

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 512**

51 Int. Cl.:

A23G 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2000 PCT/NL2000/00059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2000 WO00044241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2000 E 00903046 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **01.03.2017 EP 1146795**

54 Título: **Composición a base de almidón reticulado y almidón despolimerizado adecuada como sustituto de gelatina**

30 Prioridad:

29.01.1999 EP 99200262

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

06.07.2017

73 Titular/es:

**COÖPERATIE AVEBE U.A. (100.0%)
PRINS HENDRIKPLEIN 20
9641 GK VEENDAM, NL**

72 Inventor/es:

**WOLTJES, JAKOB, ROELF;
MEIMA, HEINE, ROELF y
BUWALDA, PIETER, LYKLE**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

DESCRIPCIÓN

Composición a base de almidón reticulado y almidón despolimerizado adecuada como sustituto de gelatina

5 La presente invención se refiere a hidrocoloides que se utilizan como agentes gelificantes en la industria alimentaria.

En la industria alimentaria, los hidrocoloides se utilizan, en general, para espesar (gelificar, aglutinar, estabilizar) productos alimentarios de base acuosa. La gelatina es un popular hidrocoloide que, al contrario que otros hidrocoloides que son principalmente de naturaleza polisacáridica, es una proteína. La gelatina se obtiene de despojos de animales sacrificados, tal como pieles y huesos, mediante hidrólisis de colágeno insoluble a gelatina soluble. El colágeno es el principal componente estructural de las fibras de tejido blanco y está presente en todos los tejidos y órganos de animales donde constituye casi el 30% del contenido total de proteínas.

15 La gelatina se utiliza en un gran número de aplicaciones alimentarias, donde es deseada, debido a que tiene una serie de características que son superiores respecto a otros hidrocoloides utilizados en la industria alimentaria. Se utiliza, por ejemplo, como agente espesante o gelificante en productos en forma de gelatinas, tales como productos de confitería y alimentos de tipo "aspic"; como estabilizante y espesante en helados y glaseados, como emulsionante y espesante en aliños, postres y salsas, como espesante en siropes y sopas, como aglutinante o espesante en general y como agente clarificante. Por ejemplo, la gelatina se utiliza en productos gomosos y gelatinosos, tales como gominolas, como agente gelificante para dar al producto final una estructura elástica, pegajosa. En particular, la gelatina es superior respecto a otros agentes espesantes (gelificantes y aglutinantes) por el brillo y elasticidad que proporciona al producto alimentario.

25 La utilización de gelatina (o colágeno hidrolizado) en la industria alimentaria, sin embargo, ha sido criticada recientemente debido a su origen animal. Tradicionalmente, los productos alimentarios que contienen gelatina han sido evitados por consumidores vegetarianos y por consumidores cuya religión les impone evitar productos derivados de animales como la gelatina. Estos consumidores que tradicionalmente evitan la gelatina estaban en general satisfechos comprando productos que contenían agentes aglutinantes menos superiores para ajustarse a sus preferencias vegetarianas y/o religiosas. Más recientemente, sin embargo, los consumidores en general, aunque no limitados por preferencias vegetarianas o religiosas, también están cambiando a una preferencia por un producto alimentario en el que la gelatina sea sustituida por otro agente. Se entiende principalmente que dicho cambio de preferencia del público general se ha iniciado por la reciente aparición de enfermedades priónicas, tal como se ha visto con la enfermedad de las vacas locas, y por la preocupación de que estas enfermedades priónicas puedan infectar a seres humanos cuando se ingieren alimentos proteínicos de origen animal.

35 Las enfermedades priónicas encefalopatía espongiforme bovina (EEB) y tembladera del ganado ovino y bovino, respectivamente, son enfermedades neurodegenerativas mortales causadas por proteínas priónicas y se caracterizan por un largo periodo de incubación. En seres humanos, la enfermedad de Creutzfeldt-Jakob (ECJ), el síndrome de Gerstmann-Sträussler-Scheinker (GSS) e insomnio familiar mortal pertenecen a esta categoría de encefalopatías espongiformes transmisibles (EET). Aunque la tembladera, el prototipo de la familia de las EET, en ovejas y cabras se ha conocido durante más de 200 años y se ha diagnosticado en todo el mundo, es solamente desde 1986 que la EEB ha sido descrita en ganado bovino en el Reino Unido. En enero de 1998, se habían producido 170.259 casos confirmados de EEB en Gran Bretaña y pueden existir un gran número de casos aún no declarados de EEB. La EEB surgió aparentemente debido a que despojos de oveja contaminados con tembladeras mediante comida a base de carne y hueso se había incluido en el alimento del ganado, y material de ganado recién infectado fue reciclado a continuación e ingerido por ganado susceptible. Los homogenados de sesos de vacas con EEB producen un patrón característico de lesiones cerebrales en ratones. Éste es idéntico al patrón provocado por tejido cerebral de individuos que han muerto recientemente debido a la nueva variante de enfermedad de Creutzfeldt-Jakob. Hasta ahora, esta variante ha causado la muerte de 35 jóvenes británicos y uno francés.

