



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 460**

51 Int. Cl.:
A21D 2/14 (2006.01)
A21D 2/18 (2006.01)
A21D 2/36 (2006.01)
A21D 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08172799 .2**
96 Fecha de presentación : **23.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2204095**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **Cristales mixtos, procedimiento para su obtención y utilización en la fabricación de productos de panadería.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.07.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Diener, Ralf;**
Schneider, Jürgen;
Seiter, Herbert;
Schäfer, Manfred y
Schmid, Walther

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 362 460 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cristales mixtos, procedimiento para su obtención y utilización en la fabricación de productos de panadería

La presente invención comprende cristales mixtos que contienen a) agente leudante y b) 0,1 a 5000 ppm en peso de antiaglomerantes, en relación a la cantidad total del agente leudante, en forma de, al menos, un polímero, en donde al utilizar derivados hidrófilos de la celulosa como antiaglomerantes se reduce su cantidad a menos de 100 ppm en peso, en relación a la cantidad total del agente leudante. Asimismo, la presente invención comprende la obtención de los cristales mixtos y su utilización en la obtención de productos de panadería, como regulador de la acidez en alimentos, en la obtención de productos cosméticos, en la síntesis y formulación de productos farmacéuticos y como agente de expansión en procedimientos técnicos, por ejemplo, de gomaespuma o para formulaciones para la extinción de incendios. Además, la presente invención comprende la fabricación de productos de panadería.

Para la fabricación de productos porosos de panadería, antes y/o durante el proceso de horneado, en la masa se genera un gas o se mezcla dicha masa con gas, para producir la porosidad en el producto horneado acabado gracias a las burbujas de gas. En el caso más sencillo, antes del horneado la masa es mezclada con un gas, generalmente, aire, por ejemplo, a través del batido intenso de la masa o de uno de sus componentes antes de la mezcla. El modo de ejecución más conocido es la adición a la masa de clara de huevo batida. También es posible incorporar en la masa un gas, por ejemplo, aire, a través de toberas. Son igualmente conocidos los procedimientos en los que el vapor de agua afloja la masa, por ejemplo, en el caso de la obtención de hojaldre. El gas más utilizado es, sin embargo, el dióxido de carbono o dióxido de carbono mezclado con amoníaco y vapor de agua. El dióxido de carbono se genera, por ejemplo, en forma biológica, durante el proceso de fermentado de componentes de la masa a través de levaduras (masa con levadura) y/o bacterias de ácido láctico (en la denominada recentadura). De modo alternativo o adicional a la utilización de levadura o recentadura, también se genera dióxido de carbono, o una mezcla de dióxido de carbono, amoníaco y vapor de agua, también obtenido químicamente gracias a adyuvantes de horneado, los denominados agentes leudantes o, coloquialmente, "polvo leudante", que se agregan a la masa.

Los agentes leudantes en general contienen, al menos, un carbonato y, en el caso de que no sea suficiente el incremento de temperatura para que desintegre, una sustancia ácida o acidificante. Además del carbonato también contienen, opcionalmente, carbamato (nombre antiguo: "carbaminato"). El carbonato y/o carbamato se selecciona acorde al correspondiente producto horneado, por ejemplo, para pan de especias o de miel, a menudo se utiliza carbonato de potasio, para productos de panadería cenceños, carbonato de hidrógeno de sodio (nombre antiguo: "bicarbonato de sodio"), carbonato de hidrógeno de amonio ("bicarbonato de amonio", abreviado "ABC"), como único carbonato o mezclado con carbamato de amonio ("carbonato de amonio"). El ácido o acidificante no debe, inclusive junto con los restos de carbonato o carbamato que se volatilizan, influir negativamente en el sabor. Habitualmente se utilizan compuestos como ácido dextrotartárico o sus sales, por ejemplo, tártaro de potasio, sodio, hidrógeno de potasio y/o calcio, ácido cítrico, fosfato de hidrógeno de calcio, pirofosfato de hidrógeno de sodio o fosfato de sodio y aluminio. Si el agente leudante contiene un ácido o acidificante, en general se le agrega un separador que impide la formación prematura de dióxido de carbono a través de la reacción del carbonato con el ácido o el acidificante, usualmente se agrega para ello harina o almidón. Los compuestos de amonio mencionados ABC y carbaminato de amonio ya se desintegran a través del incremento de temperatura a, al menos 60 °C sin dejar residuos y forman dióxido de carbono, amonio y agua. En el caso de las temperaturas típicas de horneado, los tres componentes se obtienen en forma de gas y por ello contribuyen todos a un incremento de la porosidad del producto horneado. Por ello, estos compuestos se utilizan, habitualmente, sin adición de un ácido o acidificante, de modo que no es necesaria la adición de un separador.

En la Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química técnica Ullmann), 3ª edición, Urban & Schwarzenhäuser, Munich – Berlín 1953, entrada: "Backpulver" (polvo de hornear) o en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullman de química industrial), 6ª edición, 1999 versión electrónica, Wiley-VCH, Weinheim 1999, entrada "Bread and other baked Products" (Pan y otros productos horneados), punto 2.6: "Leavening Agents" (agentes leudantes), brindan un panorama general de los procedimientos conocidos para la obtención de productos de panadería porosos utilizando agentes leudantes. La obtención de compuestos de amonio como carbonato, bicarbonato y carbaminato de amonio a través de la conversión de cantidades de amoníaco y dióxido de carbono correspondientes al producto deseado, en lejía madre acuosa, con las condiciones de presión y temperatura acordes al producto, seguido de la separación y el secado de las precipitaciones, también se conoce hace tiempo y está descrita en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullman de química industrial), 6ª edición, 1999 versión electrónica, Wiley-VCH, Weinheim 1999, entrada: "Ammonium Compounds" (Compuestos de amonio), sobre todo, el punto 4.: "Ammonium Carbonates" (carbonatos de amonio. La obtención de carbonatos y carbonatos de hidrógeno alcalinos también es conocida.

Aunque en el caso de temperaturas habituales de horneado estos compuestos de amonio se obtienen en forma gaseosa, a menudo se agrega un antiaglomerante, para evitar el aglomerado, en inglés "caking", la generación de grumos o aglomerados mayores en un polvo (en alemán el término antiaglomerante tiene la misma etimología que horneado, pero ello no significa que por ello esté vinculado con el procedimiento). Como antiaglomerante se utilizan

usualmente, harina de maíz, óxido de magnesio o carbonato de magnesio en una cantidad de 2000 a 10000 ppm en peso. Eventualmente, se mezclan además, sales inorgánicas con los antiaglomerantes.

La memoria EP-A 1 161 872 publica la implementación de antiaglomerantes sobre la base de derivados hidrófilos de la celulosa. Se mencionan, como los derivados hidrófilos de la celulosa preferidos la carboximetilcelulosa de sodio. Se menciona que el derivado de la celulosa se utilice en una cantidad de, al menos, 100 ppm en peso, en relación a la cantidad total de agente leudante, de modo especialmente preferido, al menos, 500 ppm en peso, por ejemplo, 1000 ppm en peso.

La memoria US-A 3 930 032 publica un agente leudante modificado estable, porque el carbonato de sodio está recubierto con derivados de la celulosa. Este agente leudante recubierto contiene 3 % de derivados de la celulosa.

Los derivados hidrófilos de la celulosa se utilizan en productos de panadería no sólo como antiaglomerantes, sino también como material de relleno en una cantidad de, habitualmente, 5 a 20 % en peso en relación al producto de panadería (US 4 678 672 y GB 745 926). Asimismo, se conoce la utilización de carboximetilcelulosa como espesante en cantidad usual de de 0,5 a 1 % en peso en relación al producto de panadería (EP-A 399 995).

La implementación de antiaglomerantes está además ampliamente difundida en fertilizantes, dado que los fertilizantes deben contar con un almacenamiento comparativamente estable debido a que su utilización sólo se realiza por temporadas.

Como antiaglomerantes se utilizan, por ejemplo, colas sobre la base de carboximetilcelulosa, mezclada con material de relleno, como carbonato de calcio u óxido de calcio (DD-A 117 787), polímeros sintéticos, por ejemplo, carboximetilcelulosa o metilcelulosa y una superficie de acción superficial (US 3 388 990/US 5 472 476), hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio o hidroxipropilmetilcelulosa (EP-A 246 719) o carboximetilcelulosa de sodio y una sustancia de acción superficial (SU-A 1570255).

En el estado actual de la técnica se publica, además, un revestimiento con una película protectora para las sales inorgánicas. Como película protectora se describen, por ejemplo, polisacáridos y sus derivados, especialmente, almidón, celulosa, maná, alginato de sodio, metilcelulosa, almidón carboximetilo y carboximetilcelulosa (DE-A 28 21 703, WO 98/56595). Asimismo se utilizan, para el revestimiento de las partículas, ésteres de celulosa solubles en agua (EP-A 461 886) o polímeros que forman películas, como metilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio, hidroxietilmetilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa (DE-A 24 35 008). Eventualmente, se pueden utilizar otros antiaglomerantes, como silicato de magnesio (WO 94/24860, WO 94/24994, US 5 482 702) o compuestos de fósforo (US 5 468 716).

