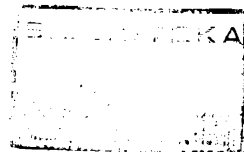


Warszawa, 9 września 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



A231 1/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18290.

Kl. 53 k, 1/02.

Albert Leo

(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Suche mieszanki do wyrobu galaret.

Zgłoszono 1 maja 1930 r.

Udzielono 21 kwietnia 1933 r.

Rozpuszczalny preparat pektynowy do wyrobu soków owocowych, marmelad i t. d. według niniejszego wynalazku składa się z suchej mieszanki pektyny i cukru z dodatkiem kwasu organicznego, którego rozpuszczalność w zimnej wodzie jest mniejsza niż pektyny.

Suche mieszanki do wyrobu soków owocowych, ułatwiające zgęszczanie, są znane. Dodaje się je do soków owocowych albo do wody, ogrzewa, a następnie ponownie chłodzi. Wyrób soków owocowych przy pomocy takich mieszanek zawsze zależał od przypadku względnie zręczności osoby je wytwarzającej i nie podlegał określonym prawidłom. Jednakowoż dotychczas nie udało się wytworzyć preparatów, umożliwiających wyrób tych środków spożywczych,

przez zwykłe zmieszanie w pewnym stosunku cukru, pektyny i jadalnych kwasów, do których zalicza się: kwas jabłkowy, winowy i cytrynowy. Powyższe kwasy oraz cukier rozpuszczają się łatwiej od pektyny i przy dodaniu do takiego preparatu wody, cukier i kwasy przechodzą do roztworu i utrudniają rozpuszczenie pektyny względnie powodują przedwczesne tężenie soku owocowego. Mieszanina cukru, pektyny i kwasu może być tylko wtedy użyta, gdy po dodaniu preparatu do wody otrzymuje się roztwór zawierający 40% cukru. Jeżeli natomiast roztwór zawiera mniej niż 40% cukru, trzeba go dłuższy czas gotować, aż nabędzie on odpowiednią koncentrację cukru, dzięki której marmelada lub sok wykazują po ostygnięciu odpowiednie właściwości. Jednak-

że długie gotowanie utrudnia proces i nie prowadzi do celu, który zamierzano osiągnąć przy pomocy tych preparatów.

Proponowano już stosowanie części składowych mieszanki w stanie suchym w takim stosunku, aby po dodaniu dużej ilości wody i następnym ogrzaniu krzepnięcie następowało bez trudności. Proponowano np. utworzenie powłoki z pektyny na kryształkach cukru, tak ażeby rozpuszczenie się pektyny z konieczności poprzedzało rozpuszczenie się cukru. Nadto proponowano cząstki kwasu zaopatrywać w powłokę z wosku lub podobnego materiału, który po rozpuszczeniu uwalniałby cząstki kwasu dopiero po przejściu pektyny do roztworu, tak aby również w tym przypadku pektyna rozpuszczała się wcześniej niż kwas.

Według wynalazku wytwarza się mieszanekę w stanie suchym o wymienionych wyżej zaletach w ten sposób, że rozpuszczanie poszczególnych składników odbywa się w odpowiednim porządku, przyczem zamiast znanych kwasów, jak jabłkowego, winowego i cytrynowego, stosuje się kwas organiczny, którego rozpuszczalność w zimnych roztworach wodnych jest mniejsza, aniżeli pektyna, tak że pektyna przechodzi do roztworu, zanim stały kwas się rozpuści. Jako kwas, którego rozpuszczalność nie dorównywa rozpuszczalności pektyny, można stosować naprzykład kwas śluzowy. Najlepiej poszczególne części składowe mieszanki stosować w następujących ilościach.

10 części wagowych pektyny o takiej mocy, aby 1 część wagowa zdolna była do przeprowadzenia w stan galaretowaty 160 części cukru (sacharozy), 1300 do 1600 części wagowych cukru drobnziarnistego (sacharozy), 1,5 do 12 części wagowych kwasu śluzowego. Górna granica ilości kwasu śluzowego nie jest ściśle określona. Znaczne jej wahania nie wpływają istotnie na samą mieszanekę.