50 También existe la preocupación de que la cepa de EEB, que parece ser transmisible a seres humanos, pueda haber infectado a ovejas, donde podría producir una enfermedad difícilmente distinguible de la tembladera. La EEB ovina puede ser una amenaza para la salud humana, aunque la tembladera por sí misma parece no transmitirse a seres humanos. De hecho, el agente de EEB ha sido transmitido experimentalmente a ovejas por vía oral y, por lo tanto, podría tener el potencial para infectar ovejas en condiciones de campo.

Hasta la fecha, la única causa conocida de enfermedad priónica es una forma anormal de la proteína priónica normal llamada proteína priónica aberrante. Dicha proteína priónica aberrante se caracteriza principalmente por su resistencia a la hidrólisis proteolítica, es habitualmente bastante resistente contra el tratamiento con pH alto o bajo y, generalmente, solo pierde su infectividad después de un tratamiento prolongado a alta temperatura.

65 Aunque la mayoría de los gobiernos en la sociedad occidental han tomado estrictas medidas para reducir las preocupaciones públicas relacionadas con la enfermedad de las vacas locas, por ejemplo prohibiendo estrictamente la utilización de productos animales derivados de animales con enfermedad priónica en la industria alimentaria, siguen existiendo preocupaciones públicas relacionadas con la utilización de la gelatina derivada de la proteína, y parece que están creciendo. Por consiguiente, entre el público general se ha instaurado un deseo cada vez mayor

de consumir productos alimentarios no derivados de gelatina que, sin embargo, tengan características superiores similares o comparables a las que tienen los productos alimentarios que tradicionalmente comprenden gelatina. El documento WO 99/57996, que fue publicado después de la fecha de prioridad de la presente patente, pero tiene una fecha de prioridad anterior a la de la presente patente, da a conocer una composición hidrocoloide, particularmente una composición de almidón, que es útil como un agente de viscosidad y/o estabilizador en productos alimentarios, particularmente productos lácteos fermentados, productos que contienen dicha composición hidrocoloide, y el método de preparación dichos productos. También da a conocer la sustitución de, como mínimo, una parte de la gelatina, goma, y/o sólidos de leche desnatada en productos alimenticios con dicha composición sin perder las propiedades organolépticas y estructurales del producto.

Es un objetivo de la presente invención dar a conocer un hidrocoloide no proteico que tenga características adecuadas para servir como sustituto de gelatina en productos alimentarios de naturaleza variada o que pueda utilizarse para preparar nuevos tipos de productos alimentarios.

La presente invención da a conocer la utilización de una composición de almidón, que comprende una primera fracción que comprende almidón reticulado y, como mínimo, una segunda fracción que comprende almidón despolimerizado obtenido mediante oxidación como agente gelificante. Dicha composición es adecuada, por ejemplo, para servir como sustituto de la gelatina en productos alimentarios de naturaleza variada y es, preferentemente, adecuada para su utilización en productos alimentarios tales como productos de confitería. Los almidones adecuados para su utilización en una composición según la presente invención se seleccionan, por ejemplo, entre almidones de maíz, trigo, cebada, arroz, tritical, arroz, mijo, tapioca, arrurruz, banana, patata, boniato o entre almidones ricos en amilosa como amilomaíz, almidón de guisante de grano rugoso, almidón de frijol mungo o de almidones ricos en amilopectina como almidón de maíz céreo, cebada cérea, trigo céreo, arroz céreo, patata que produce amilopectina, tapioca que produce amilopectina, boniato que produce amilopectina o banana que produce amilopectina. Los almidones de amilopectina pueden obtenerse de plantas que producen selectivamente amilopectina tales como cereales céreos o mutantes y/o variedades vegetales modificadas genéticamente de patata sin amilosa tales como patatas modificadas para producir selectivamente amilopectina. El almidón reticulado, en general, es almidón modificado en el que se han formado reticulaciones entre macromoléculas de almidón por medio de reactivos químicos bifuncionales o polifuncionales, y da como resultado la formación de grandes complejos de moléculas de almidón con alto peso molecular. Las reticulaciones pueden formarse, por ejemplo, entre moléculas de amilosa o entre moléculas de amilopectina, o entre moléculas de amilosa y amilopectina en el almidón. Aunque no es preferente desde el punto de vista de la facilidad de producción, una primera fracción según la presente invención también puede estar, por supuesto, parcialmente despolimerizada, o estar modificada de cualquier otra manera, y una segunda fracción según la presente invención también puede estar parcialmente reticulada, o estar modificada de cualquier otra manera, si se desea.

