

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0805403-7 A2**

(22) Data de Depósito: 11/12/2008
(43) Data da Publicação: 17/08/2010
(RPI 2067)



(51) *Int.Cl.:*
C07H 15/04
A23L 1/236
A61K 47/26

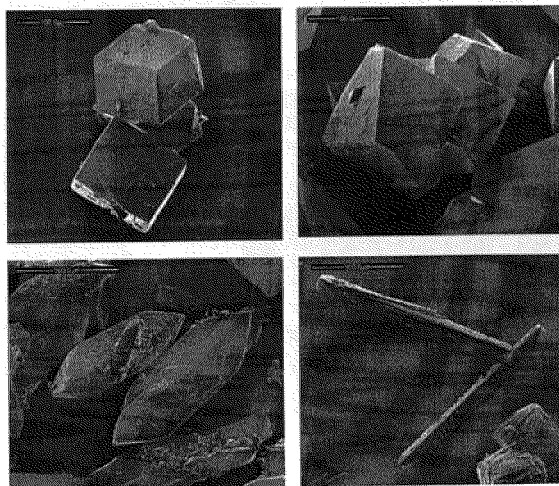
(54) Título: **PARALALELEPÍPEDO DE MALTITOL
RETANGULAR**

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2007 FR 07/59793

(73) Titular(es): Roquette Freres

(72) Inventor(es): Abdelfattah Bensouissi, Manuel Barata,
Mohamed Mathlouthi, Pierrick Dufлот

(57) Resumo: A invenção tem como objetivo cristais de maltitol caracterizados pelo fato de que eles são de forma paralelepipedica retangular e cuja proporção das dimensões comprimento em relação à largura está compreendida entre 1,8 e 5,3, de preferência igual a 3 +/- 0,7, assim como o seu processo de obtenção.



"PARALALELEPÍPEDO DE MALTITOL RETANGULAR"

A presente invenção refere-se a cristais de maltitol de forma especial e a composições cristalinas que contêm os mesmos. Ela se refere igualmente a um processo especial de obtenção destes cristais e destas composições.

5 O maltitol (1, 4-O- α -D-glicopiranosil-D-glucitol) é um poliol obtido por hidrogenação da maltose.

A ausência de extremidade redutora na molécula de maltitol confere à mesma uma estabilidade elevada tanto no plano térmico como no plano químico.

10 Menos calórico do que a sacarose, ele possui próximas deste açúcar. Não cariogênico, ele é então utilizado em um grande número de aplicações tanto em alimentos como em produtos farmacêuticos.

Durante muito tempo, o maltitol foi comercializado somente sob a forma de xaropes de baixo preço ou sob a forma de pós amorfos e impuros.

15 Somente no início dos anos 80, a companhia HAYASHIBARA descrevia pela primeira vez em sua patente US 4.408.041 a produção de cristais de maltitol anidro.

Anteriormente, este poliol sempre tinha sido considerado como um produto que não podia ser cristalizado.

20 Este postulado errôneo encontra na realizada a sua origem no fato de que a cristalização do maltitol partindo de uma solução supersaturada não é tão fácil de se controlar como no caso de outros polióis como o manitol ou o eritritol, por exemplo.

As técnicas ditas de "massé" por um lado e de cristalização na água por outro lado, são atualmente quase os únicos processos empregados industrialmente.

25 Os produtos assim obtidos têm, no entanto uma cristalinidade muito variável e não convêm todos particularmente bem a certas aplicações como as de goma de mascar ou de chocolate.

Estes produtos cristalizados também não são mais totalmente satisfatórios quando, por exemplo, se deseja utilizar maltitol para substituir a sacarose ou a lactose nas formas farmacêuticas secas tais como nas gélulas, nos medicamentos do tipo em pó para dissolução, nos comprimidos e nas preparações nutritivas pulverulentas a serem diluídas.

30 É igualmente o caso quando se deseja realizar o mesmo gênero de substituição nos alimentos adoçados tais como nas bebidas em pó, nas sobremesas, as preparações para bolos ou nos pós achocolatados ou adicionados de baunilha para o desjejum.

35 Constata-se para estas aplicações especiais, especialmente para os pós pseudo-cristalinos de maltitol obtidos pela técnica de "MASSÉ" e a um grau mínimo para os pós cristalinos de maltitol obtidos por cristalização em água, do que estas apresentam um ou diversos defeitos como em particular os de:

-escoarem-se dificilmente,

- de serem sujeitas a um endurecimento ou a uma aglomeração,
- de se dissolver somente muito lentamente em água,
- de serem péssimos excipientes para compressão ou
- de não satisfazerem os critérios de identificação e de pureza impostos por diferen-

5 tes farmacopéias.

Os especialistas do campo da cristalização dos polióis esforçaram em adaptar composições de maltitol que não apresentem defeitos de escoamento, de aglomeração, de dissolução ou de compressão que apresentam os pós de maltitol conhecidos.

10 Certamente, ter-se-ia podido acreditar que a necessidade identificada pudesse ser satisfeita por outros polióis. Ora, constata-se que isto não ocorre, pois nenhum deles possui características de solubilidade, de higroscopicidade, de sabor açucarado e de fusão tão próximas da sacarose quanto o maltitol.

15 No entanto, como se constata facilmente analisando as diferentes contribuições ressaltadas no estado da técnica, poucos trabalhos abordados se preocuparam com a influência que podia ter a forma dos cristais de maltitol na resolução dos defeitos citados acima.

O colorário é que poucos trabalhos empenham-se em determinar quais podiam ser as condições de cristalização que permitam favorecer a obtenção de forma particular dos cristais de maltitol.

20 Na patente US 4.408.041, por exemplo, para se conseguir cristalizar o maltitol, HAYASHIBARA recomenda unicamente partir de um xarope de maltitol que apresente um elevado teor de maltitol e, conseqüentemente que apresente um baixo teor de polióis de DP mais alto (DP3 e DP superiores ou igual a 4).

Constata-se então que se contenta em apresentar os cristais assim obtidos como « incolores, inodoros e transparentes ».

25 A descrição dos cristais obtidos é feita por meio de fotos realizadas com microscopia eletrônica (a figura 3 é uma vista geral dos ditos cristais (vista citada a x 150) e a figura 4 é realizada a um aumento maior (x 600)), porém constata-se que HAYASHIBARA não as comenta.

30 A figura 4 permite que o perito na técnica constate que os cristais de maltitol obtidos são de forma « paralelepípeda – de preferência, cúbica ».

Em 1982, em seu artigo científico publicado em Carbohydrate Research relativo à análise por cristalografia em Raios X do maltitol, podia se esperar que a companhia HAYASHIBARA descrevesse um pouco melhor estes cristais.

35 Ora, OHNO e outros, em resumo, os descrevem como cristais « incolores e que se parecem a « prismas » ("prism-like") » e não associam esta forma cristalina a uma propriedade funcional qualquer do maltitol.

De fato, o cristal observado neste artigo é um « macro-cristal » que foi especialmen-

te fabricado de maneira a permitir a determinação dos parâmetros de malha cristalina por difração X.

O cristal é um « prisma cúbico », pois os autores fornecem, do mesmo, as dimensões de 0,3 x 0,3 x 0,3 mm.

5 Em 1989, a companhia Requerente, em sua patente US 4.846.139 descrevia ela própria igualmente um processo de preparação de maltitol cristalino.

A cristalização era feita em água. A discussão não se refere, no entanto, aos cristais e nenhuma forma especial foi percebida.

10 Na patente US 5.583.215 concedida a TOWA, é descrita uma mistura cristalina sólida que contém maltitol. A solução de maltitol de partida que é cristalizada contém 80 a 98 % de maltitol, 0,5 a 15 % de sorbitol e 1,5 a 10 % de maltotriitol e de DP ≥ 3 .

A cristalização é efetuada por extrusão.

15 A única menção do « aspecto » da mistura de cristais obtidos é de uma estrutura moída e relativamente rígida (« *crushed and relatively tight* »), porém nenhuma forma especial dos cristais foi observada nem discutida. É preciso esperar uma outra contribuição da companhia Requerente para que a influência do tamanho e da forma dos cristais sejam reconhecidas como importantes em certas aplicações em alimentos e especialmente na confecção, por exemplo, de confeitos ou balas com maltitol.

20 Na patente US 5.580.601, a companhia Requerente descreve, com efeito, a utilização de cristais de xilitol e de maltitol para confeitos granulados.

Para o maltitol destinado a esta aplicação, quatro qualidades de maltitol da época são comparadas:

a do MALTISORB® P90 e do MALTISORB® P200, comercializados pela companhia Requerente,

25 a do maltitol comercializado pela companhia TOWA sob o nome de marca A-MALTY® MR100,

a do maltitol fabricado de acordo com o ensinamento do exemplo 2 da patente US 4.408.041 de HAYASHIBARA.

30 A Companhia Requerente, nestas patentes US 5.580.601, constata que estas quatro variedades de maltitol se apresentavam sob duas formas cristalinas diferentes: uma forma em agulhas e uma forma paralelepípedica de preferência cúbica (esta mesma apresentada por HAYASHIBARA em sua patente US 4.408.041).

35 É verificado com efeito pela companhia Requerente em sua patente US 5.580.601 que por ocasião do processo de cristalização utilizado de acordo com o exemplo 2 da patente US 4.408.041 de HAYASHIBARA, o xarope de maltitol permite obter cristais de forma « paralelepípedica – de preferência cúbica ».

Por outro lado, é igualmente determinado que o pó finamente moído do MALTI-

SORB® P90 em agulhas volta a fornecer cristais paralelepípedicos de preferência cúbicos.

Nesta patente US 5.580.601 a companhia Requerente discute enfim a influência do tamanho e da forma dos cristais de maltitol sobre a qualidade da textura e sobre a estabilidade durante o tempo dos confeitos granulados assim preparados.

5 Registra-se desse modo que:

- não é possível preparar confeitos granulados com maltitol que sejam de excelente qualidade de textura e particularmente estáveis com o passar do tempo, a não ser se estes contenham de 50 a 93 % de maltitol em relação à carga edulcorante total e se o maltitol, presente pelo menos parcialmente no estado cristalizado no seio do confeito, estivesse essencialmente sob a forma de cristais de tamanho inferior a 60 microns, de preferência inferior a 40 microns e mais preferencialmente ainda inferior a 20 microns,

- se os cristais contidos no confeito tiverem uma forma de agulhas, ou seja, por exemplo, tiverem um comprimento em torno de 120 microns e uma seção aproximadamente de 35 microns, então o confeito tem tendência a evoluir rapidamente e a endurecer de maneira excessiva. Isto não é o caso quando este contiver cristais, de preferência de forma paralelepípedica de preferência cúbica, de tamanho inferior a 60 microns. Neste caso, os confeitos granulados são estáveis durante vários meses. Os cristais têm então uma elevada pureza em maltitol, ultrapassando 95 % e mais freqüentemente 98 %, até mesmo 99 %.

Em sua patente EP 735.042, a companhia Requerente descreve uma nova composição cristalina de maltitol. Desta vez, a cristalização é efetuada por atomização.

Os cristais obtidos são descritos como sendo de estrutura essencialmente porosa e alveolada, sob a forma de partículas essencialmente esféricas, desprovidas de arestas vivas e compostas de um grande número de micropartículas cristalinas aglomeradas entre si.

A estrutura observada se diferencia de maneira nítida daquela de um maltitol cristalizado na água e de um maltitol extrusado, constituídos de partículas paralelepípedicas, de preferência, cúbicas.

Em uma outra patente, a patente EP 741.140, a companhia TOWA descreve um processo de preparação de maltitol cristalino e de uma mistura sólida cristalina de maltitol cristalizado. Neste caso, a cristalização é efetuada em água.

30 No entanto, nenhuma indicação é fornecida quanto à forma dos cristais.

É preciso esperar o depósito pela companhia Requerente da patente EP 905.138 para que uma outra abordagem principal seja realizada.

Nesta patente, a companhia Requerente adaptou composições de maltitol que não apresentam defeitos de escoamento, de aglomeração de dissolução ou de compressão que apresentam os pós de maltitol conhecidos.

Trabalhando na adaptação destas composições de maltitol a Requerente conseguiu isolar duas formas especiais de cristais de maltitol, sem ser a forma de agulhas e a forma

paralelepípedica, de preferência, cúbica: a forma bipiramidal e a forma prismática.

A companhia Requerente explicava então a existência destas duas formas de cristais de maltitol pelo teor do maltotriitol do xarope de maltitol destinado a ser cristalizado.

5 A companhia Requerente constatou, com efeito, que controlando o teor de maltotriitol de um xarope de maltitol, era possível orientar a forma dos cristais de maltitol para uma ou outra das formas ou para uma mistura das duas formas, quando este xarope de maltitol for submetido a uma etapa de cristalização.

10 A companhia Requerente insistia em ressaltar de maneira bastante justa em sua patente EP 905.138 que as formas de cristalização (bipiramidais e prismáticas) têm necessariamente conseqüências importantes tanto no nível da fabricação como das aplicações.

Assim, uma massa semi-cristalizada de maltitol, que compreende uma certa percentagem de cristais prismáticos é mais viscosa do que uma massa que compreenda a mesma percentagem de cristais bipiramidais, todos os elementos sendo iguais de outro modo e isto especialmente quando os cristais forem de grande tamanho.

15 É assim que para preparar maltitol atomizado, é preferível manter suspensões de teores muitos baixos de maltotriitol e compreendendo mais cristais bipiramidais do que prismáticos para evitar um espessamento da massa.

Por outro lado, verifica-se que a utilização de cristais de maltitol bipiramidais é interessante para a produção de chocolate (massa mais ligada antes da refinação), de gomas de mascar (possibilidade de conservar uma textura flexível com uma elevada quantidade de maltitol pulverulento), de formas secas farmacêuticas (melhor escoamento) etc ...

Ao contrário, uma forma prismática é mais compressível e permite um espessamento (endurecimento da massa) com baixo teor de cristais, às vezes procurado (massas para mastigar, centros de goma de mascar a serem drageificadas).

25 De tudo o que se viu antes, resulta que parecia importante escolher tamanhos e formas totalmente especiais dos cristais de maltitol, quando se deseja empregá-los de maneira específico em um dado campo de aplicação.

São portanto relacionadas quatro formas cristalinas:

- 30
- a forma paralelepípedica de preferência cúbica,
 - a forma prismática,
 - a forma bipiramidal e
 - a forma em agulhas.

A figura 1 ilustra estas quatro formas cristalinas (respectivamente 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4) (fotos realizadas por microscopia eletrônica com varredura nas condições tais como definidas a seguir).

Foi prosseguindo as suas pesquisas sobre a cristalização do maltitol, que a companhia Requerente descobriu, ao contrário do esperado, que o maltitol podia ser cristalizado

sob uma quinta forma cristalina totalmente diferente das formas descritas anteriormente, abrindo por este lado mesmo outras vias de aplicações ao maltitol cristalizado: a forma paralelepédica retangular.

No sentido da invenção, entende-se por forma « paralelepédica retangular » um poliedro no qual pelo menos quatro das seis faces são retângulos.

As observações foram realizadas com a ajuda de um microscópio eletrônico com varredura FEI modelo QUANTA 200 FEG.

Os cristais foram observados sob uma tensão de 1 keV.

A invenção refere-se portanto em primeiro lugar aos cristais de forma paralelepédica retangular ilustrados nas figuras 2 a 9.

Estes cristais não estão aglomerados nem organizados em pequenos pacotes aglutinados, porém estão ao contrário bem dissociados e individualizados uns em relação aos outros.

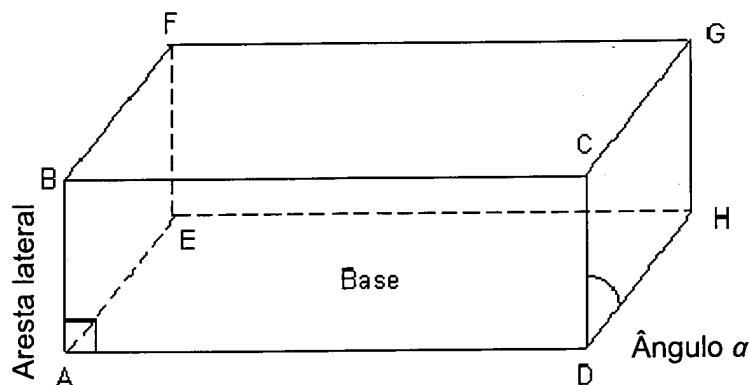
As fotografias são captadas no microscópio com um aumento:

- de 50 vezes (figura 2), de 100 vezes (figura 3), de 200 vezes (figura 4 e 5) para uma observação de um primeiro lote de cristais de acordo com a invenção,

- de 50 vezes (figuras 6 e 10), de 100 vezes (figuras 7 e 8) e de 200 vezes (figura 9) para uma observação de um segundo lote de cristais de acordo com a invenção.

As figuras ilustram bem o fato de que os cristais de maltitol são de forma paralelepédica retangular, no sentido da invenção.

Se considerarmos o esquema a seguir, tomando como base a maior superfície (definida pelos pontos AEHD ou BFGC), constata-se, com efeito, que as faces laterais (ABFE e DCGH) são paralelogramas cujo ângulo α que forma a aresta lateral com o plano de base é variável e em que as outras faces são paralelogramas retangulares.



Neste caso o paralelepípedo retangular é definido por 4 dimensões, o comprimento (aqui AD), a largura (AE) e a altura (AB) assim como o valor do ângulo α .

De acordo com a invenção, o ângulo α varia de 90° a 50° .

São então observadas duas populações de cristais paralelepédicos retangulares,

populações que podem coexistir em todas as proporções no seio de uma mesma composição no seio da invenção:

- cristais de maltitol, caracterizados pelo fato de que as duas menores faces do paralelepípedo retangular (as faces delimitadas por ABFE e DCGH no esquema acima) são paralelogramas cujos lados são sensivelmente iguais.

Neste caso, a forma dos cristais é a de um poliedro do qual quatro das seis faces são retângulos, as duas outras podendo ser losangos (o valor do ângulo α podendo ser superior ou igual a 50° e inferior a 90° , de preferência compreendido entre 60° e 70°) ou quadrados (o ângulo α valendo 90°).

- outros cristais de maltitol, caracterizados pelo fato de que as duas faces menores são paralelogramas cujos lados são iguais dois a dois (o ângulo α valendo 90°).

Neste caso, a forma dos cristais é a de um poliedro do qual quatro faces são retângulos, as duas outras são igualmente paralelogramas retangulares. De acordo com esta eventualidade, o perito na técnica obtém uma forma geométrica designada como a do paralelepípedo retangular.

As figuras 6 a 9 apresentam cristais de maltitol de acordo com a invenção, caracterizados pelo fato de que as duas faces menores do paralelepípedo retangular são paralelogramas dos quais pelo menos um ângulo apresenta uma truncatura.

- Os cristais de maltitol de acordo com a invenção são caracterizados pelo fato de que a proporção do comprimento (dimensão AE no esquema acima) para largura (dimensão AB no esquema acima) do paralelepípedo retangular está compreendida entre 1,8 e 5,3, de preferência compreendida entre 2,3 e 3,7.

Este valor foi determinado pela medida da proporção dos tamanhos de uns trinta cristais individualizados, tais como apresentados na figura 10 (na qual se encontram materializados e avaliados quantitativamente as dimensões de alguns cristais).

Os valores foram obtidos pela determinação da largura e do comprimento das faces retangulares de cada um dos paralelepípedos retangulares observados.

- Os cristais de maltitol de acordo com a invenção são igualmente caracterizados pelo fato de que o comprimento do paralelepípedo retangular (dimensão AD no esquema acima) está compreendido entre 50 e 750 μm , de preferência compreendido entre 97 e 280 μm .

Para permitir a identificação das formas cristalinas, utiliza-se uma técnica de difração dos raios X em reflexão do pó de cristais de maltitol segundo o teste A a seguir.

- O teste A consiste em determinar as intensidades relativas de linhas de difração. Os espectros de difração são obtidos com um difratômetro dos raios X para análise de pó, equipado com uma fonte de cobalto. A análise é efetuada em reflexão com uma porta-amostras giratório. A amostra é compactada manualmente no porta-amostras. A análise é efetuada, continuamente, de 4° a 34° . As intensidades das linhas são medidas e normaliza-

das em relação à linha mais intensa do espectro de difração.

Os cristais de maltitol de acordo com a invenção são então caracterizados pelo fato de que o seu perfil de difração X, determinado de acordo com o teste A, apresenta para a linha a $26,51^\circ$, uma intensidade de 100 % e, para a linha a $16,07^\circ$, uma intensidade igual a 0 %.

Como será exemplificado no exemplo comparativo fornecido a seguir, os cristais de maltitol de acordo com a invenção apresentam um perfil totalmente único em relação às quatro outras formas cristalinas conhecidas do maltitol.

O maltitol de forma bipiramidal e aquele de forma paralelepipedica cúbica fornecem com efeito:

- uma intensidade compreendida entre 0 e 0,15 % para a linha a $16,07^\circ$ e se caracterizam pela intensidade de sua linha a $26,51^\circ$:
- entre 54,46 e 81,76 % para a forma paralelepipedica cúbica,
- entre 60,1 e 73,7 % para a forma bipiramidal.

Quanto ao maltitol de forma prismática e àquele em agulhas, eles fornecem para a linha a $26,51^\circ$ uma intensidade de 100 % porém para a linha a $16,07^\circ$:

- uma intensidade compreendida entre 0,14 e 0,26 % para a forma prismática e
- uma intensidade compreendida entre 0,33 e 0,42 % para a forma em agulhas.

A invenção refere-se ainda a uma composição cristalina de maltitol, caracterizada pelo fato de que ela é constituída em todo ou em parte de cristais de forma paralelepipedica retangular.

Esta composição cristalina de maltitol é especialmente caracterizada pelo fato de que a fração cristalina do maltitol é constituída de pelo menos 50 % em peso de cristais de forma paralelepipedica retangular, de preferência de 70 a 100 % em peso, mais preferencialmente ainda de 95 a 100 % em peso.

Para preparar o xarope de maltitol que permita, após a cristalização, obter as formas cristalinas do maltitol de acordo com a invenção, emprega-se o processo descrito aqui a seguir ou um processo equivalente.

A primeira etapa do processo é por si conhecida. Ela consiste em liquefazer um leite de amido cuja origem botânica pode ser qualquer uma: ele pode ser proveniente do trigo, do milho ou da batata, por exemplo.

A este leite de amido ou de fécula é adicionado ácido no caso de uma liquefação química ou de uma α -amilase no caso de uma liquefação enzimática.

No processo de acordo com a invenção, prefere-se efetuar uma hidrólise controlada do leite de amido de maneira a obter um leite de amido liquefeito com baixa taxa de transformação. Assim, são determinadas as condições de temperatura, de pH, de taxa de enzima e de cálcio, conhecidas do perito na técnica, de maneira tal que elas permitam obter um DE

(Equivalente de Dextrose) inferior a 10, de preferência inferior a 6 e mais particularmente inferior a 4.

De preferência, a etapa de liquefação é conduzida em duas sub-etapas, a primeira consistindo em aquecer, durante alguns minutos e a uma temperatura compreendida entre 105 e 108° C, o leite de amido na presença de uma α -amilase (do tipo TERMAMYL® 120L comercializada pela companhia NOVOZYMES) e de um ativador à base de cálcio, a segunda consistindo em aquecer o leite de amido assim tratado a uma temperatura compreendida entre 95 e 100° C durante uma a duas horas.

Uma vez terminada a etapa de liquefação, nas condições de teor de matérias secas, de pH, de taxa de enzima e de cálcio bem conhecidas do perito na técnica, procede-se à inibição da α -amilase. Esta inibição da α -amilase pode ser feita de preferência por via térmica, realizando-se na saída da liquefação um choque térmico de alguns segundos a uma temperatura superior ou igual a 130° C.

Efetua-se em seguida a etapa de sacarificação. Por ocasião desta etapa, submete-se a princípio o leite de amido liquefeito à ação de uma α -amilase maltogênica, tal como aquela comercializada pela companhia NOVO, sob o nome MALTOGENASE®. Por ocasião desta primeira etapa de sacarificação, a α -amilase maltogênica pode ser adicionada em uma única vez ou em diversas vezes.

Prossegue-se em seguida, depois de ter deixado agir a α -amilase maltogênica, à sacarificação do leite de amido liquefeito por meio de uma α -amilase tal como aquela comercializada pela companhia GENENCOR sob a denominação SPEZYME® BBA 1500.

Por ocasião destas etapas, convém associar às enzimas que tenham uma atividade maltogênica (α -amilase maltogênica e α -amilase) uma enzima que hidrolise especificamente as ligações alfa-1, 6 do amido. Esta adição de uma enzima para eliminação de ramificações permite por um lado acelerar as reações de hidrólise sem acelerar simultaneamente as reações de reversão e, por outro lado reduzir a quantidade de oligossacarídeos altamente ramificados que resistem normalmente à ação das enzimas maltogênicas.

Esta adição de enzima para eliminação de ramificações pode ser feita no momento da adição da α -amilase maltogênica ou no momento da adição da α -amilase.

Esta enzima para eliminação de ramificações é escolhida no grupo constituído pelas pululanases e pelas isoamilases.

A pululanase é, por exemplo, aquela comercializada pela companhia ABM sob denominação PULLUZYME®.

A isoamilase é, por exemplo, aquela comercializada pela companhia HAYASHIBARA.

A etapa de sacarificação pode ser conduzida igualmente totalmente ou parcialmente na presença de α -amilase fúngica.

No final da sacarificação, é possível adicionar um pouco de α -amilase, o que melhora geralmente as etapas subseqüentes de filtração. As quantidades e as condições de ação das diferentes empregadas nas etapas de liquefação e de sacarificação do leite de amido são geralmente aquelas que são recomendadas para a hidrólise do amido e são bem conhecidas do perito na técnica.

Efetua-se a sacarificação até que o hidrolisado de maltose contenha pelo menos 85 % em peso de maltose (segundo / segundo).

O hidrolisado assim sacarificado é em seguida filtrado sobre filtro com pré-camada ou por microfiltração sobre membranas, depois desmineralizado.

O hidrolisado de maltose assim obtido pode então ser facilmente hidrogenado cataliticamente.

A hidrogenação de um tal hidrolisado efetua-se de acordo com as regras da técnica que conduzem, por exemplo, à produção de sorbitol partindo da glicose.

Pode-se utilizar para esta etapa tanto catalisadores à base de rutênio como catalisadores de níquel de RANEY. Prefere-se, no entanto, utilizar catalisadores de níquel de RANEY que são menos onerosos.

Na prática, utiliza-se de 1 a 10 % em peso de catalisador em relação à matéria seca do hidrolisado submetido à hidrogenação. A hidrogenação é efetuada de preferência sobre um hidrolisado cuja matéria seca está compreendida entre 15 e 50 %, na prática de preferência compreendida entre 30 e 45 %, sob uma pressão de hidrogênio compreendida entre 20 e 200 bars. Ela pode ser efetuada de maneira contínua ou descontínua.

Quando se opera de maneira descontínua, a pressão de hidrogênio utilizada está geralmente compreendida entre 30 e 60 bars e a temperatura à qual se desenrola a hidrogenação está compreendida entre 100 e 150° C. Presta-se muita atenção também em manter o pH do meio de hidrogenação pela adição de soda ou de carbonato de sódio por exemplo, mais sem ultrapassar um pH de 9,0. Esta maneira de agir permite evitar o aparecimento de produtos de craqueamento ou de isomerização.

Interrompe-se a reação quando o teor do meio da reação de açúcares redutores tornou-se inferior a 1 %, de preferência ainda inferior a 0,5 % e mais particularmente inferior a 0,1 % (segundo/segundo).

Depois do resfriamento do meio da reação, elimina-se o catalisador por filtração e desmineraliza-se o xarope de maltitol assim obtido sobre resinas catiônicas e aniônicas. Neste estágio, os xaropes contêm pelo menos 80 % de maltitol (segundo/segundo).

