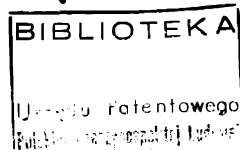


M231/30



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47360

Kl. 53 k, 5/01
Kl. internat. A 23 l

F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób witaminizacji środków spożywczych albo paszowych

Patent trwa od dnia 11 stycznia 1962 r.

Pierwszeństwo: 16 stycznia 1961 r. dla zastrz. 1, 2

29 września 1961 r. dla zastrz. 3 (Szwajcaria)

Jak wiadomo witamina A jest bardzo wrażliwa na działanie tlenu. Na przykład pod wpływem tlenu powietrza rozkłada się ona już w ciągu kilku godzin. Znane dotychczas estry witaminy A są również bardzo nietrwałe. Przez dodanie antyutleniaczy, na przykład α -tokoferolu, można co prawda zwiększyć trwałość witaminy A, jednak efekt osiągalny przez tego rodzaju zabiegi jest dla wielu celów jeszcze niewystarczający.

Powyższe właściwości witaminy A były powodem licznych wysiłków mających na celu zabezpieczenie jej przed rozkładem. Jedną z pierwszych propozycji polegała na stosowaniu wita-

miny A w postaci adsorbatu, na przykład na mące owsianej. Tego rodzaju preparaty wykazywały jednak stosunkowo małe polepszenie trwałości witaminy A i zostały wkrótce wyparte przez inne, w których witamina ta znajduje się w postaci zdyspergowanej w koloidzie. Sposoby wytwarzania takich preparatów były kilkakrotnie opisywane w literaturze, między innymi na przykład w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1.035.319.

Wymienione wyżej sposoby otrzymywania stabilnych preparatów zawierających witaminę A są bardzo pracochłonne i drogie. Dalsze zwiększenie stabilności metodami fizycznymi zdaje się być narazie nieosiągalne.

Obecnie okazało się nadspodziewanie, iż niektóre estry witaminy A wykazują nadzwyczaj dobrą stabilność. Chodzi tu o estry witaminy A

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Heinrich Kläui i Rudolf Rüegg.

z podstawionym kwasem benzoesowym, przy czym podstawnikami są jedna lub kilka grup nitrowych, niższe grupy alkilowe, niższe grupy alkoksylowe, albo ewentualnie alkiłowane lub acylowane grupy aminowe, lub atomy chlorowca. Trwałość tych estrów jest w stosunku do samej witaminy A lub jej octanu czy palmitynianu tak duża, iż proponowane estry bez jakiegokolwiek dodatku antyutleniaczy albo w postaci preparatów chronionych w sposób fizyczny, można stosować do witaminizacji środków żywnościowych i paszowych. Niektóre z wyżej wymienionych estrów, na przykład p-aminobenzoesan w niechronionym, czystym krystalicznym stanie dorównują najlepszym znanym preparatom octanu witaminy A względnie palmitynianu witaminy A w postaci ochronionej żelatyną, z czego jasno wynika techniczny postęp osiągalny dzięki wynalazkowi. Jednym z korzystnych związków jest ester witaminy A kwasu p-nitrobenzoesowego. Powyższy ester nadaje się zwłaszcza jako preparat witaminy A do witaminizowania paszy dla drobiu.

Sposób witaminizowania środków spożywczych albo paszowych według niniejszego wynalazku polega na tym, że dodaje się do nich ester witaminy A z kwasem benzoesowym, który podstawiony jest jedną albo kilkoma grupami nitrowymi, niższymi grupami alkiłowymi albo alkoksygrupami, albo ewentualnie alkiłowanymi albo acylowanymi grupami aminowymi, albo atomami chlorowców. Spośród chlorowców najlepsze wyniki daje chlor.

Sposób według wynalazku można stosować również łącznie z innymi znanymi sposobami, które powodują wzrost stabilności na skutek zabiegów fizycznych, a z których kilka opisano wyżej.

W tych przypadkach, w których stawia się szczególnie duże wymagania odnośnie trwałości preparatów witaminy A, na przykład w przypadku dodawania preparatów do pasz, bezpośrednio stosowanie estrów kwasu benzoesowego jest często niewskazane. W tych przypadkach nie potrzeba jednak wytwarzać wprost produktów chronionych żelatyną, których produkcja jest skomplikowana i droga, lecz można stosować sposób pośredni w stosunku do tych dwóch skrajnych metod. Polega on na tym, że wodną zawiesinę proponowanego estru kwasu benzoesowego pozostawia się w celu zesalenia w wodnym koloidzie, a następnie rozdrabnia mechanicznie. Powyższy prosty i tani sposób zapewnia świetną stabilność tak otrzy-

manego preparatu i umożliwia łatwe jego dawkowanie do środków spożywczych albo paszowych.

