

(19)



(10) **LT 3474 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3474**

(51) Int.Cl.⁵: **A23K 3/00**

(21) Paraiškos numeris: **IP706**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 06 23**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 01 31**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 10 25**

(72) Išradėjas:

Thomas Ahlmaes, FI

Alno Rauramaa, FI

Timo Loefgren, FI

(73) Patent savininkas:

KEMIRA OY, Porkkalankatu 3, SF-00180 Helsinki, FI

(74) Patentinis patikėtinis:

Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Augalinės kilmės produktų konservavimo kompozicijos

(57) Referatas:

Šiame išradime kalbama apie skystą kompoziciją konservavimui, tinkamą žaliųjų pašarų ar panašių medžiagų konservavimui, kurio sudėtyje aktyviuoju komponentu yra benzoinė rūgštis arba jos darinys. Benzoinė rūgštis arba jos darinys ypatingai skatina naudingą mikrobų veiklą žaliuosiuose pašaruose. Pagal šį išradimą jų poveikį galima sustiprinti, tuo tikslu į kompoziciją įdedant juos ištirpinančios propano rūgšties arba jos mišinio kartu su skruzdžių rūgštimi ir/arba acto rūgštimi. Šios rūgštys taip pat skatina minėtą naudingą mikrobų veiklą. Į šią kompoziciją taip pat gali būti dedama kitų tirpumą padidinančių komponentų bei pieno rūgšties fermentaciją skatinančių paprastai tuo tikslu vartojamų medžiagų.

Šis išradimas yra susijęs su kompozicija, kuri gali būti naudojama kaip augalinės kilmės produktų priedas, savo sudėtyje turinčia alifatinės C_2-C_3 karboksirūgšties ir benzoinės arba oksibenzoinės rūgščių, šioms rūgštims bent jau dalinai esant druskų ar esterių pavidalo.

Benzoinė rūgštis ir tam tikri jos dariniai yra iš anksčiau žinomi kaip, pavyzdžiui, maisto produktų bei gyvuliams skirtų žaliųjų pašarų konservantai. Taip pat yra žinomas blogas benzoinės rūgšties tirpumas vandenyje bei vandeniniuose rūgštiniuose mišiniuose.

Gerai žinomas karboksirūgščių panaudojimas žemės ūkio produktų konservavimui. Taikant AIV tipo procesą, žalieji pašarai gerai išsilaikys, rūgštims sumažinus jų pH iki mažiau kaip 4. Šiuo metu pH sumažinimui vis plačiau naudojama skruzdžių rūgštis.

Suomijos patentą Nr. 61790 (Huitson, BP Chemicals) atitinkančioje konservacijos kompozicijoje yra skruzdžių rūgšties, dalinai neutralizuotos amoniaku. Papildomai konservacijos kompozicijos sudėtyje gali, pavyzdžiui, būti acto rūgšties, propano rūgšties arba butano rūgšties.

Didžiosios Britanijos patentą Nr. 1481961 (Huitson and Watts, BP Chemicals) atitinkančioje konservacijos kompozicijoje be propano rūgšties, n-butano ir/arba izobutano rūgščių, yra C_5-C_8 monokarboksirūgšties. Oktano rūgšties panaudojimas skruzdžių rūgšties pagrindu pagamintuose konservavimui skirtose kompozicijose yra savo ruožtu žinomas pagal Suomijos paraišką Nr. 903961 (Huitson, BP Chemicals). Šioje paraiškoje aprašytos kompozicijos savo sudėtyje turi 10-50% vandens ir, be skruzdžių rūgšties, jose taip pat yra propano rūgšties.

Pageidautina, kad rūgščių neutralizavimui būtų naudojamas amoniakas.

JAV patento Nr. 3600198 pagrindu yra žinomos kompozicijos su propano rūgštimi /Na-propionatu ir benzoine rūgštimi/Na-benzoatu, paruoštos svorio santykiais 70:30 ir 95:5 pagal svorį, skirtos žuvies konservavimui. Šių kompozicijų trūkumu yra aukšta kaina ir dėl to jos tinka tik ypatingais atvejais. Žaliųjų pašarų konservantais jie negali būti naudojami dėl savo nekonkurencingumo.

Suomijos patente Nr. 63328 (Lampila) kalbama apie kompoziciją konservavimui, savo sudėtyje turinčią komponento, padidinančio vandenilio jonų koncentraciją žaliuosiuose pašaruose bei benzoinės rūgšties komponento, veikiančio sinergiškai su juo ir, gal būt, benzoinės rūgšties arba jos druskos ar darinio.

Ši patentą atitinkanti kompozicija konservavimui yra kietos medžiagos arba tirpalo pavidalo. Pagal patento tekstą galima spręsti, jog benzoinė rūgštis netirpsta rūgštyje. Dėlto ji disperguojama, siekiant gauti kuo vienalytiškesnę suspensiją, tuo tikslu panaudojant jau savaime žinomus tirštiklius bei stingdiklius. Skysto pavidalo suteikimo benzoinės rūgšties komponentui metodai nenurodyti.

Suomijos patente Nr. 63328 aprašytoje konservavimo kompozicijoje glūdi viena problema - benzoinės rūgšties komponentas yra dalelių pavidalo. Jeigu gerai paruošta šviežia suspensija nesukelia beveik jokių problemų, tai laikymo metu ji tampa nestabili, kadangi dalelytės sustambėja. Tiesą sakant, jeigu toks produktas laikinai sušaldomas, galima tikėtis nuosėdų susidarymo. Tokiu atveju tirštikliai paprastai netenka aktyvumo. Taip pat akivaizdu, kad stingdiklių panaudojimas yra

žymiai sudėtingesnis klausimas už skystų kompozicijų vartojimą. Be to, benzoinė rūgštis dalelyčių pavidalu taip gerai nepasiskirsto po žaliuosius pašarus kaip skysta rūgštis.