La reticulación del almidón es, en sí mismo, un método conocido en la técnica y son conocidos diversos agentes. Son ejemplos: epíclorhidrina, trimetafosfato sódico, oxícloruro de fósforo (POCl_3), anhídrido adípico, u otros reactivos con dos o más grupos halógeno, halohidrina o epóxido o combinaciones que pueden utilizarse todos como agentes reticulantes. Son preferentes fosfatos de dialmidón y adipatos de dialmidón. Un almidón reticulado o reticulación puede estar por ejemplo reticulado con 0,003 a 0,024% de anhídrido adípico, preferentemente 0,01 a 0,03%. Antes del reticulado con anhídrido adípico, el almidón puede tratarse con peróxido de hidrógeno y/o ácido peracético. Preferentemente con una cantidad que corresponde a de 0,001% a 0,045% de oxígeno activo, de la forma más preferente de 0,005 a 0,045%. Un fosfato de dialmidón puede, por ejemplo, entrecruzarse con trimetafosfato sódico hasta un grado en el que el fosfato residual no es superior al 0,14% para un almidón de maíz o al 0,04% para otros almidones. Preferentemente, el almidón está reticulado con 0,01% a 0,25%, de la forma más preferente con 0,025 a 0,15% de trimetafosfato sódico, en condiciones conocidas para el experto en la materia. Por supuesto, siempre es posible que el experto en la materia encuentre condiciones en las que los reactivos reaccionan con un rendimiento muy bajo, fuera de las condiciones preferentes que dan como resultado un almidón con las propiedades deseadas. Un fosfato de dialmidón también puede estar reticulado con oxícloruro de fósforo hasta un grado tal que el fosfato residual no sea superior al 0,14% para un almidón de maíz o al 0,14% para otros almidones. Preferentemente, el almidón está reticulado con 0,00010% a 0,01% de oxícloruro de fósforo, en condiciones conocidas por el experto en la materia. Por supuesto, siempre es posible que el experto en la materia encuentre condiciones en las que los reactivos reaccionen con un rendimiento muy bajo, fuera de las condiciones preferentes que dan como resultado un almidón con las propiedades deseadas.

El almidón despolimerizado se obtiene, en general, mediante una reducción del grado de polimerización de las cadenas de almidón mediante acción física, química o enzimática, y da como resultado, en general, una reducción del tamaño (peso molecular) de las moléculas de almidón. La despolimerización mediante hidrólisis ácida de almidón puede conseguirse de muchas maneras conocidas por el experto en la materia. Son preferentes la hidrólisis enzimática, hidrólisis catalizada por ácidos utilizando un ácido orgánico o mineral y tostado en seco de almidones en condiciones ácidas (dextrinación). En una realización de la presente invención, el almidón es hidrolizado en un proceso en suspensión utilizando ácido clorhídrico o sulfúrico. Durante la hidrólisis con ácido, el peso molecular del almidón mediante escisión hidrolítica de la función acetal del almidón. Según la presente invención, la despolimerización se lleva a cabo mediante oxidación de almidón, que también puede conseguirse mediante un gran número de maneras. Son agentes de oxidación conocidos hipoclorito sódico, hipoclorito cálcico, permanganato

sódico y potásico y peróxido de hidrógeno. Es preferente la oxidación con hipoclorito de almidón que sigue siendo una de las reacciones más útiles para la derivatización de almidones. Los almidones oxidados son aplicables en una amplia gama de aplicaciones, tales como la fabricación de papel, adhesivos, la industria textil y alimentos. El hipoclorito es un agente de oxidación relativamente barato. Durante la oxidación con hipoclorito pueden tener lugar diferentes reacciones de oxidación, de las cuales la hidrólisis de los enlaces glucosídicos es la más importante. Junto con una disminución del peso molecular de la molécula de almidón, también se introducen grupos funcionales tales como grupos carbonilo y carboxilo. La inestabilidad de los enlaces glucosídicos está influida por la presencia de grupos carbonilo o carboxilo. El curso de una reacción de oxidación está controlado principalmente por la cantidad de hipoclorito, el pH, la temperatura y la presencia de un catalizador. Una visión general de los parámetros de reacción más importantes se describe en el artículo de J. Potze y P. Hiemstra en Starch [Almidón]; volumen 15, página 217-225 (1963). La disminución del peso molecular y la cantidad de grupos funcionales son directamente proporcionales a la cantidad de hipocloruro. La velocidad de oxidación es muy sensible al pH durante la oxidación. Las velocidades de reacción más altas se obtienen a pH neutro (pH de aproximadamente 7), la velocidad de reacción disminuye al aumentar el pH. El contenido de carbonilo de almidones oxidados también está controlado por el pH. A pH neutro se obtiene el contenido de carbonilo más alto. Debido a esta gran cantidad de grupos carbonilo, también se observa una gran cantidad de hidrólisis de los enlaces glucosídicos a pH neutro, que da como resultado una disminución de la viscosidad del derivado de almidón oxidado resultante. El aumento del pH de oxidación da como resultado una disminución constante tanto del contenido de carbonilo como de la hidrólisis de los enlaces glucosídicos. Desafortunadamente, una gran cantidad de grupos carbonilo conduce a inestabilidad de la viscosidad del almidón oxidado.