Przykład I. 100 g żelatyny i 20 g cukru rozpuszcza się w 200 g wody przez ogrzanie do 65°, po czym 21 g p-aminobenzoesanu witaminy A zawieszają się równomiernie w tym roztworze przez mieszanie. Powyższą zawiesinę emulguje się w temperaturze 60° z 900 g oleju rycynowego, o temperaturze 60°, energicznie mieszając. Następnie ochładza się emulsję do 15° mieszając, po czym zadaje 800 ml izopropanolu. Po dwugodzinnym mieszanii przy ochłodzeniu lodem odsączają się przemienione w żel i częściowo odwodnione cząstki i przemywa od izopropanolu i eteru naftowego. Po wysuszeniu w suszarce cyrkulacyjnej w temperaturze 35° można tak otrzymany preparat stosować jako dodatek witaminy A do środków paszowych.

Przykład II. W 200 g około 60%-owego roztworu żelatyny w postaci jaką otrzymuje się przy wyrobie żelatyny po filtracji, a przed suszeniem końcowym, rozprasza się 20 g p-aminobenzoesanu witaminy A, która uprzednio rozdrabnia się na granulaty o średnicy 3–5 μ . Żelatynę zawierającą p-aminobenzoesan witaminy A poddaje się żelowaniu w postaci listków, jak przy wyrobie żelatyny i następnie suszy. Preparat otrzymany przez zmielenie w młynku młotkowym dodaje się do paszy.

Przykład III. P-aminobenzoesan witaminy A dodaje się w postaci kryształów o średnicy ca 10 μ wprost do paszy.

W celu uproszczenia dawkowania i polepszenia dokładności dozowania oraz rozprowadzania witaminy A w substancji witaminizowanej, można p-aminobenzoesan witaminy A zmieszać wprost z odpowiednim nośnikiem, jak na przykład mąką owsianą.

Przykład IV. 25 g 3,5-dwunitrobenzoesanu witaminy A rozprasza się w 200 g roztworu żelatyny w sposób podany w przykładzie II. Produkt dodaje się po zmieleniu wprost do paszy.

Przykład V. 15 g 3,5-dwuaminobenzoesanu witaminy A rozprasza się w 250 g roztworu żelatyny w sposób analogiczny jak podano w przykładzie II na produkt suchy, który dodaje się wprost do paszy.

Przykład VI. 21 g p-chlorobenzoesanu witaminy A rozprasza się w roztworze zawierającym 100 g żelatyny, 20 g cukru i 200 g wody

w temperaturze 60° do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Mieszaninę tę wlewa się silnie mieszając do 500 ml oleju mineralnego o 60°, a następnie chłodzi do 15° umiarkowanie mieszając. Otrzymaną zawiesinę cząsteczek żelu miesza się z zawiesiną 40 g mączki pszennej w 500 ml eteru naftowego. Cząstki oddziela się od rozpuszczalnika i oleju na nuczyci, suszy wprawdzie w temperaturze 25°, następnie w temperaturze 35° i dodaje do paszy.

Przykład VII. 100 g żelatyny i 30 g cukru rozpuszcza się w 300 g wody przez ogrzanie do temperatury 65°. 23 g p-nitrobenzoesanu witaminy A w postaci kryształów o wielkości ziarenca 5 μ rozprasza się w tym roztworze przez mieszanie aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny.

Powyższą zawiesinę emulguje się w temperaturze 60° w 800 g oleju rycynowego o temperaturze 40° energicznie mieszając. Następnie ochładza się ją do 10° mieszając umiarkowanie, po czym zadaje 600 ml etanolu. Po półgodzinnym mieszanym, przy równoczesnym ochładzaniu lodem, odsącza się przemienione w żel i częściowo odwodnione cząsteczki i przemywa etanolem oraz eterem naftowym. Po skończonym suszeniu w suszarce z obiegiem powietrza, wprawdzie w temperaturze 20°, a następnie 45°,

można otrzymany preparat stosować do wzbogacania paszy w witaminę A.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób witaminizacji środków spożywczych albo paszowych witaminą A, znamienny tym, że do środków tych dodaje się estru witaminy A z kwasem benzoowym, podstawionym jedną lub kilkoma grupami nitrowymi albo niższymi grupami alkilowymi, niższymi grupami alkoksylowymi, albo ewentualnie alkilowanymi lub acylowanymi grupami aminowymi, albo atomami chlorowca.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się ester witaminy A z kwasem p-aminobenzoowym.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się ester witaminy A z kwasem p-nitrobenzoowym.

F. Hoffmann-La Roche & Co
Aktiengesellschaft

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy