

URZĄD PATENTOWY



C136 1108

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21163.

Kl. 89 k, 5.

Stein - Hall Manufacturing Company
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób obróbki zmielonego lub rozdrobnionego zboża.

Zgłoszono 2 grudnia 1933 r.

Udzielono 25 lutego 1935 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania produktów skrobiowych ze zboża, np. dekstryny handlowej, monosacharydów (np. glukozy) oraz klejów roślinnych. Nazwa „zboże”, używana w niniejszym opisie i zastrzeżeniach oznacza wszelkie ziarno oraz inne substancje roślinne, zawierające znaczną ilość skrobi, jak np. pszenicę, żyto, kukurydzę, ryż, groch, bób i podobne ziarna i nasiona, w postaci zmielonej lub niezmielonej.

Nazwa „dekstryna handlowa” nie oznacza koniecznie dekstryny chemicznie czystej, lecz jest nazwą, używaną ogólnie do oznaczania mieszaniny skrobi, izomerów skrobi oraz cukrów redukujących z małymi ilościami innych substancji, otrzymywanej przez rozszczepienie lub częściowe rozszczepienie albo zhydrolizowanie skrobi lub zboża o wysokiej zawartości skrobi zapomocą ciepła, kwasów, kwaśnych soli, enzymów,

mieszanin tych środków lub innych katalizatorów.

Zwykle suchą dekstrynę handlową lub gumy angielskie wytwarza się, prażąc zasadniczo czystą skrobię bez albo z małymi ilościami kwasów lub innych katalizatorów dopóty aż powstanie produkt o żądanej barwie, rozpuszczalności, lepkości oraz innych stałych fizycznych.

Dekstryny ciekłe oraz pasty dekstrynowe wytwarza się zwykle, gotując skrobię z wodą i małą ilością kwasu lub innego katalizatora, albo też traktując żelatynowaną skrobię enzymem, np. diastazą słodową, lub innym katalizatorem.

Hydrolizę skrobi należy pojmować jako reakcję katalityczną, a słów „katalityczny”, „reakcja katalityczna” i „katalizator” użyto w następującym opisie w ich najszerszym znaczeniu.

Zwyczajny sposób dodawania kwasu albo

innego katalizatora do skrobi polega na wprowadzaniu go w postaci roztworu wodnego lub zawiesiny wodnej. Podczas dodawania płynu do zbóż miało rozartych lub zmielonych powstaje zwykle na powierzchni zwarte elastyczne ciasto lub żel. Podczas obróbki zbóż w postaci całych ziarn łupina zewnętrzna, ziarna, proteiny i oleje przeszkadzają zwykle przenikaniu płynu do wnętrza ziarn i jego zetknięciu się ze skrobią, w nich zawartą. Wskutek tego powstaje produkt niejednorodny, w którym nie można dobrze rozprowadzić odczynników, co utrudnia reakcję przemiany.

Dotychczas nie można było dobrze zdekstrynować lub inaczej przetworzyć ziarn zbożowych bez uprzedniego ich roztarcia na mąkę, a następnie usunięcia niektórych protein, włókien oraz tłuszczów, zawartych zawsze w tych ziarnach. Zabieg ten był niezbędny wobec tego, że wymienione substancje nieskrobiowe przeszkadzają właściwej przemianie skrobi na dekstrynę lub inne produkty przemiany.

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi sposób dekstrynowania zbóż w stanie zmielonym lub niezmielonym lub innego przetwarzania zawartej w nich skrobi, umożliwiający pominięcie uprzedniego usuwania ze zboża protein, włókien i tłuszczów.

Według niniejszego wynalazku traktuje się zboża tak, że proteiny, tłuszcze, włókna i inne składniki nieskrobiowe, w nich zawarte, nie przeszkadzają zwykłemu procesowi dekstrynowania lub innej przemiany, np. hydrolizie skrobi.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać ulepszone dekstryny lub inne produkty przemiany, zawierające zmienione lub niezmienione proteiny oraz inne składniki zboża.

Wynalazek niniejszy opiera się na stwierdzeniu, że unieszkodliwienie materiałów, różnych od skrobi, podczas jej dekstrynowania lub innego przetwarzania, można

osiągnąć jednym z następujących sposobów.

Pierwszy sposób polega na traktowaniu zboża, grubo potłuczonego, zgniecionego lub niezmielonego, katalitycznym sposobem zapomocą czynnika płynnego.

Drugi sposób polega na traktowaniu zboża zmielonego lub niezmielonego środkiem katalitycznym, nie nawilżając zboża.