5

Šio išradimo tikslas - sukurti stabilią skystą kompoziciją, tinkamą vartoti konservavimui, savo sudėtyje turinčią benzoinės rūgšties arba jos darinių. Pagrindinė užduotis - išvengti esamiems produktams būdingo netirpumo bei nuosėdų susidarymo.

10

Tai galima pasiekti šį išradimą atitinkančios kompozicijos dėka, kuris yra tinkamas konservavimui ir savo sudėtyje turi benzoinės rūgšties arba jos darinių. Šiai kompozicijai būdinga tai, jog jai galima suteikti stabilų skystą pavidalą.

15

Savo sudėtyje ji turi sekančius komponentus:

20

1) Nuo 5 iki 25% kompozicijos svorio sudaro benzoinė rūgštis, benzoinės rūgšties druska, benzoinės rūgšties esteris, oksibenzoinė rūgštis, oksibenzoinės rūgšties druska arba benzoinės rūgšties esteris;

25

2) Nuo 60 iki 95% kompozicijos svorio sudaro propano rūgštis su skruzdžių rūgštimi, propano rūgštis su acto rūgštimi arba propano rūgštis, skruzdžių rūgštis ir acto rūgštis;

30

3) nuo 0 iki 10% rūgšties svorio sudaro alifatinės C_4-C_{10} monokarboksi rūgštys, alifatinių C_4-C_{10} monokarboksi rūgščių esteriai, paviršiaus aktyvios $C_{10}-C_{20}$ riebiosios rūgštys, $C_{10}-C_{20}$ riebiųjų rūgščių paviršiaus aktyvieji dariniai, alkoholiai, daugiahidroksiliai alkoholiai, tirštiklių funkciją atliekančios polimerinės medžiagos ir/arba

35

4) nuo 0 iki 30% kompozicijos svorio sudaro vanduo.

Savo sudėtimi ši išradimą atitinkančios kompozicijos ypatingai tinka maisto produktų bei žemės ūkio produktų konservavimui, siekiant sustabdyti mikroorganizmų augimą. Tokių mikroorganizmų pavyzdžiais gali būti bakterijos, pelėsių kilmės grybeliai bei mielės.

Stabiliu skystu kompozicijos pavidalu čia reikia suprasti skaidrų tirpalą arba mikroemulsiją arba tokią emulsiją panašų mišinį, kuriame matoma tik opalo spalvos neištirpusi medžiaga. Net ir tokioje stabilioje kompozicijoje gali susidaryti nuosėdos ar kristalai. Tai gali atsitikti, pavyzdžiui, laikant ją per žemoje temperatūroje, vienok, temperatūrą padidinus, vėl nusistovi stabili būseną.

Pageidautina, kad benzoinės rūgšties arba jos darinio koncentracija sudarytų nuo 5 iki 20% pagal svorį. Dar geriau, jeigu benzoinės rūgšties kiekis bus nuo 7 iki 15% pagal svorį. Galimas ir nedidelis vandens kiekis, pvz., nuo 0 iki 20%, o dar geriau - apie 1-10% pagal svorį. Didžiausi benzoinės rūgšties arba jos darinio kiekiai sutinkami tada, kai skruzdžių rūgšties ir vandens kiekiai yra patys mažiausi.

Benzoinės rūgšties komponentas gali būti benzoinės rūgšties arba jos druskos, tokios, kaip natrio benzoatas ar amonio benzoatas, pavidalo. Tinkamais augalinės kilmės produktų konservantu naudojamais benzoinės rūgšties dariniais yra p-oksibenzoinė rūgštis bei jos esteriai, tokie, kaip metilas, etilas, propilas arba butilesteriai. Pageidautinas jų kiekis - apie 0,5-2% pagal svorį.

Pagal vieną išradimo įgyvendinimo variantą be benzoinės rūgšties ir jos darinių kompozicijos konservavimui

sudėtyje yra acto rūgšties, propano rūgšties ir, pasirinktinai, kitų priedų, o skruzdžių rūgšties nėra. Bendras acto ir propano rūgščių kiekis kompozicijoje sudaro ne mažiau kaip 60% ir, pageidautina, ne daugiau kaip 95%. Todėl, jeigu benzoinė rūgštis yra druskos pavidalo, pageidautina druskos koncentracija laikytina 20-80% bendrojo benzoinės rūgšties kiekio.

Pagal kitą šio išradimo įgyvendinimo variantą be benzoinės rūgšties ir jos darinio kompozicijos konservavimui sudėtyje yra skruzdžių rūgšties, propano rūgšties bei pasirinktinai kitų priedų, o acto rūgšties gali būti arba nebūti. Todėl pageidautina, kad skruzdžių rūgšties kiekis kompozicijoje būtų apie 30-90%, o geriausiai - maždaug 40-70% pagal svorį. Būtų gerai, jeigu skruzdžių rūgšties svorio santykis su acto rūgštimi ir/arba benzoine rūgštimi sudarytų maždaug 10:1 - 1:10, o geriausiai - apie 4:1 - 1:4. Norėtusi, kad bendras skruzdžių rūgšties, propano rūgšties ir, gal būt, acto rūgšties kiekis kompozicijoje būtų maždaug 60-90% pagal svorį. Kompozicijoje, savo sudėtyje turinčioje benzoinės rūgšties arba jos darinio, skruzdžių rūgšties, propano rūgšties ir, pasirinktinai, acto rūgšties, benzoinė rūgštis ar jos darinys bei skruzdžių rūgštis iš esmės atlieka konservuojančių komponentų funkciją. Propano rūgštis ir, pasirinktinai, acto rūgštis ar jos darinys atlieka benzoinės rūgšties išlaikymui skystu pavidalu skirtą stabilizatoriaus funkciją. Skruzdžių rūgštis bent jau dalinai gali būti savo esterio, tokio, kaip etilo formiatas, pavidalo.

