż temperatura pokojowa.

Żelowane o ustalonych kształtach cząstki suszy się w znany sposób. Należy jednak przy tym zwrócić uwagę, ażeby cząstki pozostały w stanie żelu. Przy użyciu wodnego roztworu żelatyny zachodzi suszenie w temperaturze 30°C, aż do wydzielenia 20% lub więcej za wartę w cząstkach wody. Zastosowana temperatura jest właściwa dla suszonego materia-

lu, ponieważ na skutek wyparowania wody zwiększa się różnica pomiędzy temperaturą materiału poddawanego suszeniu i temperaturą ośrodka suszącego.

Sposób według wynalazku nadaje się nie tylko do suszenia koloidów czystych, lecz również do suszenia koloidów zawierających dodatki, przy czym produkt wysuszony ma postać małych cząstek. Dodatki te mogą być rozproszone w roztworze koloidalnym przez rozpuszczanie, emulgowanie lub przeprowadzenie w stan zawiesiny. Korzystna postać wykonania wynalazku polega na przeprowadzeniu rozpuszczalnych w olejach witamin jak witamina A, D, E i K w suche produkty, które stosuje się do wzbogacenia środków paszowych lub środków spożywczych. Inną postać wykonania polega na otrzymywaniu produktów zawierających karotenoidy na przykład takich, które zawierają karoten, β -apo-8'-karotenal (C_{30}), kantaksantynę, zeaksantynę, likopinę i tym podobne, ewentualnie w połączeniu z substancjami witaminowymi. Sposób według wynalazku może mieć zastosowanie w przeróbce rozpuszczalnych w wodzie witamin, jak na przykład witamina B₁, C i pantenol. Stosowane emulsje mogą prócz tego zawierać koloidalne zmiękczače i (lub) przeciwutleniacze. Jako zmiękczače zaszługują na uwagę na przykład cukry jak glukoza, fruktoza, sacharoza, częściowo inwertowana sacharoza, sorbit, mannit, jak również gliceryna i inne. Jako przeciwutleniacze nadają się przede wszystkim tokoferole, butylowane hydroksyanizole, butylowany hydroksytoluen, ester kwasu galusowego, 6-etoksy-1, 2-dwuhydro-2, 2, 4-trójmetylochinolina i tym podobne. Dalej mogą być dodawane emulgatory jak lecytyna, monooleiniany polioksyetylenosorbitu, zmiękczače i rozpuszczalniki, jak olej sezamowy, olej bawełniany i inne, substancje zapachowe, barwniki i inne. Dodatek emulgatorów szczególnie emulgatorów niejonowych, jak estry kwasów tłuszczowych polioksyetylenosorbitu, ułatwia rozpylanie emulsji przez obniżenie napięcia powierzchniowego, działa stabilizująco na emulsję i sprzyja rozpuszczalności w wodzie końcowego produktu. Łatwa rozpuszczalność jest w pewnych przypadkach korzystna, na przykład przy witaminizowaniu lub barwieniu cieczy. W tych warunkach celowe jest dodawanie środków konserwujących emulsje dla zapobiegania wszelkiemu rozkładowi przez mikroorganizmy.

Przykład I. 52 g żelatyny (liczba Blooma 40—60), 10 g cukru i 50 mg soli dwuso-

dowej kwasu etylenodwuaminoczerooctowego jako ułatwiającego tworzenie się kompleksów rozpuszcza się w temperaturze 75°C w 70 g wody. W tym gorącym roztworze emulguje się 14,8 g octanu witaminy A i 3,4 g butylowanego hydroksytoluen. Otrzymaną emulsję w temperaturze 75°C rozpyla się w nieruchomym, ochłodzonym do temperatury 15°C powietrzu za pomocą elektrycznego, bezciśnieniowego rozpryskowego pistoletu lakierniczego zwykłej budowy, jaki używa się do nanoszenia lepkich roztworów barwiących. Po 15 metrach wysokości spadku cząstki są już tak dalece żelowane, że zachowują ustalone kształty. Po 18 godzinach suszenia otrzymuje się produkt o wilgotności 6,1%.