Trzeci sposób polega na traktowaniu zboża, zmielonego lub zasadniczo niezmielonego, odczynnikami lub odczynnikami chemicznymi upłynniającymi lub odżelatynowującymi lub wreszcie zmiękczającymi pewne nieskrobiowe składniki zboża, tworzące zwykle w obecności płynu ciasto albo żel, stosując jednocześnie czynnik katalityczny lub nie stosując go.

Wyrażenie „zasadniczo niezmielone” dotyczy zboża i oznacza zboże grubo potłuczone lub zgniecione, jak opisano powyżej, wyrażenie zaś „zmielone” dotyczy zboża w postaci mąki.

Przy wykonywaniu niniejszego wynalazku pierwszym sposobem ziarna zbożowe, np. pszenicę, żyto, kukurydzę, ryż, groch, bób poddaje się najlepiej słabemu rozcieraniu lub kruszeniu, przyczem co najmniej zewnętrzna łupina zostaje połamana lub pęka, lecz ziarno pozostaje w stanie gruboziarnistym, czyli zasadniczo niezmielonym.

Oczywiście można osiągnąć pewną przemianę skrobi w zasadniczo całych ziarnach, rozpuszczając uprzednio łupinę zewnętrzną zapomocą czynnika upłynniającego lub odżelatynowującego środkami, opisanymi poniżej. W tym przypadku mielenie nie jest konieczne.

Zboża można traktować w tym zasadniczo niezmielonym stanie środkiem katalitycznym, np. kwasem solnym. Najlepiej jest wtryskiwać środek katalityczny w roztworze do zboża; roztwór środka katalitycznego można również wprowadzać w zetknięcie ze zbożem jakimkolwiek innym sposobem.

Przy traktowaniu zboża w stanie zasadniczo niezmielonym skłonność do wytwarzania ciasta lub żelu oraz zaglomerowanych mas nie jest tak duża, jak podczas obróbki zboża zmielonego. Czynnikiem przetwarzającym przenika do okruszków potłuczonych ziarn i łatwiej mu zetknąć się dokładnie z całą ilością skrobi, w nich zawartą, przez co łatwiej ulega ona przemianie.

Drugi sposób polega na zakwaszaniu zboża zmielonego lub niezmielonego przez wprowadzanie do zboża chlorowodoru gazowego albo na mieszaniu ze zbożem soli kwasu solnego, np. chlorku glinowego, a następnie na rozkładaniu tej soli np. przez ogrzewanie, dzięki czemu wytwarza się chlorowódór.

Przy wykonywaniu wynalazku trzecim sposobem, zboże zmielone lub niezmielone traktuje się środkiem katalitycznym, np. kwasem solnym, oraz środkiem, zwiększającym szybkość reakcji i działającym odżelatynowująco lub upłynniając na klej, zawarty w zbożu, zapobiegając wytwarzaniu ciasta lub żelu. Takimi środkami przyspieszającymi lub upłynniającymi są wszystkie ciała jonizujące się. Jako środków, które dają dobre wyniki w praktyce, można użyć soli lub związków addycyjnych kwasu siarkawego, to jest związków, zdolnych do wywiązywania kwasu siarkawego podczas hydrolizy.

Jedną z grup związków, jakie można stosować, są sole kwasu siarkawego, np. kwaśny siarczyn sodu, albo związki addycyjne bezwodnika siarkawego, jak metadwusiarczyny lub pirosiarczyny, np. metadwusiarczyny i pirosiarczyny sodowej.

Inną grupą związków, jakie można stosować, są pochodne kwasu siarkawego, otrzymane zeń przez redukcję, np. hydrosiarczyny sodowej, albo jego organiczne związki addycyjne z aldehydami i ketonami, np. formaldehydosulfoksylan sodowej.

Jeszcze inną grupę związków, jakie można stosować, stanowi siarkowódór oraz jego

pochodne. Przykładami tej grupy są: siarczki sodowy, siarczki potasowy, wielosiarczki amonu, ksantogenian sodowy oraz organiczne związki siarkowodorowe, np. etyloksantogenian potasowy, sól sodowa kwasu dwuetylodwutiokarbaminowego, tiokrezol albo tionaftol. Można stosować również tiowęglany, np. trójtiiowęglan sodowy.