La introducción de grupos carboxilo da origen a un aumento de la estabilidad de la viscosidad del almidón oxidado. También en este caso, la cantidad de grupos carboxilo está controlada por el pH, con un máximo a pH 9. Las oxidaciones de hipoclorito se realizan principalmente en procesos en suspensión. La degradación de almidón puede monitorizarse midiendo la viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca de productos granulares despolimerizados está entre 0,2 y 2,5 dl/g, preferentemente entre 0,3 y 1,5, de la forma más preferente entre 0,4 y 1,2.

Sorprendentemente, al combinar dichas fracciones, que tienen cada una distintas características, se obtiene una composición de almidón gelificante que demuestra características comparables a características de gelatina, o que incluso mejoran las de la gelatina, de la forma más notable aquellas relacionadas con el brillo y la elasticidad del producto alimentario cuando dicha composición se utiliza como agente gelificante. La combinación de dichas dos fracciones según la presente invención otorga dichas características deseadas a la composición de almidón, haciéndola adecuada para utilizar la composición según la da a conocer la presente invención en la industria alimentaria para sustituir parcial o incluso totalmente la gelatina y para preparar nuevos tipos de productos alimentarios. Dicha composición que comprende dichas dos fracciones puede obtenerse, por ejemplo, mezclando fracciones de almidón diferentes, una fracción reticulada y una fracción despolimerizada, en la proporción deseada para obtener una composición de almidón según da a conocer la presente invención, sin embargo, también es posible obtener dichas composición mediante reticulación parcial y despolimerización parcial de un almidón. Sin embargo, una mezcla de, como mínimo, dos fracciones es preferible con vistas a obtener una composición de almidón según la presente invención que está ajustada, por ejemplo, al nivel de elasticidad y/o brillo requeridos del producto alimentario.

Gracias a las diversas fracciones, dicha composición de almidón demuestra características que están cerca de las de la gelatina o incluso mejoran las mismas. Las proporciones a las cuales se utilizarán las fracciones se determinan fácilmente mezclando y ensayando las propiedades deseadas en las composiciones obtenidas de este modo. Las proporciones adecuadas de la primera fracción con respecto a la segunda fracción (% en peso:% en peso) varían por ejemplo de 5:95 a 95:5, preferentemente de 10:90 a 90:10, más preferentemente de 25:75 a 75:25. Por ejemplo, productos alimentarios blandos, tales como productos de confitería azucarados blandos en los que la gelatina se utiliza tradicionalmente más, desean la mayor elasticidad, y ajustando la proporción de las dos fracciones en la composición de almidón tal como se da a conocer por la presente invención, pueden obtenerse el brillo y/o elasticidad deseadas. Además, en productos de confitería duros, donde tradicionalmente se utiliza colágeno hidrolizado en mezclas para sustituir a gomas, tales como goma arábiga, el brillo y/o la elasticidad se obtienen ahora utilizando una composición de almidón según la presente invención. En general, cuando se requiere más elasticidad, se aumenta la fracción reticulada, y cuando se desea más gelificación y/o brillo, se aumenta la fracción despolimerizada.

En una realización preferente, la presente invención da a conocer una composición de almidón que comprende una primera fracción que comprende almidón reticulado y, como mínimo, una segunda fracción que comprende almidón despolimerizado obtenido mediante oxidación, en la que dicha primera fracción se reticula utilizando trimetafosfato sódico, oxitricloruro de fósforo o anhídrido adípico, utilizando, por ejemplo, un método conocido en la técnica. Estos agentes reticulantes son los más adecuados para su utilización en la industria alimentaria.

Son preferentes acetatos de almidón reticulado que tienen un contenido de acetilo que corresponde a un DS o grado de sustitución de 0,001 a 0,2, preferentemente de 0,03 a 0,092, de la forma más preferente de 0,05 a 0,092. El término DS utilizado en el presente documento indica el número promedio de sitios por unidad de anhidroglucosa de la molécula de almidón en los que hay grupos sustituyentes.

Son aún más preferentes almidones hidroxipropilados reticulados que tienen un contenido de hidroxipropilo que corresponde a un DS de 0,001 a 0,3, preferentemente de 0,03 a 0,21, de la forma más preferente de 0,06 a 0,21. En una realización preferente adicional, la presente invención da a conocer una composición de almidón según la presente invención, en la que dicha primera fracción también está estabilizada. La estabilización se realiza, en general, mediante métodos conocidos en la técnica, tales como mediante el tratamiento con anhídrido acético o acetato de vinilo, o agentes comparables, pero con el propósito de sustitución de la gelatina, una realización preferente es una composición según la presente invención en la que dicha primera fracción está estabilizada mediante hidroxialquilación, por ejemplo mediante hidroxipropilación. La estabilización mediante hidroxialquilación de almidón se obtiene, por ejemplo, con reactivos que contienen una halohidrina, o un grupo epóxido como sitio reactivo. La adición de grupos hidroxipropilo se realiza, generalmente, en suspensiones acuosas de almidón utilizando óxido de propileno, en condiciones alcalinas. Agentes de reticulación y/o estabilización se hacen reaccionar con almidón en condiciones alcalinas. Los materiales alcalinos adecuados son: hidróxido sódico; hidróxido potásico, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio, carbonato sódico y fosfato trisódico. Son preferentes los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos, los más preferentes son hidróxido sódico y carbonato sódico. Algunas veces, se añaden sales para prevenir el hinchado en condiciones de reacción alcalinas. Son preferentes cloruro sódico y sulfato sódico.

En una realización adicional, la presente invención da a conocer la utilización de una composición de almidón que comprende una primera fracción que comprende almidón reticulado y, como mínimo, una segunda fracción que comprende almidón despolimerizado como agente gelificante obtenido mediante oxidación. Con el propósito de sustitución de la gelatina, una realización preferente según la presente invención comprende una segunda fracción obtenida mediante oxidación de almidón, tal como mediante tratamiento con hipoclorito sódico o peróxido de hidrógeno.

En una realización preferente adicional, la presente invención da a conocer la utilización de una composición de almidón según la presente invención, en la que dicha segunda fracción también está estabilizada. La estabilización se realiza, en general, mediante métodos conocidos en la técnica, tales como mediante hidroxialquilación o mediante acetilación con anhídrido acético, acetato de vinilo o agentes comparables. Con el propósito de la sustitución de la gelatina, una realización preferente es una composición según la presente invención en la que dicha segunda fracción se estabiliza mediante acetilación. La estabilización mediante acetilación se realiza utilizando anhídrido acético o acetato de vinilo. Otros reactivos de estabilización son, por ejemplo, anhídrido succínico, anhídrido 1-octenilsuccínico, tripolifosfato sódico, ortofosfato potásico, ortofosfato sódico o ácido ortofosfórico. En otra realización más, dicha segunda fracción también está reticulada, por ejemplo mediante un método adecuado tal como se ha enumerado anteriormente, para proporcionar aún más elasticidad (masticabilidad).

La presente invención también da a conocer la utilización de una composición de almidón según la presente invención en la preparación de un producto alimentario, que preferentemente sustituye parcial o totalmente a la gelatina en dicho producto alimentario. Utilizando una composición según la presente invención, es posible sustituir la gelatina en más del 50%, hasta el 80% o incluso el 100%, dependiendo de los requisitos del cliente. Por lo tanto, ahora es posible reducir el contenido de gelatina y seleccionar y utilizar cantidades mínimas de aquellos lotes de gelatina que están absolutamente libres de proteínas priónicas, o sustituir totalmente los espesantes derivados de animales, tales como colágeno hidrolizado o gelatina, que pueden derivarse de despojos de sacrificios que comprenden una proteína priónica aberrante. En una realización preferente, dicho producto alimentario comprende productos de confitería, por ejemplo productos de confitería azucarados tales como productos de confitería azucarados duros o blandos, pastillas para chupar o grageas, o productos de confitería para diabéticos en los que el azúcar es sustituido por edulcorantes artificiales.

La presente invención da a conocer, además, un método para preparar un producto alimentario espesado (espesar en el presente documento también llamado gelificar, estabilizar o aglutinar) que comprende mezclar una composición de almidón según la presente invención con un líquido de base acuosa. Dicho líquido de base acuosa puede ser, por ejemplo, agua, leche u otro producto lácteo, un caldo o consomé, una solución de azúcar, una bebida u otro componente alimentario líquido de base acuosa conocido en la técnica. Por supuesto, dicho método posibilita la utilización adicional de otros ingredientes, muchos de los cuales se conocen en la técnica. Tradicionalmente, la gelatina era una primera elección para espesar dichos líquidos, sin embargo, debido a la preferencia del consumidor, se desea un método para preparar productos alimentarios sin gelatina.

Además, la presente invención da a conocer un producto alimentario que comprende una composición de almidón que comprende una primera fracción que comprende almidón reticulado y, como mínimo, una segunda fracción que comprende almidón despolimerizado obtenido mediante oxidación. Dicho producto alimentario puede caracterizarse, por ejemplo, por un brillo y/o elasticidad que, en general, está a la altura de las expectativas del consumidor con respecto a productos alimentarios que comprenden gelatina. En una realización preferente, la presente invención comprende productos de confitería, tal como se ejemplifica adicionalmente en la descripción detallada en el presente documento.

Descripción detallada

Visión general de la producción de productos de confitería

5 Los productos a base de azúcar, o productos de confitería azucarados, pueden dividirse en los siguientes grupos.

1. Productos de confitería azucarados duros (caramelos con sabor a frutas, caramelos de menta, dulces de azúcar de cebada y bombones)

10 2. Productos de confitería azucarados blandos (gomas, pastillas, gelatinas, chicles, gelées, regaliz)

3. Pastillas (productos de confitería laminados/prensados)

15 4. Grageas (productos de confitería recubiertos).

En productos de confitería azucarados con almidón, las gommas y proteínas naturales se utilizan tradicionalmente como agentes aglutinantes y/o gelificantes. Hay dos tipos principales de azúcar blanda: productos de gominola tales como gominolas de frutas, gominolas de regaliz, pastillas, etc., y productos elásticos como gominolas, gelatinas, etc. Un agente aglutinante y/o gelificante, a su vez, tiene propiedades específicas, lo que influye en las propiedades del producto final. Para aplicaciones de productos de confitería azucarados blandos, la gelatina se utiliza tradicionalmente como agente gelificante, dado que otorga una elasticidad deseada al producto final. En los productos de confitería azucarados blandos, habitualmente se utilizan almidones desleídos por ebullición para sustituir a la gelatina en parte, sin embargo, la sustitución de gelatina por almidones desleídos por ebullición deja al cliente con productos que tienen una mala aceptación, dado que tienen poca elasticidad.

25 La aplicación de gelatina y mezclas de gelatina y almidones desleídos por ebullición en productos de confitería blandos es un proceso bien conocido. Por ejemplo en el documento "Sugar Confectionery Manufacture" [Fabricación de productos de confitería azucarados] editado por E. B. Jackson, Blackie and Son, Londres 1990 se proporciona una visión general de diferente equipo para el proceso y recetas de productos. Gommas, pastillas y gelatinas pueden procesarse utilizando diversas técnicas, cocción discontinua, cocción directa (sistema de cocción a chorro), cocción indirecta o cocción por extrusión. El proceso discontinuo avanza a través de cocción atmosférica en recipientes abiertos. La coloración, aromatización y moldeo y secado en moldes de almidón siguen a la cocción. La cocción directa comprende dos partes: cocción y una parte de enfriamiento al vacío. La masa de confitería es bombeada al sistema de cocción (a chorro) continuo donde se calienta con vapor. La presión del vapor determina la temperatura de cocción. La suspensión es bombeada al refrigerador al vacío, donde se enfría y todo el aire se retira. Cuando se alcanza la concentración requerida, pueden añadirse los colorantes y el aromatizante. A continuación puede formarse la suspensión.

40 La presente invención se refiere, entre otras cosas, a la sustitución parcial o completa de gelatina en productos de confitería. Esto puede conseguirse, por ejemplo, utilizando una composición de almidón que comprende una combinación de un almidón desleído por ebullición ("thin boiling") y almidón reticulado y estabilizado. En una realización de la presente invención, el almidón desleído por ebullición se prepara mediante oxidación o degradación ácida de almidón. El almidón puede oxidarse mediante hipoclorito sódico o mediante peróxido de hidrógeno. La degradación ácida puede realizarse con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico en proceso en suspensión.

45 Como alternativa, la degradación ácida puede conseguirse mediante un proceso de dextrinación utilizando cloruro de hidrógeno o ácido sulfúrico aplicando calor. La reticulación puede realizarse con trimetafosfato sódico, oxi-tricloruro de fósforo o anhídrido adípico utilizando procedimientos conocidos por el experto en la materia. La estabilización puede realizarse con óxido de propileno, anhídrido acético o acetato de vinilo. Un almidón desleído por ebullición, por ejemplo, se estabiliza y se oxida o se estabiliza y se somete a degradación ácida.

Procedimientos analíticos

Evaluación sensorial

55 El producto de confitería fue probado por un panel entrenado para evaluar una serie de características sensoriales. Los productos fueron evaluados en una escala sensorial de 1 a 5, y una escala de aceptación general de 1 a 10.

Ensayo de la presencia de derivados de almidón reticulado en los productos finales

60 Para determinar el almidón reticulado en los productos de confitería se realizó un ensayo de sedimentación. Por lo tanto, se disolvieron 20 gramos de gominolas en un tampón de dihidrogenofosfato potásico/hidróxido sódico a pH a 90°C para dar una solución de aproximadamente el 20%. La solución se enfrió a temperatura ambiente y la cantidad de sustancia seca se midió con un refractómetro. A continuación, esta solución se diluyó a una solución al 5% con agua desmineralizada. Se dejaron reposar 100 ml de solución durante 24 horas en una probeta graduada.

Seguidamente se estimó la cantidad de sedimentación. El almidón reticulado también podía identificarse en un microscopio.

Viscosidad intrínseca (VI)

5 La viscosidad intrínseca se determina de manera conocida con un viscosímetro Ubbelohde con hidróxido sódico 1 M como disolvente y se expresa en g/dl.

Ejemplo 1

10 Preparación de almidón hidroxipropilado reticulado

15 Se prepara una suspensión de almidón al 39%. A esta suspensión se le añaden sulfato sódico (100 g/kg) e hidróxido sódico (7,5 g/kg de almidón) en forma de solución al 4,4%. La temperatura se elevó a 35°C y se añade POCl₃ (de 15 a 200 µl/kg dependiendo del grado de reticulación). A continuación se introduce óxido de propileno (DS_{max} = 0,225) y se dejó continuar a la reacción 20-24 horas. La suspensión se neutralizó con ácido sulfúrico a pH 5-6 y se lavó y se secó utilizando medios convencionales conocidos en la técnica. El almidón utilizado es almidón de patata y almidón de tapioca.

20 Ejemplo 2

Preparación de almidón acetilado reticulado

25 Se prepara una suspensión de almidón al 39% de 1 kg de almidón de patata. A esta suspensión se le añaden 25 g de cloruro sódico e hidróxido sódico (7,5 g/kg de almidón) en forma de una solución al 4,4%. La temperatura se elevó a 35°C y se añade trimetafosfato sódico (400 ó 600 mg dependiendo del grado de reticulación). La reacción se deja continuar durante 6 horas. La suspensión se neutralizó con ácido sulfúrico a pH 8,5 y se añaden 61 g de ácido acético gota a gota. Después del declive de la reacción, la suspensión se neutraliza con ácido sulfúrico a pH 5-6 y se lava y se seca utilizando medios convencionales conocidos en la técnica.

30 Ejemplo 3

Preparación de almidón acetilado adopilado

35 El adipato/acetato de almidón de patata de amilopectina se preparó utilizando una mezcla 1:20. Se suspendieron 810 gramos de almidón seco en agua a una suspensión al 39%. El pH se ajustó a 8,5 con una solución al 4,4% (p/p) de hidróxido sódico y se añadieron 1,3 ml de solución al 30% de H₂O₂. A continuación, se añadieron gota a gota 6 g de reactivo de anhídrido adípico 1:20 manteniendo el pH a 8,5 con una solución de hidróxido sódico al 4,4% (p/p). Seguidamente, se añadieron gota a gota 41 gramos de anhídrido acético a un pH de 8,5. La reacción del anhídrido acético se realizó en aproximadamente 1,5 horas. Después de la dosificación del anhídrido acético, la suspensión se agitó durante 10 minutos a pH 8,5. A continuación, la suspensión se neutralizó con ácido sulfúrico a pH 5,5 y el producto final se deshidrató, se lavó y se secó utilizando métodos conocidos en la técnica.

45 Ejemplo 4

Preparación de almidón sometido a degradación ácida

50 Se prepara una suspensión al 39% de almidón de 1 kg de almidón de patata y agua. A esta suspensión se le añaden 80 ml de ácido sulfúrico 10 N. La temperatura se elevó a 45°C. Se deja continuar a la reacción 17 horas. La suspensión se neutraliza con hidróxido sódico a pH 5-6 y se lava y se seca utilizando medios convencionales conocidos en la técnica.

Ejemplo 5

55 Preparación de almidón oxidado

60 Se oxidó almidón en suspensión acuosa con hipoclorito sódico utilizando hidróxido sódico como catalizador. De este modo, 810 gramos de almidón seco se suspendieron en agua a una suspensión al 39%. La temperatura de la suspensión se ajustó a 35°C. Se añadió hipoclorito sódico, cantidades correspondientes a 10 gramos de cloro activo y al mismo tiempo se añadió hidróxido sódico, en forma de una solución al 4,4% (p/p), ajustando el pH a un valor de 11. Durante la reacción, el pH se mantiene a 11. Cuando ya no había cloro activo detectable, la suspensión se blanqueó con 5 ml de hipoclorito sódico y después de 1 minuto el exceso de cloro se eliminó utilizando hidrogenosulfito sódico.

65 Seguidamente, la suspensión se neutralizó con ácido sulfúrico a pH 5,5 y el producto final se deshidrató, se lavó y se secó utilizando métodos conocidos en la técnica.

Ejemplo 6

Preparación de almidón acetilado oxidado

5 Se oxidó almidón de patata en suspensión acuosa con hipoclorito sódico utilizando hidróxido sódico como catalizador. De este modo, se suspendieron 810 gramos de almidón seco en agua a una suspensión al 39%. La temperatura de la suspensión se ajustó a 35°C. Se añadió hipoclorito sódico, cantidades correspondientes a 10 gramos de cloro activo y al mismo tiempo se añadió hidróxido sódico, en forma de una solución al 4,4% (p/p),
 10 ajustando el pH a un valor de 11. Durante la reacción, el pH se mantiene a 11. Cuando ya no había cloro activo detectable, la suspensión se blanqueó con 5 ml de hipoclorito sódico y después de 1 minuto el exceso de cloro se eliminó utilizando hidrogenosulfito sódico. Seguidamente, la suspensión se neutralizó con ácido sulfúrico a pH 8,5. La temperatura se ajustó a 25°C y la suspensión se acetiló utilizando 36 g de anhídrido acético a un valor de pH constante de 8,5. La reacción del anhídrido acético se realizó en aproximadamente 1,5 horas. Después de la dosificación del anhídrido acético, la suspensión se agitó durante 10 minutos a pH 8,5. A continuación, la suspensión se neutralizó con ácido sulfúrico a pH 5,5 y el producto final se deshidrató, se lavó y se secó utilizando métodos conocidos en la técnica.