Pasirodo, jog labai naudinga į savo sudėtyje benzoinės rūgšties arba jos darinio ir, gal būt, skruzdžių rūgšties, acto rūgšties ir/arba propano rūgšties turinčias kompozicijas įdėti alifatinių monokarboksirūgščių ar jų esterių, savo karboksilo grandinėje turinčių nuo 4 iki 20 anglies atomų. Ši kartą galimybė atskiesti vandeniu

padidėja tiek, kad benzoinė rūgštis sudaro nuosėdas, tiktai įpylus didesnį kiekį vandens arba prie žemesnės temperatūros negu vandens įpylimo atveju. Naudojant C_6-C_{12} ir C_8-C_{10} karboksirūgštis ar jų esterius, susidaro labai gerai benzoinę rūgštį arba jos darinį tirpinanti mikroemulsija. Tai praplečia kompozicijos stabilumo intervalą. C_6-C_{12} karboksirūgštys tinka geriau už C_4-C_{10} karboksirūgštis, o geriausiai tinkamomis yra oktano, nonano (pelargono) ir dekanų (kaprino) rūgštys. Tipiškais C_4-C_{20} karboninių rūgščių esteriais yra glicerino arba propilenglikolio esteriai. Pageidautina, kad papildomai naudojamų savo esterius sudarančių rūgščių kiekiai būtų 0,5-10%, o geriausiai - nuo 1 iki 5% kompozicijos svorio.

Paviršiaus aktyviosios monokarboksirūgštys su savo dariniais, kurie paprastai naudojami emulsijoms sudaryti ir stabilizuoti, yra taip pat naudingos. Tinka vartoti $C_{10}-C_{20}$ riebiųjų rūgščių paviršiaus aktyviuosius esterius ir druskas. Nors šis išradimas neapsiriboja tam tikrų tipų paviršiaus aktyvumu pasižyminčių alifatinių monokarbonų ar jų darinių panaudojimu, pirmenybė teikiama tokioms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms, kurios yra priimtinos kaip žaliųjų pašarų emulsifikatoriai. Prie jų priskiriami lecitinas, pieno rūgšties esteriai, polietilenglikolio-glicerino riebiųjų rūgščių esteriai, poliglicerino riebiųjų rūgščių esteriai, polioksietilen-ricinoleatas, polioksietilen (8)-monostearatas, polioksietilen (20) sorbitanmonooleatas, riebiųjų rūgščių kalio, natrio, kalcio ir amonio (organinės ir neorganinės) druskos bei riebiųjų rūgščių mono ir digliceridai. Gerų rezultatų kristalizacijos stabdymo prasme buvo pasiekta, vartojant tokias paviršiaus aktyviasias medžiagas, kurios vartojimo sąlygomis yra kationinės. Prie jų priskiriami pirminiai, antriniai, tretiniai ir ketvirtiniai aminai bei amfoterinės aktyviosios paviršiaus medžiagos. Pa-

geidautina, kad aktyviosios paviršiaus medžiagos kiekis sudarytų maždaug 0,2-3% kompozicijos svorio.

5 Taip pat buvo pastebėta, kad alkoholio ir daugia-
hidroksilinio alkoholio tipo priemaišos, tokios, kaip
etanolis, cukrūs, glikoliai, poliglikoliai bei glice-
rinas, vartojami dozėmis po 0,5-10%, padeda stabdyti
kristalizacijos procesą. Ypač tai pasireiškia tada, kai
10 vienu metu naudojamos šį išradimą atitinkančios prie-
maišos. Jeigu kompozicija konservavimui reikalauja pla-
tesnio šalčio intervalo, alkoholio kiekis gali būti
padidintas. Taip pat galima įdėti aukščiau nurodytą
karbamido kiekį.

15 Stabiliose šį išradimą atitinkančiose kompozicijose,
esant alkoholių priemaišų, pastebima tendencija rūgš-
tims sudarinėti esterius. Dėl to šį išradimą atitin-
kančiuose gaminiuose greta žaliavos komponentų gali
būti pačių įvairiausių rūgščių esterių. Nenukrypstant
20 nuo šio išradimo esmės, į kompoziciją konservavimui
galima įdėti šį išradimą atitinkančių medžiagų, tu-
rinčių esterifikuojančių hidroksilo grupių, jau esančių
esterifikuoto pavidalo. Buvo nustatyta, jog ypatingai
tinkamu esteriu yra etilo formiatas.

25 Konservuojančių tirpalų ruošimo bei saugojimo metu,
vartojamos rūgštys ir alkoholiniai komponentai sudaro
esterius. Tai reiškia, jog tokių esterių (glicerino,
propilenglikolio ir t.t., skruzdžių rūgšties, propano
30 rūgšties, oktano rūgšties, esterių bei mišrių esterių)
buvimas kompozicijose konservavimui yra natūralus ir šį
išradimą atitinkantis dalykas.

35 Tolimesniam kristalizacijos sumažinimui į tirpalą de-
damas tam tikras polimerų kiekis. Jų tarpe galima
išskirti agar-agarą, alginatus, želatiną, karagimą,
kolageną, ksantato dervą, pektiną, tragakantą bei

karboksimetilceliuliozę, kurie visi yra žinomi kaip tirštinančios konservantus priemaišos.