Powyżej podano pewne grupy specjalnych związków, nadających się do użytku, jako środki przyspieszające lub upłynniające; można jednak w tym samym celu stosować inne związki. Teoria tego upłynniania, zmiękczenia lub odżelatynowania składników nieskrobiowych nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniona, tak iż nie można ograniczać wynalazku do stosowania jedynie związków, opisanych powyżej, przeto należy rozumieć, że wynalazek obejmuje wszelkie substancje, wywołujące powyższy skutek.

Przy wykonywaniu tego sposobu w praktyce można traktować zboże przez wtryskiwanie do niego lub mieszanie z nim roztworu środka katalitycznego oraz środka przyspieszającego lub upłynniającego, albo też można traktować zboże środkiem katalitycznym oraz gazowym środkiem przyspieszającym i upłynniającym. Ten sposób można stosować do obróbki zbóż miało rozdrobnionych lub zmielonych. Skuteczność działania środków przyspieszających lub upłynniających należy prawdopodobnie zawdzięczać upłynnianiu zapomocą nich kleistych lub wytwarzających żel składników zboża. Dla przedstawienia działania tych środków upłynniających można podać np. następujący wynik: przy zmieszaniu 50 kg mąki i 50 kg wody tworzy się zwykłe ciasto. Otóż, jeśli w cieście tem rozrobić $\frac{1}{4}$ kg dwusiarczyny sodowej, to masa bardzo szybko traci charakter ciastowaty i przechodzi w stan ciekły. W praktyce trzeba stosować bardzo małe ilości tych środków, zwykle bowiem wystarcza około 0,4%, a tylko w niektórych przypadkach o-

koło 1% środka upłynniającego w stosunku do ilości zboża.

Stosowanie tych przyspieszających lub upłynniających środków do obróbki zbóż zasadniczo niezmielonych również przyspiesza znacznie przemianę skrobi w zbożu. Można to przypisać odżelatynowującemu lub upłynniającemu działaniu tych środków, które, zetknąwszy się z klejowemi i innemi nieskrobiowemi składnikami ziarna, przeszkadzającemi przemianie skrobi, zmieniają i upłynniają te składniki zboża oraz pozwalają środkowi katalitycznemu szybciej przeniknąć do zboża i zetknąć się dokładnie ze skrobią, w niem zawartą, umożliwiając w ten sposób szybszą i skuteczniejszą przemianę.

Zapomocą sposobu według niniejszego wynalazku można wytwarzać dobre dekstryny handlowe bezpośrednio z różnych zbóż, zawierających znaczne ilości protein oraz innych składników, gdy dotychczas uważano przedwstępne oczyszczanie zboża za konieczne do otrzymania zasadniczo czystej skrobi.

Produkt ostateczny, otrzymany w ten sposób, może zawierać pewną ilość glutenu lub zmienionego glutenu albo protein obok dekstryny, gum skrobiowych i cukru w proporcjach, zależnych od stopnia przemiany lub hydrolizy skrobi. Doświadczenie wykazało, że obecność tego związku wraz z dekstryną, gumami lub cukrem nie jest szkodliwa, ponieważ posiada on sam przez się zdolność przywierania, uzupełniającą także zdolności dekstryny. Jego obecność powoduje pewne właściwości fizyczne, nadające temu produktowi wyższość (w zastosowaniu do pewnych celów) nad dekstryną handlową i mieszaniną gumową, wytwarzanemi ze skrobi.

Produkt, otrzymany sposobem według wynalazku, okazał się bardzo odpowiedni do większości celów, do których stosuje się dekstrynę handlową; nadaje się on np. jako dekstryna piekarska, cement do lino-

leum, klej do klejenia kartonu, klej do rdzeni, kłajster do materiałów włókienniczych i papieru, klej do farb i t. d.

W razie potrzeby przemianę można prowadzić tak długo, aż powstanie produkt, bardzo podobny do handlowej glukozy. Produkt ten można zużytkować w handlu łącznie ze zmienioną lub niezmienioną substancją proteinową, zawartą w zbożu, albo też można tę substancję oddzielić.

Poniżej podaje się przykład wykonania sposobu według niniejszego wynalazku.