Chcąc otrzymać galaretkę z takiego pre-

paratu, należy dodać do suchej mieszanki o wyżej wymienionym składzie 1300 — 1600 części wagowych wody lub soku owocowego oraz ogrzać roztwór aż do zagotowania. Czas ogrzewania jest oczywiście różny, zależnie od warunków. Zależy on naprzykład od całkowitej masy ogrzewanego roztworu, oraz od temperatury. Roztwór jest wówczas ogrzany do odpowiedniej temperatury, gdy ścieka z łyżki w kształcie cienkiego strumienia. Kwas śluzowy $C_6H_{10}O_8$ otrzymuje się z galaktozy, laktozy, rafinozy, dulcytozy i innych węglowodanów, które dają przy hydrolizie galaktozę. Wytwarza się go naprzykład w następujący sposób:

100 g laktozy i 1200 cm³ kwasu azotowego, o ciężarze właściwym 1,15, odparowuje się na łaźni wodnej aż do objętości 200 cm³. Następnie dodaje się taką samą objętość wody i pozostawia w spokoju, przyczem wykryształizowuje kwas śluzowy. Przy zachowaniu powyższych warunków wydajność kwasu śluzowego wynosi około 38 gramów. Kwas śluzowy jest proszkiem drobnokrystalicznym o punkcie topliwości 213 — 214°C. Optycznie jest obojętny i nie daje się rozłożyć na optycznie czynne izomery. Z metalami daje kwas śluzowy sole obojętne i kwaśne, z alkaloidami sole normalne. Jednofenylowyhydrazyd ma punkt topliwości 190—195°C, dwufenylowyhydrazyd, powstający przez ogrzewanie kwasu śluzowego z octanem fenylowyhydrazyny na łaźni, topnieje przy 240°C.

Wahająca się w szerokich granicach rozpuszczalność kwasu śluzowego w roztworach wodnych nadaje jej właśnie cenne własności przy wyrobie galaretek. W temperaturze pokojowej 14°C rozpuszcza się 1 część kwasu w 300 częściach wody, a przy 100°C rozpuszcza się jedną część kwasu już w 60 częściach wody. W ciepłych lub gorących roztworach ma kwas śluzowy stosunkowo dużą rozpuszczalność, a w zimnych stosunkowo małą. Rozpuszczalność jego w zimnej wodzie jest mniejsza niż pektyny,

katalizatory uwodorniające. Ponadto znane jest przeprowadzenie w formaldehyd nasyconych kwasów karbonowych, np. kwasu mrówkowego, przez przepuszczanie ponad zbitymi metalami, np. żelazem, niklem, cynkiem, cyną, ołowiem, srebrem i t. d., lub nad zbitymi innymi substancjami, jak np. szkło, pumeks, sól kuchenna i tak dalej. Przy powyższym sposobie nie następuje jednakowoż katalityczna redukcja estrów kwasów karbonowych w grupie karboksylowej do alkoholi, jak to odbywa się w niniejszym sposobie.

Przykład I. 1 litr granatów szklanych zaprawia się mieszaniną 300 cm^3 roztworu koloidalnego kwasu krzemowego ze 130 g najbardziej miążkiego proszku chromianu miedzi; masę suszy się i redukuje przy $270^\circ - 280^\circ\text{C}$ w strumieniu wodoru. Jeżeli przepuszcza się przez tę masę kontaktową mieszaninę 100 części objętościowych wodoru i 0,2 części estru etylowego kwasu uzyskanego z tranu i ostudza gazy wychodzące z pieca kontaktowego, to otrzymuje się wtedy stałe i krystaliczne produkty, które można oczyścić przez krystalizację z alkoholu lub acetonu. Otrzymuje się z dobrą wydajnością alkohol oktylodecyłowy o punkcie topliwości $56^\circ - 60^\circ\text{C}$.

Przykład II. 1 litr granatów szklanych nasycy się 300 cm^3 roztworu koloidalnego kwasu krzemowego i miesza z mieszaną 133 g bardzo miążkiego węgla nikiel i 3,3 g chromianu amonu. Masę suszy się i redukuje przy $300^\circ - 320^\circ\text{C}$ w strumieniu wodoru.

Przez utworzoną masę kontaktową przepuszcza się przy $190^\circ - 200^\circ\text{C}$ mieszaninę 100 części estru metylowego kwasu linolowego w postaci gazowej i studzi gazy wychodzące z pieca kontaktowego. W odbieralniku zbiera się ciecz o wyglądzie wody, składająca się prawie wyłącznie z węglowodorów (heksadekanu i pochodnych) i wrząca przeważnie w temperaturach od $285^\circ - 310^\circ\text{C}$. Wyższych alkoholów produkt ten nie zawiera.