5 Kitų tinkamų polimerų tarpe paminėtinas polivinilo alkoholis. Naudojami kiekiai priklauso nuo konkretaus polimero ir gali būti apie 0,1-0,5% pagal svorį.

Naudojant kaip tirštiklius, kiekiai mažesni.

10 Be to, atliktų eksperimentų metu pastebėta, kad nedidelis, t.y., 2-5% pagal svorį vandens kiekis yra naudingas. Be kita ko, jis neleidžia kompozicijai stai-
ga sukietėti, nes toks reiškinys yra galimas, bandant
15 užšaldyti visiškai savo sudėtyje vandens neturinčias kompozicijas.

Pagal pavyzdžius galima spręsti, kad geriausi rezultatai pasiekiami, tuo pat metu naudojant keletą ši
išradimą atitinkančių medžiagų.

20 Žemiau pateikiama eilė ši išradimą nušviečiančių pavyzdžių.

Iš pavyzdžiuose minimų medžiagų prieš naudojimą glicer-
25 rinmonolinoleatas (Dimodan LS) ištirpinamas, tuo tikslu jį pakaitinus iki 40°C. Visų medžiagų kiekis pateiktas dalimis pagal svorį išskyrus atvejus, kada nurodyta kitaip. Visų pirma stengtasi nustatyti bandinių kris-
talinimosi bei nuosėdų susidarymo temperatūras. Tuo
30 tikslu atliekamas bandinių aušinimas. Buvo parodyta, kad, atliekant keleto valandų trukmės aušinimo ban-
dymus, kai kurie bandiniai net prie -18°C temperatūros išliko skaidrūs skysčiai. Buvo pastebėta, jog įvairios
bandomosios medžiagos yra labai skirtingos savo kris-
35 talizacijos pradžios bei kristalizacijos greičio pras-
mėmis. Iš kitos pusės, pilant kambario temperatūros vandenį, bandyta nustatyti kritinį vandens kiekį, ku-

riam esant, prasideda nuosėdų susidarymo procesas. Šių eksperimentų metu taip pat pastebėti panašūs skirtumai. Dėl to, kalbant bendrais bruožais, eksperimentų metu paruoštas bandomasis tirpalas supilstomas po 10 g i
5 keletą mėgintuvėlių. Į šiuos mėgintuvėlius įpilami 0, 1, 2 ir t.t. gramai vandens ir gaunama eilė kiekvieno bandinio skiedinių. Nuosėdoms stebėti eilė eksperimentų metu naudotų mėgintuvėlių keletą valandų, o paprastai keletą dienų, laikomi 22°, 9° ir 3°C temperatūroje.
10 Kiekviename pavyzdyje kritiškas vandens kiekis nurodomas kaip intervalas, pvz., 17-24%. Tokiu atveju tirpalas, savo sudėtyje turintis 17% vandens, yra skaidrus, tačiau sekančiame mėgintuvėlyje su 24% vandens turiniu pastebima kristalizacija arba nuosėdų susida-
15 rymas. Išraiška <9% reiškia, jog net neskiestas bandinys yra skaidrus, o >35% rodo, jog visi ištirti skiediniai yra skaidrūs.

1 pavyzdys

20

Kontrolinis pavyzdys, tai yra, šiuo metu turimos žinios, aprašytos Suomijos patente Nr. 63328.

Paruošiama eilė benzoinės rūgšties/skruzdžių rūgšties
25 ir Na-benzoato/skruzdžių rūgšties mišinių, kuriuose benzoinės rūgšties arba Na-benzoato koncentracija yra kintama 2-60% intervale, o drėgmės kiekis yra mažiau negu 1%. Paruošiamas vandeninis eilės bandinių skiedinys, kuris laikomas 22, 9 ir 3°C temperatūrose. Pa-
30 stebėta, jog tirpalai išlieka skaidrūs tik tada, kai benzoinės rūgšties arba Na-benzoato kiekis pradiniuose bevandeniuose mišiniuose sudaro ne daugiau kaip 5% skruzdžių rūgšties kiekio. Net 5% bandinių visuose su vandeniu paruoštuose mėgintuvėliuose pastebėta kris-
35 talizacija. Ypač tai pasakytina apie 3°C temperatūrą. Kuo labiau didinamas benzoinės rūgšties arba Na-benzoato ir skruzdžių rūgšties tarpusavio santykis, tuo

didesnė suspensijos kristalizacija. Tai pasakytina apie visas bandomąsias temperatūras ir tiek apie vandinius, tiek ir bevandenius bandinius.

5 **2a-2c pavyzdžiai**

10 Paruošiama konservavimo kompozicija, tuo tikslu ištirpinant 10 g Na-benzoato 90 g propano rūgšties ir santykiais 3:1, 2:1 ir 1:1 (pagal svorį) paruoštuose propano ir skruzdžių rūgšties mišiniuose. Atliekama eilė kiekvienos kompozicijos skiedimų vandeniu.

Pavyzdys	2a	2b	2c
Propano rūgštis/skruzdžių rūgštis	3:1	2:1	1:1
Kritiškas vandens kiekis: 22°C	*	*	47-50

15 *Esant ištirtiems vandens kiekiams, 0-50%, kristalizacijos bei nuosėdų susidarymo nepastebėta.

2d-2f pavyzdžiai

20 Paruošiama konservavimo kompozicija, tuo tikslu 20 g benzoinės rūgšties ištirpinant 80 g propano rūgšties ir santykiais 3:1, 2:1 ir 1:1 (pagal svorį) paruoštuose propano rūgšties ir skruzdžių rūgšties mišiniuose. Atliekama eilė kiekvienos kompozicijos skiedimų.