Do mąki dodaje się małą ilość sproszkowanego dwusiarczynu sodowego i miesza się z nią. Następnie w zależności od rodzaju żadanego produktu do mieszaniny wprowadza się odpowiedni kwas albo kwaśną sól w nadmiarze w stosunku do ilości, niezbędnej do reakcji z dwusiarczynem sodowym; nadmiar ten działa, jako katalizator. Następnie ogrzewa się mieszaninę w panwiach albo w kadziach z płaszczami parowemi lub w innych urządzeniach do prażenia. Dzięki ogrzewaniu albo wskutek dodania kwasu następuje rozszczepienie siarczynu albo kwasu siarkawego i uwolnienie dwutlenku siarki, który reaguje z nieskrobiowemi lub klejowemi częściami zboża, np. proteiną, włóknami i tłuszczami i zapobiega wytwarzaniu się ciasta lub żelu tak, iż następująca po tem przemiana skrobi na dekstrynę nie doznaje przeszkody. Obróbka ta działa również na składniki nieskrobiowe tak, iż stają się rozpuszczalnemi w wodzie i nie tworzą żelu przy ewentualnem późniejszym ich zastosowaniu z roztworami wodnemi.

Poniżej podaje się inny przykład zastosowania sposobu według wynalazku w zastosowaniu do obróbki kukurydzy.

Roztwór, zawierający 150 części wody, 20 części kwasu solnego o stężeniu 21⁰ Bé oraz 3 części dwusiarczynu sodowego, wtryskuje się do 2000 części zgniecionych ziarn kukurydzowych tak, aby podczas mieszania tej masy następowało ścisłe zetknięcie się wtryskiwanego roztworu ze wszyst-

kiemi cząstkami kukurydzy. Po osiągnięciu tego mieszaninę ogrzewa się w panwiach, kadziach z płaszczami parowymi albo innych urządzeniach do prażenia mniej więcej do 250°C. Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu około 20 godzin, następnie przerywa się ogrzewanie. Po zbadaniu produktu, wytworzonego w ten sposób, okazało się, że materiał nie zmienił zabarwienia i stał się raczej ciemno brunatny. Po roztarciu na mąkę materiał ten rozpuszcza się w ilości, wynoszącej mniej więcej 31% całej masy, i może być rozrobiony na bardzo gęstą pastę z 1 — 1,25 częściami gorącej wody.

Poniżej podaje się jeszcze jeden przykład wykonania sposobu według wynalazku.

Roztwór, wytworzony ze 150 części wody, 20 części kwasu solnego o stężeniu 21° Bé i 4 części siarczynu sodowego, wtrysnięto do 2000 części kaszy kukurydzowej tak, aby spowodować ścisłe zetknięcie się roztworu ze wszystkimi cząstkami kaszy. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano następnie w panwiach albo innych urządzeniach do prażenia, utrzymując temperaturę 250°C w ciągu około 8 godzin. Pod koniec tych 8 godzin materiał przybrał barwę lekko żółtą oraz stał się rozpuszczalny w wodzie w stosunku 51% swojej masy. Materiał ten po zagotowaniu z wodą w stosunku 1 części materiału na 1 część wody tworzy miękką pastę.

Można również przeprowadzać obróbkę zboża, mieszając dobrze ze zbożem małą ilość, jak zaznaczono powyżej, środka, zmieniającego składniki nieskrobiowe, i następnie ogrzewając otrzymaną mieszaninę.

W razie potrzeby można stosować również inne sposoby w celu osiągnięcia przemiany składników skrobiowych zboża w obecności składników nieskrobiowych, znajdujących się wraz z niemi w ziarnach, bez konieczności ich usuwania, co uważano dawniej za niezbędne. Przemianę można prowadzić np. tak, aby nie wystawiać zboża, a zwłaszcza zmielonego, na działanie pły-

nów podczas traktowania środkiem, przemieniającym składniki skrobiowe. Na skrobię zboża można np. działać nie bezpośrednio katalizatorem, a np. skrobią, potraktowaną uprzednio kwasem, przemieniającym skrobię, która służy jako nośnik katalizatora. Jako nośnik można stosować również część produktu, uprzednio przetworzonego. Inny sposób polega na tem, że środka, przemieniającego składnik skrobiowy zboża, dodaje się za pośrednictwem nośnika ciekłego lub rozpuszczalnika, który nie zwilża zboża, zwłaszcza zmielonego, i w którym nie rozpuszczają się białka, tłuszcze, włókno lub inne składniki zboża. Zabieg taki można np. wykonać, rozpuszczając bezwodny chlorek glinowy w czterochlorku węgla i traktując zboże tą mieszaniną, poczem usuwając rozpuszczalnik przez ulatnianie go. W razie potrzeby zamiast chloroku glinowego i czterochlorku węgla można zastosować alkohol, zakwaszony kwasem solnym. Również i katalizator można zastosować w postaci gazowej, albo też traktować zboże chlorowodorem gazowym, lub mieszać z materiałem, przeznaczonym do obróbki, materiał stały, który podczas następującego potem prażenia rozszczepia się i wydziela chlorowodór gazowy. Takim związkiem może być np. chlorek glinowy.