Przykład II. Jak podano w przykładzie I otrzymuje się w temperaturze 65°C emulsję z dodatkiem 1,5% wagowych monooleinianu polioksyetylenosorbitu i w tej temperaturze rozpyla się ją poziomo, w nieruchomym powietrzu ochłodzonym do temperatury 16°C, przy czym obiera się wysokość spadku 12 m. Po wysuszeniu w próżni w temperaturze 36°C otrzymuje się produkt składający się z drobnych, częściowo zlepionych cząstek o zawartości 4,6% wody.

Przykład III. W temperaturze 65°C otrzymuje się roztwór 22 g żelatyny (liczba Blooma 150—200) i 6,45 g cukru inwertowanego (zawierające 75% suchej substancji) w 58 g wody i emulguje się w tym roztworze 9,5 g palmitynianu witaminy A, 2,0 g butylowanego hydroksyanizolu i 0,25 galusanu propylowego oraz 100 mg estru propylowego kwasu p-hydroksybenzoesowego i 20 mg bromku p-fenoksyetylodwumetylododecyloamoniowego jako środka konserwującego. Otrzymaną emulsję nastawia się na wartość pH = 7,5 za pomocą wodorotlenku sodowego i rozpyla się za pomocą natryskowego pistoletu lakierniczego przy użyciu sprężonego powietrza, zwykłej konstrukcji w nieruchomym powietrzu ochłodzonym do temperatury 12°C. Dla ochrony witaminy A w pistolecie natryskowym używa się azotu zamiast powietrza. Po wysokości spadku na drodze 15 m rozpylone cząstki są na tyle żelowane, że zachowują ustalone kształty. Suszenie odbywa się w ciągu 65 godzin w temperaturze 37°C pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym otrzymuje się produkt o zawartości wody 5,4%.

Przykład IV. W temperaturze 60°C otrzymuje się roztwór 144 g żelatyny (liczba Blooma 150—200) i 40 g cukru inwertowanego (zawierającego 80% suchej substancji) w 420 g

wody i emulguje się w tym roztworze 68 g octanu D, L- α -tokoferolu. Do emulsji dodaje się jako środka konserwującego jeszcze 80 mg bromku p-fenoksyetylodwumetylododecyloamoniowego i następnie nastawia się do wartości $\text{pH} = 7,5$ za pomocą 0,60 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 10 g wody. Emulsję homogenizuje się, przy czym praktycznie biorąc wszystkie cząstki posiadają średnicę poniżej 5 μ . Po rozcieńczeniu 200 ml etanolu (94%/-owego) emulsję rozpyla się w temperaturze 65°C przez dyszę ciśnieniową za pomocą azotu (1,5 at). Po spadku na drodze 16 m cząstki są żelowane i posiadają ustalony kształt. Suszenie odbywa się w temperaturze 30°C za pomocą suchego powietrza (wilgotność 20—30%). Po 15 minutach produkt zawiera jeszcze 9% wody, po 48 godzinach jeszcze 5,9% wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania suchego produktu z roztworu zawierającego żelujący, tworzący błonki koloid przez rozdzielanie go na drobne kropelki i przeprowadzanie tych kropelek w suche drobne cząstki, znamieny tym, że drobne kropelki utrzymuje się tak długo rozdzielone jedna od drugiej w ośrodku gazowym, aż nastąpi ich żelowanie, po czym otrzymane żelowane cząstki suszy się

znanym sposobem przy utrzymaniu stanu żelowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że drobne kropelki utrzymuje się oddzielone jedna od drugiej w ośrodku gazowym, którego temperatura leży o 10—20°C poniżej temperatury topnienia powstającej z koloidu galarety.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że tworzy się zawieszinę drobnych kropelek w ośrodku gazowym.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że tworzy się zawieszinę drobnych kropelek w wieży z nieruchomym powietrzem.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako roztwór koloidowy stosuje się wodny roztwór żelatyny.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że przy suszeniu żelowanych cząsteczek 20% wody, zawartej w cząstkach suszy się w maksymalnej temperaturze 30°C.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że do roztworu koloidowego dodaje się substancje witaminowe i (lub) zawierające karotenoidy.

F. Hoffmann-La Roche & Co.
Aktiengesellschaft

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