Para obter as formas cristalinas do maltitol conforme à invenção, a companhia Requerente descobriu que é preciso conduzir a cristalização do xarope de maltitol em condições especiais.

É sabido na maioria dos casos pelo perito da técnica que a forma final de um cristal

depende largamente das condições de cristalização.

As impurezas modificam igualmente a forma (ou habitus) do cristal, tais como as formas prismáticas e bipiramidais do cristal de maltitol que são obtidas na presença de diferentes concentrações de maltotriitol, como foi descrito acima (de acordo com o ensinamento da patente EP 905.138).

A companhia Requerente descobriu assim, e é isto que constitui uma das características essenciais do processo de acordo com a invenção, que se pode orientar a forma cristalina do maltitol para a forma paralelepípedica retangular realizando-se a cristalização do xarope de maltitol na presença de aldeídos e de compostos dicarbonilados condensados. Estes últimos são obtidos especialmente por um tratamento térmico acentuado, isto é, a mais de 100° C, de soluções glicídicas do tipo sacarose, frutose, açúcares invertidos, xaropes de glicose.

A companhia Requerente descobriu que a quantidade de impurezas devia ser inferior a 5 %, de preferência em um intervalo de 1,5 a 4,5 % e mais preferencialmente em um intervalo de 2,5 a 3,5 %.

Um modo preferencial de realização do processo conforme a invenção consiste no fato de que:

a) prepara-se um primeiro xarope de maltitol de uma matéria seca pelo menos igual a 60 % em peso e que apresenta um teor de maltitol pelo menos igual a 85 % em peso,

b) introduz-se neste xarope de maltitol um açúcar escolhido no grupo constituído pela sacarose, pela frutose, pelos açúcares invertidos, pelos xaropes de glicose, sozinhos ou em mistura

c) aquece-se este primeiro xarope de maltitol de maneira a gerar impurezas constituídas de aldeídos e de compostos dicarbonilados condensados,

c) prepara-se um segundo xarope de maltitol de uma matéria seca pelo menos igual a 65 % em peso e que apresenta um teor de maltitol pelo menos igual a 90 % em peso,

e) incorpora-se este segundo xarope de maltitol ao primeiro xarope de maltitol de maneira a obter um xarope de maltitol de uma matéria seca pelo menos igual a 70 % em peso e que apresenta um teor de maltitol pelo menos igual a 80 % em peso,

f) concentra-se o xarope de maltitol assim obtido a uma matéria seca pelo menos igual a 80 %,

g) cristaliza-se por evaporação e/ou por resfriamento, o xarope de maltitol assim concentrado,

h) recuperam-se os cristais assim obtidos.

A invenção será melhor compreendida durante a leitura dos exemplos que se seguem e que se deseja que sejam ilustrativos e não limitativos.

Exemplo 1

Prepara-se um xarope de maltitol ao qual se introduz frutose de maneira que este apresente a seguinte composição (xarope A), a sua matéria seca sendo, de outro ponto de vista de 60 %:

- 5 - 88 % na base seca de maltitol,
- 4 % na base seca de sorbitol,
- 2 % na base seca de DP $\geq$ 3 hidrogenados,
- 1 % de produto de craqueamento
- 5 % na base seca de frutose.

Aquece-se à pressão atmosférica a 120° C durante 2 horas.

- 10 Obtém-se então um xarope de maltitol (xarope B) que apresenta, uma matéria seca de 75 % :

- 37 % na base seca de maltitol,
- 19 % na base seca de sorbitol,
- 37 % na base seca de DP $\geq$ 3,
- 15 - 7 % de produto de craqueamento contendo essencialmente aldeídos e compostos dicarbonilados condensados provenientes da caramelização.

Prepara-se igualmente um xarope de maltitol (xarope C), que apresenta, para uma matéria seca de 67 % :

- 20 - 93 % na base seca de maltitol,
- 3 % na base seca de sorbitol,
- 2 % na base seca de DP $\geq$ 3,
- 2 % de produto de craqueamento

- 25 A incorporação do xarope C ao xarope B em uma proporção da ordem de 3,7 para 1 conduz à obtenção de um xarope de maltitol (xarope D), que apresenta em referência a sim mesmo, para uma matéria seca de 70 %:

- 81,1 % na base seca de maltitol,
- 6,4 % na base seca de sorbitol,
- 9,4 % na base seca de DP $\geq$ 3,
- 30 - 3,1 % de produto de craqueamento

- 30 Este xarope D é concentrado até 84 % de matéria seca por evacuação da umidade.

Leva-se este xarope concentrado a 70° C, depois se inicia com 0,05 % a seco de cristais de maltitol moídos até 35 μ m.

Resfria-se por aumento do vácuo em um intervalo de 28 a 11 kPa de maneira a regular a temperatura de 70° C a 50° C em 2 horas com reciclagem dos vapores úmidos.

- 35 É efetuada uma segunda cristalização por resfriamento, a fim de aumentar o rendimento de cristalização e de aumentar o tamanho dos cristais, transferindo a totalidade da massa cristalizada obtida na etapa anterior em um reator com envoltório duplo depois se

resfriando de 50 até 45° C em 5 horas.

Obtêm-se então águas-mães que apresentam, para uma matéria seca de 72 %:

- 68 % na base seca de maltitol,
- 12 % na base seca de sorbitol,
- 17 % na base seca de DP $\geq$ 3,
- 3 % de produto de craqueamento

A composição cristalina obtida contém em referência a si mesma 97,6 % na base seca de maltitol, 0,2 % na base seca de sorbitol e 2,2 % na base seca de DP $\geq$ 3.

As formas cristalinas são todas, em sua maioria, do tipo paralelepípedo retangular tais como ilustradas pelas figuras 2 a 5.

Exemplo 2

A cristalização do xarope D do exemplo 1 (84 % de matéria seca) é realizada em um cristalizador por evaporação resfriado por evaporação adiabática.

A umidade é ali condensada continuamente e reincorporada.

O tempo de permanência é de 5 horas, o que permite abaixar a temperatura do xarope D, inicialmente fixa a 70° C, tal como descrita no exemplo 1, a uma temperatura de 50° C.

A massa cozida (massecuite) é em seguida resfriada da temperatura de 50° C até 43° C em 15 em um cristalizador contínuo.

Obtêm-se então águas-mães que apresentam, para uma matéria seca de 72 %, uma composição de :

- 65 % na base seca de maltitol,
- 13 % na base seca de sorbitol,
- 18 % na base seca de DP $\geq$ 3 hidrogenados,
- 4 % de produtos de craqueamento.

A composição cristalina obtida contém em referência a si mesma 98,1 % na base seca de maltitol, 0,1 % na base seca de sorbitol e 2,3 % na base seca de DP $\geq$ 3 hidrogenados.

Estas condições de cristalização permitem obter formas cristalinas que são todas, em sua maioria, do tipo paralelepípedo retangular tais como ilustradas pelas figuras 2 a 5.

Exemplo 3

A cristalização do xarope de maltitol D do exemplo 1 é efetuada por resfriamento em duas etapas.

A primeira etapa é uma fase dita de evaporação. Trata-se de concentrar o xarope a fim de obter uma solução que apresenta um grau de supersaturação compreendido entre 1,05 e 1,07.

A quantidade de água a ser evaporada é determinada pelo cálculo partindo da con-

centração inicial.

Quando a supersaturação desejada for conseguida, a semente é realizada pela introdução de uma quantidade de semente calibrada a 35 μm .

O período de tempo que segue esta semente é composto de várias fases de resfriamento tais como detalhadas na tabela I a seguir.

Tabela I

	Elevação de temperatura	Variação de temperatura	Duração	Velocidade prática	Velocidade Média
ETAPE 1	80 a 64°C	16°C	48 h	2°C / 6 h	0,33°C / h
ETAPE 2	64 a 52°C	12°C	18 h	2°C / 3 h	0,66°C / h
ETAPE 3	52 a 46°C	6°C	3 h	2°C / 1 h	2°C / h
No total:	80 a 46°C	55°C	80 h	0,68°C / h	0,68°C / h

Obtêm-se então águas-mães que apresentam

, para uma matéria seca de 72 % :

- 67 % na base seca de maltitol
- 10 % na base seca de sorbitol,
- 21 % na base seca de DP ≥ 3 hidrogenados,
- 2 % de produtos de craqueamento

As formas cristalinas obtidas são todas, em sua maioria, do tipo paralelepípedo retangular tais como ilustradas pelas figuras 6 a 9, isto é, que apresentam mais particularmente, a respeito das formas obtidas no esquema do exemplo 1 e ilustradas pelas figuras 2 a 5, truncaturas no nível de suas menores faces.

Sem ficar presa a uma teoria qualquer, a companhia Requerente atribui à conduta da cinética de cristalização assim descrita neste exemplo o aparecimento das ditas truncaturas sobre as menores faces das formas paralelepípedicas retangulares de acordo com a invenção assim observadas.

Exemplo 4

A tabela II a seguir apresenta a caracterização por difração X de acordo com o teste A dos cristais de maltitol de acordo com a invenção e de pós de maltitol apresentando diferentes formas cristalinas (correspondentes aos cristais da figura 1).

Tabela II

	Forma paralelepípedica retangular de acordo com a invenção			Forma paralelepípedica de preferência cúbica			Forma bipiramidal			Forma prismática			Forma em agulha		
Intensidade da linha a 16,07° (%)	0	0	0	0	0	0	0,14	0	0,1	0,26	0,21	0,14	0,42	0,42	0,33
Intensidade da linha a 26,51° (%)	100	100	100	54,46	60,87	81,76	67,3	60,1	73,7	100	100	100	100	100	100

As intensidades das linhas a 16,07° e 26,51° permitem identificar e diferenciar as cinco formas cristalinas do maltitol cristalino.

REIVINDICAÇÕES

1. Cristais de maltitol **CARACTERIZADOS** pelo fato de que eles são de forma paralelepípedica retangular e pelo fato de que a proporção das dimensões comprimento para largura está compreendida entre 1,8 e 5,3, de preferência compreendida entre 2,3 e 3,7.
- 5 2. Cristais de maltitol de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADOS** pelo fato de que as duas menores faces do paralelepípedo retangular são paralelogramas cujos lados são iguais.
3. Cristais de maltitol de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADOS** pelo fato de que as duas menores faces do paralelepípedo retangular são paralelogramas cujos
10 lados são iguais dois a dois.
4. Cristais de maltitol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADOS** pelo fato de que as duas menores faces do paralelepípedo retangular são paralelogramas dos quais pelo menos um ângulo apresenta uma truncatura.
5. Cristais de maltitol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4,
15 **CARACTERIZADOS** pelo fato de que a dimensão do comprimento do paralelepípedo retangular está compreendida entre 50 e 750 μm , de preferência compreendida entre 97 e 280 μm .
6. Cristais de maltitol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADOS** pelo fato de que o seu perfil de difração X, determinado de acordo com
20 um teste A, apresenta para a linha a $26,51^\circ$, uma intensidade de 100 % e para a linha a $16,07^\circ$, uma intensidade igual a 0 %.
7. Composição cristalina de maltitol, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fração cristalina do maltitol é constituída de pelo menos 50 % em peso de cristais de forma paralelepípedica retangular de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, de preferência
25 de 70 a 100 % em peso, mais preferencialmente ainda de 95 a 100 % em peso.
8. Processo de preparação de cristais de maltitol das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que se cristaliza em água um xarope de maltitol na presença de impurezas constituídas de aldeídos e de compostos dicarbonilados condensados.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que
30 a quantidade de impurezas é inferior a 5 %, de preferência em um intervalo de 1,5 a 4,5 % e mais preferencialmente em um intervalo de 2,5 a 3,5 %.
10. Processo de acordo com as reivindicações 8 e 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os aldeídos e os compostos dicarbonilados condensados são obtidos por um tratamento térmico acima de 100°C de soluções glucídicas escolhidas no grupo constituído de
35 sacarose, frutose, açúcares invertidos e xaropes de glicose.
11. Processo de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que

a) prepara-se um primeiro xarope de maltitol de uma matéria seca pelo menos igual a 60 % em peso e que apresenta um teor de maltitol pelo menos igual a 85 % em peso,

b) introduz-se neste xarope de maltitol um açúcar escolhido no grupo constituído pela sacarose, pela frutose, pelos açúcares invertidos, pelos xaropes de glicose, sozinhos
5 ou em mistura

c) aquece-se este primeiro xarope de maltitol de maneira a gerar impurezas constituídas de aldeídos e de compostos dicarbonilados condensados,

d) prepara-se um segundo xarope de maltitol de uma matéria seca pelo menos igual a 65 % em peso e que apresenta um teor de maltitol pelo menos igual a 90 % em peso,

10 e) incorpora-se este segundo xarope de maltitol ao primeiro xarope de maltitol de maneira a obter um xarope de maltitol de uma matéria seca pelo menos igual a 70 % em peso e que apresenta um teor de maltitol pelo menos igual a 80 % em peso,

f) concentra-se o xarope de maltitol assim obtido a uma matéria seca pelo menos igual a 80 %,

15 g) cristaliza-se por evaporação e/ou por resfriamento, o xarope de maltitol assim concentrado,

h) recuperam-se os cristais assim obtidos.

FIGURA 1

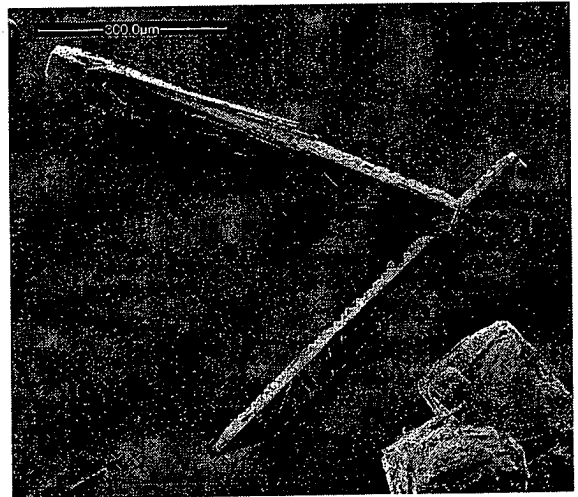
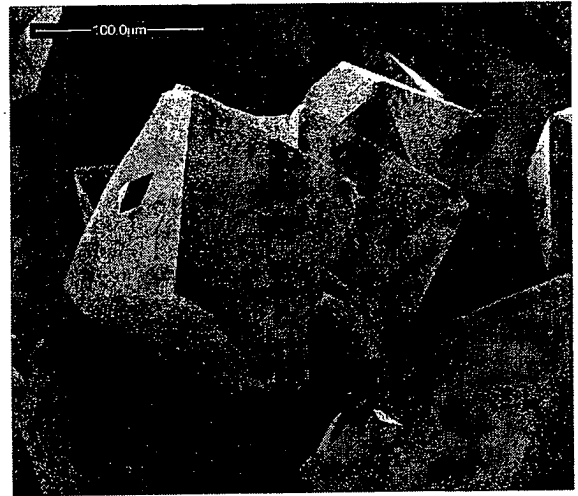
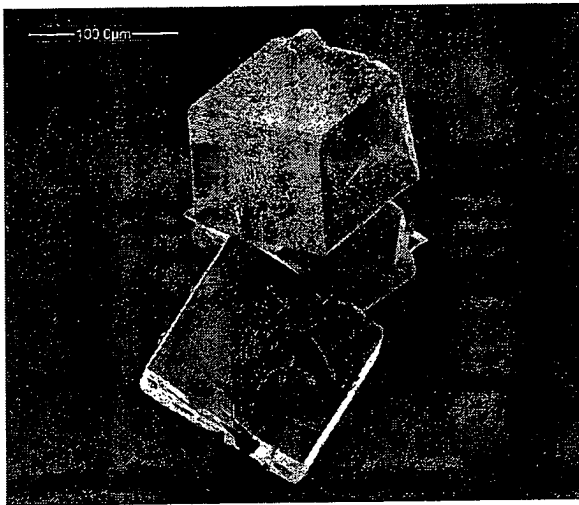


FIGURA 2



FIGURA 3



FIGURA 4



FIGURA 5

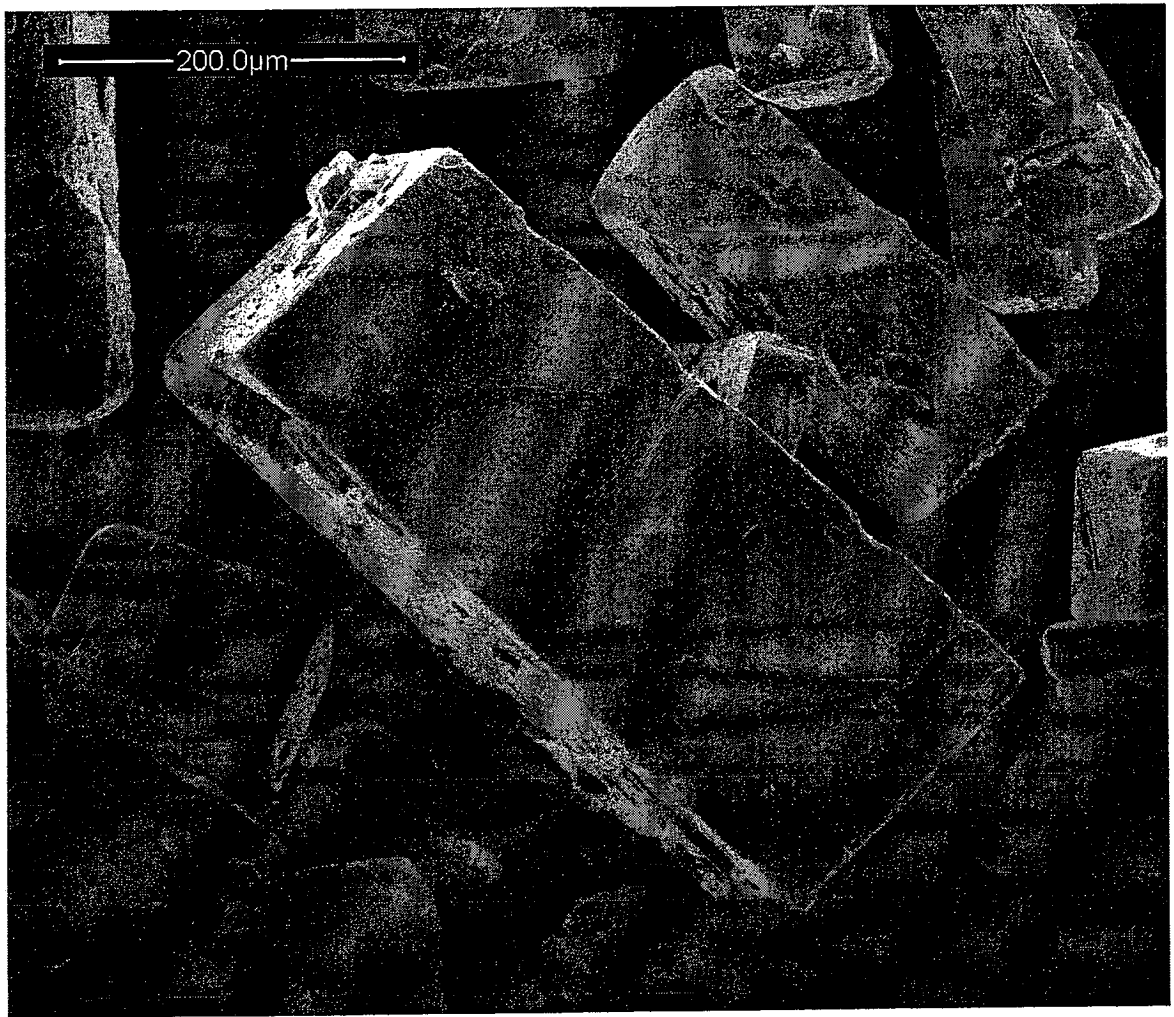


FIGURA 6



FIGURA 7

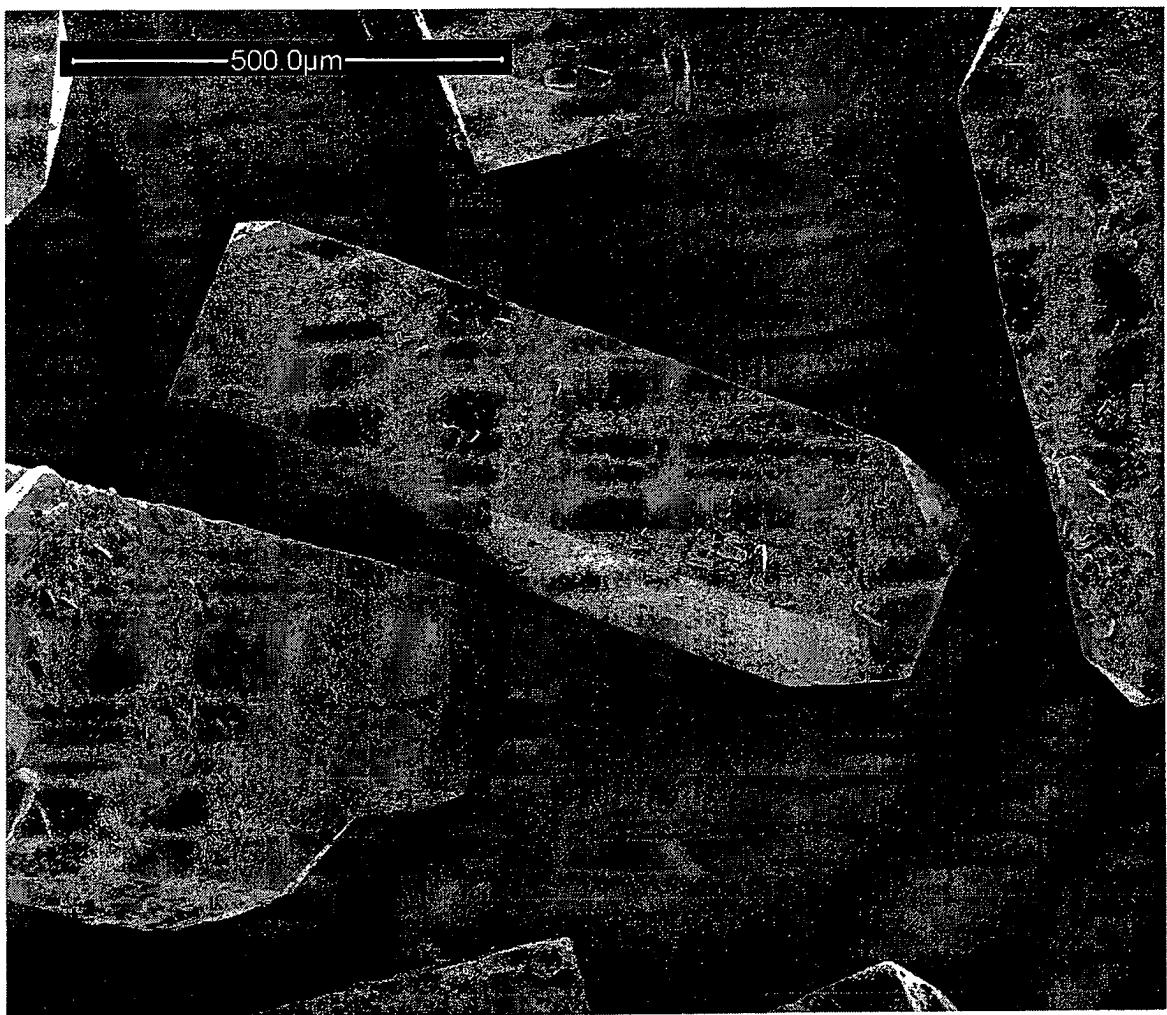


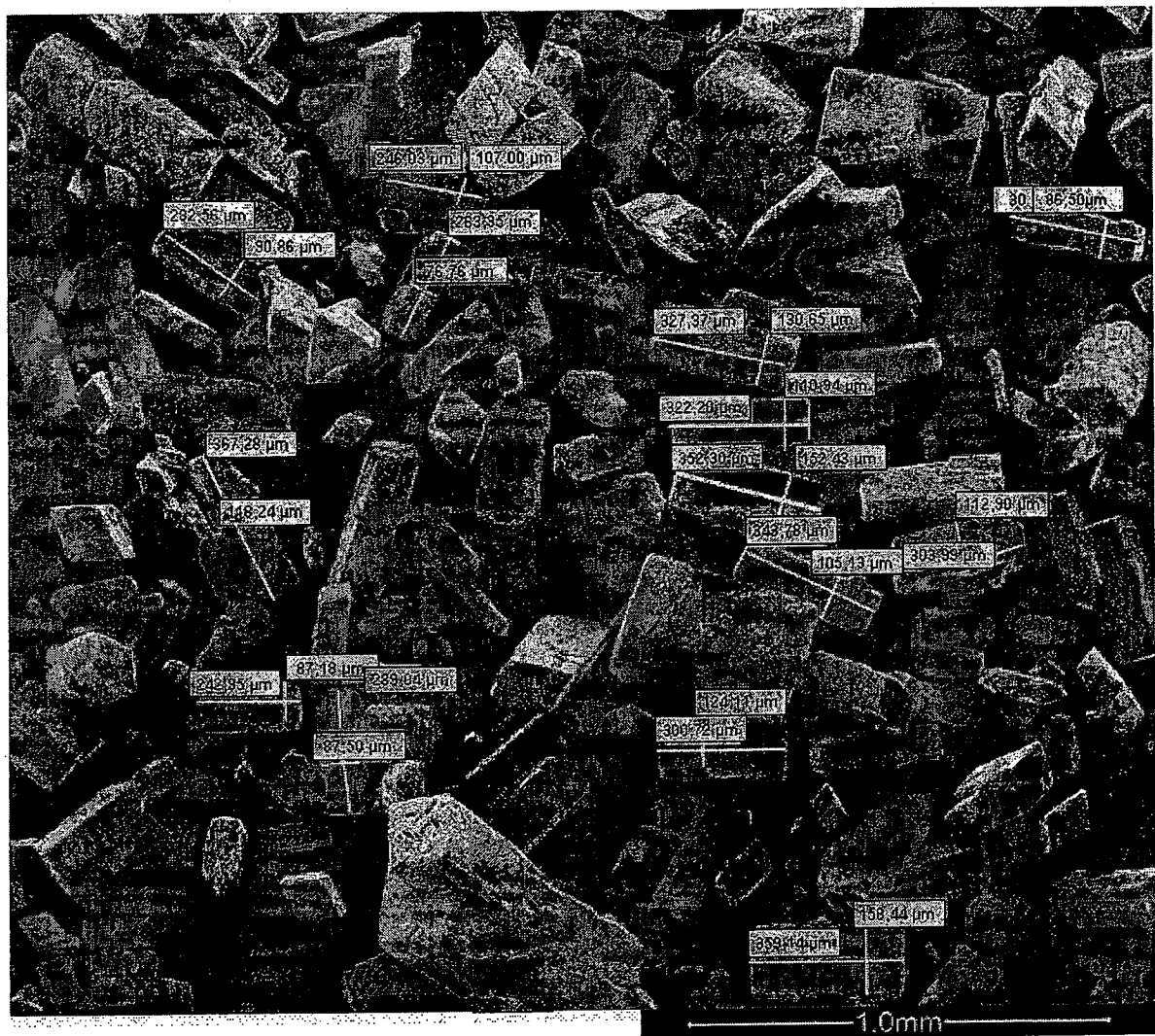
FIGURA 8



FIGURA 9



FIGURA 10



RESUMÃO"PARALALELEPÍPEDO DE MALTITOL RETANGULAR"

5 A invenção tem como objetivo cristais de maltitol caracterizados pelo fato de que eles são de forma paralelepipedica retangular e cuja proporção das dimensões comprimento em relação à largura está compreendida entre 1,8 e 5,3, de preferência igual a $3 \pm 0,7$, assim como o seu processo de obtenção.