Pavyzdys	2d	2e	2f
Propano rūgštis/skruzdžių rūgštis	3:1	2:1	1:1
Kritiškas vandens kiekis: 22°C	17-23	apie 17	0-5

25 Esant ištirtiems vandens kiekiams, 0-50%, kristalizacijos bei nuosėdų susidarymo nepastebėta.

3-7 pavyzdžiai

5 Paruošiamos augalinės kilmės produktų konservavimo kompozicijos. Tuo tikslu skystos medžiagos sumaišomos tarpusavyje, o po to įpilama išlydyto glicerino esterio. Galiausiai įpilama benzoinės rūgšties. Maišymas atliekamas prie maždaug 40°C temperatūros. Maišoma iki kieta medžiaga ištirpsta.

Pavyzdys	3	4	5	6	7
Acto rūgštis (85%)	60	-	-	-	-
Skrudžių rūgštis (85%)	-	60	55	60	50
Acto rūgštis (100%)	-	-	5	5	10
Propano rūgštis	30	30	30	25	30
Benzoinė rūgštis	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
Oktano rūgštis	4	4	4	4	4
Dimodan LS	1	1	1	1	1
Laikas, per kurį prie 5°C temperatūros įvyksta kristalizacija*, dienos	>5d	>5d	>5d	1-5d	>5d
Kritiškas vandens kiekis, % 22°C, 5-8 val.	>44	-	17-24	-	>35
9°C, 10-12 val.	>44	-	17-24	-	24-30
3°C, apie 1 savaitę	40-44	apie 9	17-24	<9	16-24

10

*>5d: per 5 dienas kristalizacijos nepastebėta.

15 4 pavyzdyje naudotoje kompozicijoje skrudžių rūgštį pakeitus acto rūgštimi 5 pavyzdys arba propano rūgštimi, buvo pastebėtas didelis pagerėjimas. Iš kitos pusės, propano rūgšties pakeitimas acto rūgštimi rezultata pablogina 4 ir 6 pavyzdžiai.

8-12 pavyzdžiai

Atliktas eksperimentas, pagalbinėmis medžiagomis naudojant įvairias monokarboksi rūgštis.

5

Sudėtis

Skrudžių rūgštis (85%)	60
Benzoinė rūgštis	9,4
Propano rūgštis	30
Dimodan LS	1
Monokarboksi rūgštis	4

Pavyzdys	Monokarboksi rūgštis	Laikymo prie 3°C bandymas
8	C ₅ -COOH	kristalinas
9	C ₇ -COOH	nesikristalina
10	C ₇ -COOH (pramoninė)	nesikristalina
11	C ₅ -COOH+C ₉ 1:1	nesikristalina
12	C ₉ -COOH	kristalinas

10

13-19 pavyzdžiai. Kompozicijos su etanolio

	13	14	15	16	17	18	19
Skrudžių rūgštis	60	60	60	60	60	60	60
Benzoinė rūgštis	8	8	8	8	8	8	8
Propano rūgštis	30	30	30	30	30	30	30
Oktano rūgštis	-	2	5	-	2	5	2
Kristalinas prie 3°C							
po 1 savaitės	taip	ne	ne	taip	ne	ne	taip
po 4 savaitių	taip	ne	ne	taip	taip	ne	taip

**20-24 pavyzdžiai: Kompozicijos su propilenglikoliu
(laboratoriniai chemikalai)**

	20	21	22	23	24
Skrudžių rūgštis, 90%	60	60	60	60	60
Propano rūgštis	27	27	27	27	27
Benzoinė rūgštis	9	9	9	9	9
Oktano rūgštis	1,67	1	2	3	4
Propilenglikolis	1,67	3	2	1	0
Dimodan LS	1,67	-	-	-	-
Laikymo prie +3°C bandymas					
Kristalizacija	ne	ne	ne	ne	taip
Kritiškas vandens kiekis, %	15-23	16-15	6-15	6-15	(<6)

5 **25-28 pavyzdžiai: Kompozicijos su propilenglikoliu
(pramoniniai chemikalai)**

	25	26	27	28
Skrudžių rūgštis	60	60	60	60
Propano rūgštis	27	27	27	27
Dimodan LS	-	3	3	3
Propilenglikolis	-	2	5	-
Oktano rūgštis	-	-	-	2
Benzoinė rūgštis	9	9	9	9
Laikymo prie +3°C bandymas				
Kristalizacija	taip	ne	ne	ne
Kritiškas vandens kiekis, %	(<6)	15-23	23-29	23-29

29-31 pavyzdžiai: Kompozicijos su dideliu etanolio kiekiu

	29	30	31
Na-benzoatas	11	10,9	10,5
Propano rūgštis	22	21,8	21,1
Etanolis	22	21,8	21,1
Dimodan LS	1	2	5
Skrudžių rūgštis, 85%	44	43,5	42,3
Nuosėdų susidarymas +3°C temperatūroje (1 sav.)	ne	ne	ne
Kristalizacija -18°C temperatūroje (16 val.)	taip	ne	taip

5 32 pavyzdys: Sorbitolo esterių kaip priedų panaudojimas

Paruošiama konservavimo kompozicija, tuo tikslu ištirpinant 10 dalių benzoinės rūgšties mišinyje, susidedančiame iš 30 dalių propano rūgšties, 60 dalių 85% skrudžių rūgšties bei 0-5 dalių Span 80 sorbitolmonooleato (Span 80). Pastaroji medžiaga paspartina benzoinės rūgšties ištirpimą. Bandinius palikus stovėti, ant skysčio paviršiaus susidaro tepalinė danga. Kartu su Span 80 įpylus Tween 80 (polietoksilinto sorbitolmonooleato), Span pereina į tirpalą. Esant aktyviųjų paviršiaus medžiagų ir kompoziciją ataušinus, benzoinės rūgšties kristalizacija sulėtėja. Maždaug 0,1% karboksimetilceliuliozės skatina kristalizacijos proceso sulėtėjimą.