Poniżej podaje się ogólny przykład wykonywania sposobu według wynalazku, o ile chodzi o wytwarzanie ciekłej dekstryny handlowej, pasty dekstrynowej albo cukru, np. glukozy.

Suche zboże albo mieszaninę zboża z wodą traktuje się najpierw dwutlenkiem siarki lub siarczynem tak, żeby obrobić białka, włókno i tłuszcze i przez to zapobiec powstawaniu ciasta lub żelu, a następnie tak potraktowane zboże poddaje się obróbce, mającej na celu przemianę skrobi, przez ogrzewanie lub działanie kwasami, kwaśnymi solami, enzymami lub innymi katalizatorami, stosując ewentualnie środki te w dowolnem zestawieniu.

Podane powyżej ogólne przykłady wykonywania sposobu według wynalazku są podane dla objaśnienia, nie ograniczają jednak zakresu wynalazku.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku istnieje kilka ważnych czynników, wpływających na właściwości ostatecznego produktu, a mianowicie:

1. ilość dwutlenku siarki, użyta do rozszczepiania protein,
2. ilość i rodzaj kwasu lub innego katalizatora, użytego do przemiany skrobi (podano zastosowanie kwasu solnego, lecz w razie potrzeby można zastosować szereg innych kwasów lub kwaśnych soli albo ich mieszanin, można np. użyć kwasu azotowego, kwasu octowego lub mrówkowego),
3. długość okresu przemiany zboża,
4. temperatura, w której odbywa się przemiana zboża,
5. rodzaj zboża, podlegającego przemianie,
6. miąższość traktowanego materiału,
7. czynniki zobojętniające, stosowane ewentualnie podczas albo pod koniec przemiany.

Zmieniając którykolwiek albo wszystkie te czynniki, można otrzymać żądany produkt ostateczny, poczynając od słabo przetworzonego produktu, mieszającego się z wodą i wytwarzającego ciężką białą pastę, aż do produktu o własnościach handlowej glukozy, która może być lub może nie być oddzielona od substancji proteinowej. Zboże zawiera zwykle pewien drobny procent wilgoci. Zboże albo mąka może pochłonąć przeszło 55 — 70% wilgoci, zmieniając się na sztywne ciasto, które zwykle jest suche w dotknięciu. Po przekroczeniu maksymalnego punktu absorpcji wody przez mąkę, mąka przechodzi w stan płynny lub lepki.

Przy wykonywaniu sposobu według niniejszego wynalazku najlepiej jest używać mąki, zawierającej procent wody, znacznie niższy od maksymalnego punktu absorpcji wody przez zboże lub mąkę. Nawet ten drobny procent wilgoci powoduje

żelatynowanie najmniejszych cząstek i wpływa tak samo szkodliwie na działanie środka, przemieniającego skrobię.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki zmielonego lub rozdrobnionego zboża, w celu otrzymania produktów przemiany skrobi, jak dekstryny, glukozy, klejów i t. d. przez ogrzewanie lub obróbkę kwasami, kwaśnymi solami, enzymami lub innymi środkami katalitycznymi, znamienny tem, że przed tą obróbką traktuje się zboże środkiem, zapobiegającym wytwarzaniu żelu przez składniki nieskrobiowe zboża, jak proteiny, tłuszcze, włókno.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że zboże zwilża się roztworem, zawierającym środki, wywołujące przemianę skrobi, i traktuje się środkiem, zapobiegającym wytwarzaniu żelu przez składniki nieskrobiowe zboża, a następnie tak obróbjone zboże ogrzewa się.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że zboże traktuje się jako środkami, zapobiegającymi wytwarzaniu żelu przez składniki nieskrobiowe, dwutlenkiem siarki, dwusiarczynem sodowym, metadwusiarczynem sodowym, pirosiarczynem sodowym, siarkowodorem, siarczynem sodowym, wielosiarczkiem amonu, ksantogienianem sodu, etyloksantogienianem potasowym, solą sodową kwasu dwuetylodwutio-karbaminowego, tiokrezołem, tionaftolem lub trójtiowęglanem sodowym.

4. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do obróbki zboża, zawierającego produkty nieskrobiowe, znamienny tem, że zboże utrzymuje się w stanie niezwilżonym podczas obróbki substancją, wywołującą przeobrażenie skrobi.

Stein-Hall
Manufacturing Company.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.