Przykład III. 100 części drobno zmieszonego węgla kobaltu, do którego dodano 2 części kwasu wanadowego, redukuje się w strumieniu wodoru w temperaturze 300°C przez 24 godzin. Ester metylowy kwasu stearynowego, do którego dodano około 5% tak otrzymanego katalizatora, traktuje się w konwertorze przy 230°C wodorem przy ciśnieniu 200 atmosfer tak długo, aż nie ustanie pobieranie wodoru. Zawartość konwertora poddaje się następnie destylacji, przy której otrzymuje się oprócz małej ilości przedgonu, głównie alkohol oktylodecyłowy o punkcie topnienia $203^\circ - 210^\circ$ przy 11 mm ciśnienia (punkt topnienia 54°C). Wosk pozostały po destylacji, ester oktylodecyłowy kwasu stearynowego, można ponownie poddać redukcji w taki sam sposób, tak iż wydajność alkoholu jest prawie ilościowa. Zamiast estru metylowego kwasu stearynowego można użyć z takim samym skutkiem estru kwasu stearynowego z innym alkoholem jedno lub wielowartościowym, na przykład gliceryny.

Przykład IV. Ester dwuetylowy kwasu bursztynowego z dodatkiem 5% katalizatora, uzyskanego przez redukcję węgla kobaltu, traktuje się wodorem w temperaturze 230°C pod ciśnieniem 200 atm. Gdy pobieranie wodoru ustanie, oddziela się od katalizatora produkt uwodornienia, o liczbie zmydlenia równej prawie zero. Przez traktowanie wodą produktu reakcji wysole nie butandiolu i destylację frakcjonowaną przy 14 mm ciśnienia uzyskuje się przeszło 70% teoretycznej wydajności czystego butandiolu, destylującego przy $127^\circ - 130^\circ\text{C}$.

Przykład V. Drobno zmieszany i aktywowany 3% cząsteczkowymi wodorotlenku potasu węgiel kobaltu redukuje się wodorem przy 350°C przez 36 godzin. Zwykły handlowy olej soja, do którego dodano 5% powyższego katalizatora, traktuje się przy 210°C w autoklawie rotacyjnym wodorem, przy czym ciśnienie utrzymuje się tak długo na wysokości 270 atm, dopóki nie ustanie

pobieranie wodoru. Zawartość autoklawu poddaje się po przesączeniu destylacji próżniowej, przyczem po niewielkim przedgonie destyluje przeważnie alkohol oktodecyłowy w temperaturach $195^{\circ} - 210^{\circ}\text{C}$ przy 11 mm słupa rtęci. Punkt topliwości 56°C . Odsączony katalizator można używać kilkakrotnie do zabiegu. Przez zastosowanie jeszcze większych ciśnień można skrócić znacznie czas redukcji. Ponadto czas trwania reakcji zależy w znacznej mierze od stopnia rozdrobnienia katalizatora i szybkości mieszania.

Pozostałość podestylacyjna składa się, jak wynika z liczby zmydlenia, ze stearynianu oktodecyłowego; można go poddać ponownemu uwodornieniu sposobem podanym przy oleju soja, przyczem tworzą się dalsze ilości alkoholu oktodecyłowego. Użytku się prawie 100% wydajności alkoholu w stosunku do użytego oleju soja. Mogą się utworzyć małe ilości wysokocząsteczkowych eterów albo polimery wysokocząsteczkowych produktów.

Zamiast uwodorniać otrzymany przy uwodornianiu oleju soja wosk, stearynian alkoholu oktodecyłowego, można z takim samym skutkiem poddać temu procesowi inne woski, na przykład wosk pszczelny lub płynne woski, na przykład tran z delfina *Hyperoodon bidens*, olej sparmacetowy, przyczem kwasy zawarte w powyższych woskach redukują się do odpowiednich alkoholów.