**33-36 pavyzdžiai. Aktyviosios paviršiaus medžiagos
Dimodan LS kompozicijos sušalimą lėtinantis poveikis**

Pavyzdys	33	34	35	36
Skrudžių rūgštis, 85%	80	80	80	80
Benzoinė rūgštis	10	10	10	10
Propano rūgštis	50	50	50	50
Dimodan LS	-	0,5	1	2
Sušalimas prie -18°C^*	taip	taip	ne	ne

5 * - maždaug 16 valandų

37 pavyzdys

Polivinilo alkoholis kaip stabilizuojantis polimeras

10

Paruošiama konservacinė kompozicija, tuo tikslu panaudojant 60 dalių 90% skrudžių rūgšties, 9 dalis benzoinės rūgšties, 2,5 dalies propilenglikolio ir 2,5 dalies Dimodan LS. Kaip priedai po 0,5% buvo išbandyti

15

įvairūs polivinilo alkoholiai. Polivinilo alkoholiai kristalizacijos 3°C temperatūroje prasme padidina kritiškąjį vandens kiekį (0-15% be polimero, 15-22% su polimeru). Geriausiai tinkamu pasirodė palyginti didelio klampumo hidrolizuotas polivinilo alkoholis.

20

38 ir 39 pavyzdžiai

Karbamidas ir glicerinas kaip priedai

25

Atliktas eksperimentas su karbamidu (38 pavyzdys ir su glicerinu 39 pavyzdys). Jų kiekis mišinyje sudaro 4,9 dalies. Kitais komponentais yra 53,8 dalies 90% skrudžių rūgšties, 29,4 dalys propano rūgšties, 9 dalys benzoinės rūgšties, 2 dalys oktano rūgšties ir 0,5 da-

lies Dimodan LS. Gaunami geri tirpalai, išliekantys neišsikristalinę laikant 3°C temperatūroje.

40-45 pavyzdžiai: Etilo formiatas

5

40-41 pavyzdžiai

Visų pirma benzoinė rūgštis ištirpinama etilo formiate bei propano rūgštyje. Po to įdedami kiti komponentai.

10

Pavyzdys	40	41
Benzoinė rūgštis	9	9
Etilo formiatas	18	18
Propano rūgštis	36	36
Dimodan LS	0	1
Skrudžių rūgštis (85%)	36	36

Abu bandiniai išliko neišsikristalinę 3°C temperatūroje ir išlaikė trumpalaikį atšaldymą iki -18°C.

15

42-45 pavyzdžiai: Kompozicijos su paraoksibenzoinės rūgšties esteriais

Pavyzdys	42	43	44	45
Skrudžių rūgštis	55	55	55	-
Etilo formiatas	-	-	-	50
Vanduo	-	-	-	5
Propano rūgštis	38	38	38	38
Benzoinė rūgštis	7	6	6	6
Propilparabenas	-	1	-	1
Metilparabenas	-	-	1	-

Pirmiausiai benzoinė rūgštis ištirpinama į skystas žaliavines medžiagas. Tuo tikslu sąstatas pakaitinamas

20

iki maždaug 40°C temperatūros. Tada įpilama propilparaoksibenzoinės rūgšties (metilparabenas), kuri greitai ištirpsta. Bandomiesiems tirpalams ataušus, jie perkeliama laikymui vėsioje +4°C temperatūroje. 42 pavyzdį atitinkančiame tirpale susidarė storas nuosėdų sluoksnis, o bandiniai, savo sudėtyje turintys paraoksibenzoinės rūgšties esterio, išliko skaidrūs tirpalai. Pastebėta, jog dalinis benzoinės rūgšties pakeitimas oksibenzoinės rūgšties esteriais slopina kristalizaciją.

46-61 pavyzdžiai

Įvairios karboksi rūgštys bei esteriai, naudojami kaip konservuojantys priedai. Kompozicijos sudaromos pagal sekančią receptūrą.

skruzdžių rūgštis	56 dalys pagal svorį
propano rūgštis	30 dalių pagal svorį
benzoinė rūgštis	9 dalys pagal svorį
priedai	5 dalys pagal svorį

Buvo palyginta priedų bei jų derinių įtaka maždaug pusę metų užtrukusio bandinių laikymo maždaug 4°C temperatūroje stabilumui. Kontroliniame bandinyje priedas buvo pakeistas propano rūgštimi. Šiame bandinyje po maždaug dviejų savaičių laikymo susidarė pastovios nuosėdos. Kai kuriuose sekančius bandinius atitinkančiuose pavyzdžiuose per 2-3 savaites galėjo susidaryti nežymios nuosėdos, bet, nustačius cheminę pusiausvyrą, iki bandymo pabaigos jie išliko skaidrūs ir be nuosėdų.