20 Según los ejemplos 1-6, se prepararon los siguientes almidones.

Tabla 1

producto	almidón	modificación	cantidad de reticulante
1	patata	oxidación	
2	tapioca	hidroxipropilación/reticulación	85 µl/kg
3	patata	hidroxipropilación/reticulación	15 µl/kg
4	patata	hidroxipropilación/reticulación	40 µl/kg
5	patata	acetilación/reticulación	100 µl/kg
6	patata	acetilación/reticulación	400 mg/kg
7	patata	acetilación/reticulación	600 mg/kg
8	patata de amilopectina	adipilación/acetilación	6 g/kg
9	patata	degradación ácida	
10	patata	oxidación/ acetilación	

Ejemplo 7

Preparación de gominolas utilizando un proceso continuo

30 Se prepara una suspensión de almidón utilizando una proporción de almidón:agua de 1:1,5. En un sistema de cocción discontinua (recipiente abierto) se introduce agua caliente. Se añade jarabe de glucosa (DE 42; Dormamix 42/82, Pfeiffer & Langen) y comienza la agitación. El sistema de cocción se calienta y se añade azúcar mientras se agita. El calentamiento continuó hasta que la mezcla comienza a hervir. En este momento, se añade lentamente la suspensión de almidón, mientras se agita. La ebullición se mantiene hasta que se alcanza el sólido seco deseado (74-76%). La mezcla se enfría a 80°C y se añaden colorante, aromatizante y ácido cítrico. La solución cocida se moldea en formas en polvo de moldeo. El producto resultante se seca durante 24 horas a 50°C.

35 Ejemplo 8

Preparación de gominolas utilizando cocción directa

40 Se prepara una premezcla de una receta que contiene almidón/jarabe de glucosa (DE42; Dormamix 42/82, Pfeiffer & Langen), almidones y agua. Esta premezcla se cuece a 130°C en un sistema de cocción continua de Vomatec. La solución cocida se enfría aplicando vacío. Se añade colorante, aromatizante y ácido cítrico a la solución enfriada. Esta solución se moldea en formas en polvo de moldeo. Los productos moldeados se secan y posteriormente se evalúan.

45 Según el ejemplo 8, las siguientes mezclas se prepararon y se les dio forma en el molde.

Tabla 2

Nº de exp. Comp. de almidón	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	9	9	9	9	9	9	9		8		12	
2	3											
3		3						3				3
4			3									

ES 2 383 512 T5

Nº de exp. Comp. de almidón	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
5				3								
6					3							
7						3						
8							3					
9								9		8		
gelatina*									4			
gelatina*										4		
10												9
azúcar	34	34	34	34	34	34	34	34	30	30	34	34
Jarabe de glucosa	34	34	34	34	34	34	34	34	38	38	34	34
agua	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

*gelatina brillo ("bloom") 240

Los productos resultantes se evaluaron. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3			
Exp.	elast.	brillo	general
A	4	3	7
B	4	3	6
C	4	3	7
D	4	2	3
E	3	3	4
F	3	2	3
G	3	3	3
H	3	3	3
I	4	3	7
J	4	3	7
K	1	1	2
L	5	4	8

5

Ejemplo 9

Preparación de regaliz

Producto 1	9%
Producto 3	3%
Azúcar	28%
Jarabe de glucosa DE 42	32%
Cloruro de amonio	4%
Polvo de regaliz	4%
Agua	20%

10

El regaliz resultante tenía una textura gomosa y elástica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una composición de almidón que comprende una primera fracción que comprende almidón reticulado y, como mínimo, una segunda fracción que comprende almidón despolimerizado obtenido mediante oxidación como agente gelificante.
2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que dicha primera fracción comprende almidón reticulado utilizando trimetafosfato sódico, oxitricloruro de fósforo o anhídrido adípico.
- 10 3. Utilización, según la reivindicación 1 o 2, en la que dicha primera fracción comprende además almidón estabilizado.
4. Utilización, según la reivindicación 3, en la que dicha primera fracción se estabiliza mediante hidroxialquilación.
- 15 5. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha segunda fracción comprende además almidón estabilizado.
6. Utilización, según la reivindicación 5, en la que dicha segunda fracción se estabiliza mediante acetilación.
- 20 7. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho almidón se deriva de patata.
8. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la preparación de un producto alimentario.
- 25 9. Utilización, según la reivindicación 8, en la que la utilización de dicha composición sustituye, como mínimo parcialmente, a la utilización de gelatina en dicho producto alimentario.
10. Utilización, según la reivindicación 8 o 9, en la que dicho producto alimentario comprende productos de confitería.
- 30 11. Producto alimentario que comprende un gel obtenido utilizando una composición de almidón que comprende una primera fracción que comprende almidón reticulado y, como mínimo, una segunda fracción que comprende almidón despolimerizado obtenido mediante oxidación como agente gelificante.
- 35 12. Producto alimentario, según la reivindicación 11, que comprende productos de confitería.