Przykład VI. Ester etylowy kwasu benzoesowego zadaje się 2%, w odniesieniu do ilości estru, katalizatora kobaltowego aktywowanego przez dodatek 2% tlenku glinu i traktuje w autoklawie przy 210°C wodorem pod ciśnieniem 200 atm, dopóki ciśnienie utrzymuje się na stałym poziomie. Należy dbać o dobre mieszanie. Produkt, otrzymany przy tej reakcji wykazuje nieznaczną liczbę zmydlenia. Poważna ilość, około 80%, składa się z alkoholu sześćhydrobenzylowego, destylującego w tempe-

raturze około 180°C pod zwykłym ciśnieniem. W podobny sposób można zredukować również ester kwasu ftalowego albo inne estry aromatyczne.

Przykład VII. Olej soja, o liczbie zmydlenia około 190, zadaje się 2% katalizatora, otrzymanego przez redukcję tlenku niklu i glinu w strumieniu wodoru przy 350°C i zawierającego około 20% niklu metalicznego, i traktuje przy 180°C wodorem pod ciśnieniem 250 atm, aż nie ustanie pobieranie wodoru. Produkt, odfiltrowany od katalizatora, wykazujący liczbę zmydlenia 160, topi się przy 60°C . Dzięki doskonałemu połyskowi nadaje się ten produkt do apretury, można go również użyć jako składnika do mas do woskowania.

Produkty przejściowe występujące przy redukcji opisanym sposobem estrów, zwłaszcza glicerydów, są podobne do wosków i mogą wykazywać wszelkie liczby zmydlenia, leżące między liczbą zmydlenia produktu wyjściowego i zerem. Po części są one krystaliczne, jak olbrót, po części twarde o przełomie muszlowym, po części są one także miękkie. Można je zastosować we wszelkich wypadkach, gdzie potrzeba wosku albo produktów podobnych do wosku. Uwodornienie estrów, zwłaszcza tłuszczów i olejów, można przeprowadzić w ten sposób, aby wyłącznie powstawały produkty cenne, podobne do wosku, o określonej, żądanej liczbie zmydlenia. Na przykład, można otrzymać z oleju soja krystaliczny stearynian oktodecyłowy. Można również otrzymać w jednym toku pracy mieszany, złożone z alkoholów i odpowiadającym im wosków o określonym stosunku składników.

Przykład VIII. Olej rycynowy traktuje się w autoklawie z dodatkiem 5% wagowych katalizatora kobaltowego, aktywowanego wodorotlenkiem potasu, przy 220°C i 45 atm wodorem przez 24 godzin. Otrzymany produkt reakcji poddaje się destylacji w próżni przy ciśnieniu 18 mm słupa rtęci,

jednakowoż w gorącej wodzie jest ona większa, co pozwala regulować wartość Ph roztworu cukru i pektyny.

Po zadaniu suchego preparatu zimną wodą, cukier i pektyna przechodzą całkowicie do roztworu, podczas gdy kwas śluzowy tylko w nieznacznej ilości. Roztwór jest wówczas zakwaszony poniżej tej wartości Ph , która mogłaby spowodować zgęstnienie płynu. Przez ogrzanie płynu do temperatury wrzenia przechodzi kwas śluzowy całkowicie do roztworu i wartość Ph wzrasta stopniowo do 3. Przy tej wartości przechodzi płyn łatwiej w stan galaretowaty.

Przy nasyceniu kwasem na gorąco posiada roztwór Ph wartość prawie równą 3. Ta wielkość wystarcza do wytwarzania galaret owocowych, przyczem wartość Ph może się wahać w dość szerokich granicach, a pożądana przemiana nie zależy wyłącznie od ilości kwasu śluzowego, lecz także od kwasów i soli soków owocowych, do których dodano mieszanki. Jednakowoż wartość równa 3 jest wielkością najlepszą, a odchylenia od niej wpływają na szybkość

krzepnięcia roztworu tak, iż można stwierdzić, że określona wielkość Ph roztworu wpływa na przebieg procesu.

Jeśli jest mowa o zimnych rozpuszczalnikach, to rozumie się przez to rozpuszczalniki o temperaturze pokojowej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Suche mieszanki do wyrobu galaretek owocowych, składające się z cukru, pektyny i kwasu, znamienne tem, że zawierają kwas organiczny, którego rozpuszczalność w zimnej wodzie jest mniejsza od rozpuszczalności pektyny, np. kwas śluzowy.

2. Suche mieszanki według zastrz. 1, znamienne tem, że składają się z 10 części wagowych pektyny, 1300 ÷ 1600 części wagowych drobnoziarnistego cukru, (sacharozy) i 1,5 do 12 części wagowych kwasu śluzowego.

Albert Leo.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.