Pavyzdys Priemaiša

46	linoleno monogliceratas + propilenglikolis 1:1
47	C ₈ -C ₁₀ gliceridas, >50% monoglicerido
48	aukščiau nurodytas gliceridas + propilenglikolis 1:1

- 49 aukščiau nurodytas gliceridas + glicerinas 1:1
- 50 aukščiau nurodytas gliceridas + oktano rūgštis 1:1
- 51 aukščiau nurodytas gliceridas + 2-etilheksano rūgštis 1:1
- 52 oktano rūgštis
- 53 dikarboksi rūgšties darinys (gintaro, glutaro ir adipino rūgštis)
- 54 oktano rūgštis + oksalo rūgštis 1:1
- 55 2-etilheksano rūgštis
- 56 oktano rūgštis + 2-etilheksano rūgštis + dekanono rūgštis 2:1:1
- 57 C₈ mono/di/ditrigliceridas 25:48:24
- 58 C₈ mono/di/trigliceridas, 40:38:12
- 59 C₁₂ monogliceridas, dalinai acilintas
- 60 C₈-C₁₀ monogliceridas, >70% α formos + propano rūgštis 1:1
- 61 aukščiau nurodytas monogliceridas + glicerinas 1:1

62 pavyzdys

Laikomo monoglicerido transformacija

5

Pagal sekančią formulę paruošiama konservavimo kompozicija:

skruzdžių rūgštis	54% pagal svorį
propano rūgštis	34% pagal svorį
benzoinė rūgštis	1% pagal svorį
C-monogliceridas	1% pagal svorį
vanduo	20% pagal svorį

10

Naudojamame monogliceride α-forma sudaro virš 70%. Medžiagos maišomos 40°C temperatūroje iki ištirpsta benzoinė rūgštis.

63-65 pavyzdžiuose kalbama apie šį išradimą atitinkančius konservantus tiek, kiek jie yra susiję su žaliųjų pašarų konservavimu.

- 5 Žaliesiems pašarams konservuoti naudojamas AIV metodas, pagal kurį į vieną toną pašaro pilami 5 litrai sekančių konservuojančių tirpalų:

Pavyzdys	63	64
Skrudžių rūgštis, 85%	43,5	57,4
Propano rūgštis	21,7	16,4
Benzoinė rūgštis	10,9	-
Na-benzoatas	-	8,2
Etilo formiatas	21,7	16,4
Glicerino monolinoleatas	2,2	1,6

- 10 Buvo paruošti žaliųjų pašarų su konservantu bandiniai, savo sudėtyje turintys daug cukrų, tačiau acto rūgšties kiekis, pagal kurį galima spręsti apie mišinio fermentaciją, buvo akivaizdžiai mažesnis negu kontroliniame pavyzdyje.

15

65 pavyzdys

Buvo atliktas žaliųjų pašarų konservavimo bandymas, paruošiant jų ryšulius surišimo metodu.

20

Konservavimo kompozicijos sudėtis:

skrudžių rūgštis	56% pagal svorį
propano rūgštis	30% pagal svorį
benzoinė rūgštis	9% pagal svorį
glicerino monolinoleatas	2,5% pagal svorį
propilenglikolis	2,5% pagal svorį

Konservavimui skirta žolė nupjaunama ir jai leidžiama dalinai išdžiūti. Po to ji nupjaunama ir surišama rišamąja mašina. Žolė, iš kurios daromas ryšulys, tolygiai apipurškiama konservavimo kompozicija. Ryšulys supakuojamas į polimerinę plėvelę. Vienai tonai žaliųjų pašarų reikia 5 litrų kompozicijos konservavimui. Kontrolinė kompozicija konservavimui susideda iš tirpalo, savo ruožtu susidedančio iš 80% pagal svorį skruzdžių rūgšties ir 2% pagal svorį ortofosforo rūgšties. Pašarų ryšuliai ruošiami birželio mėnesį, o jų būseną tikrinama lapkričio mėnesį.

Gauti sekantys rezultatai:

Ši išradimą atitinkantis tirpalas - 3% sugadintų ryšulių
 Kontrolinis tirpalas - 18% sugadintų ryšulių
 Nenaudojant sąstato konservavimui - 48% sugadintų ryšulių

15

66 pavyzdys

Sumaišoma 20 g Fusarium culmorum sėklų tirpalo su 30 g ore išdžiovintų grūdų mišinio (avižų, kviečių, miežių, santykiu 1:1:1). Po penkių minučių nupilamas vandens perteklius. Į šlapius grūdus dedama 0,12 mg ir 0,24 mg konservantų ir kruopščiai išmaišoma. Bandiniai pusei dienos patalpinami į nepraleidžiantį oro indą. Po to bandinio dalis supilama į Petri lėkštelę ant dviejų sudrėkintų filtruojamojo popieriaus lapelių. Uždengtos Petri lėkštelės sudedamos į plastmasinį maišelį ir šešioms dienoms patalpinamos į kaitinimo kamerą (28°). Pelėsių grybeliai įvertinami sekančiai:

30 3 - pilnai padengta pelėsių grybeliais

0 - pelėsių grybelių visiškai nėra

5 Konservacinėje kompozicijoje A yra 54% pagal svorį skruzdžių rūgšties (iš 99%), 34% pagal svorį propano rūgšties (iš 97,5%), 9% pagal svorį benzoinės rūgšties, 1% pagal svorį C₈ monoglicerido ir 2% pagal svorį vandens. Konservacinėje kompozicijoje B santykiu 80:20 yra etilo formiato ir benzoinės rūgšties ir, be to, 2% pagal svorį C₈ monoglicerido.

10 Trijų lygiagrečiai atliktų eksperimentų rezultatai yra sekantys:

Konservantas;Paveikta pelėsių grybo, naudojant 0,12 mg ir 0,24 mg dozes

Be konservanto	(3,0)	(3,0)
Benzoinė rūgštis (palyginimui)	1,5	2,0
Etilo formiatas (palyginimui)	1,5	1,2
Konservantas A	0,0	0,0
Konservantas B		

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Augalinės kilmės produktų konservavimo kompozicija, savo sudėtyje turinti C_1 - C_3 karboksirūgšties ir benzoinės ar oksibenzoinės rūgšties, kai šios rūgštys bent jau dalinai yra druskų arba esterių pavidale, b e s i s k i r i a n t i t u o, k a d y r a s t a b i l a u s s k y s t o p a v i d a l o i r s a v o s u d ė t y j e t u r i š ių k o m p o n e n t ų:
- 10 1) nuo 5 iki 25 % kompozicijos svorio sudaro benzoinė rūgštis, benzoinės rūgšties druska, benzoinės rūgšties esteris, oksibenzoinė rūgštis, oksibenzoinės rūgšties druska arba oksibenzoinės rūgšties esteris,
- 15 2) nuo 60 iki 90 % kompozicijos svorio sudaro propano rūgštis su skruzdžių rūgštimi, propano rūgštis su acto rūgštimi arba propano rūgštis, skruzdžių rūgštis ir acto rūgštis,
- 20 3) nuo 0 iki 10 % kompozicijos svorio sudaro alifatinės C_4 - C_{10} monokarboksirūgštys, alifatinių C_4 - C_{10} monokarboksirūgščių esteriai, paviršiaus aktyvios C_{10} - C_{20} riebiosios rūgštys, C_{10} - C_{20} riebiųjų rūgščių paviršiaus aktyvūs dariniai, alkoholiai, daugiahidroksiliai alkoholiai, tirštiklių funkciją atliekantys polimerai
- 25 ir/arba
- 4) nuo 0 iki 30 % kompozicijos svorio sudaro vanduo.
- 30 2. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, k a d b e n z o i n ė s i r / a r b a o k s i b e n z o i n ė s r ū g š t i e s k i e k i s s u d a r o m a ž d a u g 5-20 % k o m p o z i c i j o s s v o r i o.
- 35 3. Kompozicija pagal 1 arba 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i t u o, k a d s a v o s u d ė t y j e t u r i p - o k s i b e n z o i n ė s r ū g š t i e s m e t i l o, e t i l o, p r o p i l o a r b u t i l o e s t e r i o,

pageidautina, maždaug nuo 0,5 iki 2 % kompozicijos svorio.

5 4. Kompozicija pagal bet kurią iš 1-3 punktų, b e s i -
s k i r i a n t i tuo, kad (2) komponentas susideda iš
propano rūgšties ir acto rūgšties.

10 5. Kompozicija pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad (1) komponentas susideda iš benzoinės
rūgšties ir iš benzoinės rūgšties druskos, kai pagei-
dautina, jog minėta druskos dalis sudarytų maždaug nuo
20 iki 80 % bendrojo (1) komponento svorio.

15 6. Kompozicija pagal bet kurią iš nuo 1 iki 3 punktų,
b e s i s k i r i a n t i tuo, kad (2) komponentas
susideda iš propano rūgšties ir iš skruzdžių arba iš
propano rūgšties, skruzdžių rūgšties bei acto rūšties.

20 7. Kompozicija pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad skruzdžių rūgštis sudaro maždaug nuo 30
iki 90 %, o pageidautina, nuo 40 iki 70 % bendrojo
kompozicijos svorio.

25 8. Kompozicija pagal 6 arba 7 punktus, b e s i s k i -
r i a n t i tuo, kad (2) komponento sudėtyje esanti
skruzdžių rūgštis yra bent jau dalinai savo esterio, o
pageidautina etilo formiato pavidale.

30 9. Kompozicija pagal bet kurią iš ankstyvesniųjų punktų,
b e s i s k i r i a n t i tuo, kad (1) komponento
kiekis sudaro nuo 5 iki 20 %, pageidautina, nuo 7 iki
15 % kompozicijos svorio, o (3) komponentas susideda
bent jau iš vandens, kurio kiekis siekia mažiau kaip 20 %,
pageidautina, maždaug nuo 1 iki 10 % kompozicijos
35 svorio.

10. Kompozicija pagal bet kuri iš ankstyvesniųjų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad (3) komponentas susideda iš C_4 - C_{20} karboksirūgšties arba jos darinio, pageidautina iš skystos karboksirūgšties arba jos darinio.
5
 11. Kompozicija pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad savo sudėtyje turi nuo 0,5 iki 10 % pagal svorį minėtos C_4 - C_{20} karboksirūgšties arba jos darinio.
10
 12. Kompozicija pagal 10 arba 11 punktus, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad C_4 - C_{20} karboksirūgštimi arba jos dariniu yra C_6 - C_{12} karboksirūgštis arba jos esteris, pageidautina, C_7 - C_{10} karboksirūgštis arba jos glicerino ar propilenglikolio esteris.
15
 13. Kompozicija pagal 10 arba 11 punktus, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad C_4 - C_{20} karboksirūgštis arba jos darinys yra paviršiaus aktyvi C_{10} - C_{20} karboksirūgštis arba paviršiaus aktyvus C_4 - C_{20} karboksirūgšties esteris.
20
 14. Kompozicija pagal 13 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad paviršiaus aktyviu C_4 - C_{20} karboksirūgšties esteriu yra glicerino arba angliavandenio esteris, galimas dalykas, polietoksilinto pavidalo, o pageidautinu naudojamu kiekiu yra nuo 0,2 iki 3 % kompozicijos svorio.
25
30
 15. Kompozicija pagal bet kuri iš ankstyvesniųjų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad (3) komponentas yra karbamidas.
 16. Kompozicija pagal bet kuri iš ankstyvesniųjų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad (3)
- 35

komponentas susideda iš alkoholio arba poliolio, pakeidautina, iš glicerino ar propilenglikolio.

- 5 17. Kompozicija pagal 15 arba 16 punktus, b e s i -
s k i r i a n t i tuo, kad karbamido, alkoholio ar
poliolio kiekis sudaro nuo 0,5 iki 10 % kompozicijos
svorio.