La desventaja del estado actual de la técnica es que en el caso del procedimiento de horneado conocido, utilizando agentes leudantes usuales no se puede impedir del todo la formación de grandes burbujas de gas y, como consecuencia, espacios huecos de magnitudes indeseadas en el material horneado, pese al uso de antiaglomerantes. Estos espacios huecos grandes habitualmente superan ampliamente el diámetro de poros deseado de 0,1 - aprox. 5 mm de los poros en el material horneado. Esto produce una proporción elevada de desechos, dado que dicho material horneado contiene espacios huecos grandes aislados pero por lo demás, áreas con una porosidad reducida indeseable, lo cual lo convierte en material duro y, a menudo, de aspecto desagradable. Si surgen espacios huecos grandes en la superficie del material, durante el proceso de horneado la capa de masa delgada de la superficie se cocinará más rápido y presentará una coloración marrón oscuro o negra desagradable. Estos productos no pueden ser comercializados e incrementan los desechos de la producción.

El aglomerado de los agentes leudantes usuales tiene su origen, entre otros, en la forma cristalina de los productos. Las sales técnicamente disponibles presentan una estructura muy rugosa debido a la epitaxia y otros defectos del cristal. Estas formas cristalinas pueden engancharse fácilmente debido a dicha estructura rugosa y forman puentes mecánicamente estables entre los cristales individuales. Los puentes estables provocan una tendencia conocida a las aglomeraciones masivas de los productos. En la figura 1 se puede ver un aglomerado de bicarbonato de amonio, utilizado usualmente en el estado actual de la técnica como agente leudante.

En el estado actual de la técnica se utilizan entonces antiaglomerantes en el agente leudante, para reducir el enganchamiento y, con ello, la aglomeración de los cristales de los agentes leudantes. El antiaglomerante se utiliza, por ello, como separador o para el revestimiento/coating de la estructura cristalina rugosa (EP-A 1 161 872), para suavizarla.

Además, dicha mezcla de agente leudante y antiaglomerante presenta desventajas en el proceso continuo de fabricación de productos de panadería (línea de producción automatizada). Habitualmente, dichas mezclas se incorporan en polvo a través de un dispositivo de dosificación. Para evitar una aglomeración de la mezcla en el dispositivo de dosificación, éste es agitado constantemente. Pero dicho movimiento lamentablemente provoca una separación del agente leudante y el antiaglomerante. Como consecuencia, el antiaglomerante ya no se encuentra

distribuido de manera regular en el agente leudante y se pueden presentar aglomeraciones y, con ello, la formación indeseada de espacios huecos de tamaños irregulares en el producto y, como consecuencia, una mayor cantidad de desechos.

5 Otra desventaja del agente leudante del estado actual de la técnica es su reducida estabilidad de almacenamiento. Especialmente en el caso del sector de aplicación usual de almacenamiento bajo presión en el estado actual de la técnica ya tras pocos días se pueden comprobar aglomeraciones tanto en los agentes leudantes recubiertos como así también en la mezcla pura en polvo de agente leudante y antiaglomerante. Un almacenamiento bajo presión es muy usual, ya que debido a la falta de espacio las bolsas se almacenan unas encima de otras.

10 Como consecuencia, a pesar de la utilización de antiaglomerantes, las aglomeraciones, es decir, la generación de grumos u otras aglomeraciones mayores aún son un problema no resuelto en el almacenamiento y la utilización de agentes leudantes. Las aglomeraciones provocan la formación de espacios huecos de magnitudes indeseadas y, con ello, una distribución irregular de espacios huecos.

15 El objeto de la presente invención es, por ello, presentar un agente leudante modificado que, en comparación con el estado actual de la técnica, se aglomere menos y/o cuyos aglomerados se puedan soltar nuevamente de manera sencilla. Asimismo, primero se desea modificar en primer lugar y en comparación con el estado actual de la técnica la causa de la aglomeración, es decir, de la forma cristalina del agente leudante, en lugar de minimizar solamente el efecto de la forma cristalina. Además, dicho agente leudante modificado aún debe poder formar un polvo corredizo tras un almacenamiento prolongado, a pesar del uso de una cantidad muy reducida de coadyuvante, que pueda ser dosificado con exactitud en la aplicación en líneas de horneado automatizadas/continuas. Especialmente en la obtención de productos de panadería se desea evitar la presencia de espacios huecos de magnitudes indeseadas.

Sorprendentemente, se descubrió que los cristales mixtos que contienen

a) agentes leudantes

25 b) 0,1 a 5000 ppm en peso de coadyuvantes de cristalización, en relación a la cantidad total del agente leudante, en forma de, al menos, un polímero, en donde también se pueden utilizar mezclas de diferentes polímeros, en donde en el caso de la utilización de derivados hidrófilos de la celulosa como coadyuvantes de cristalización se reduce su cantidad a menos de 100 ppm en peso, en relación a la cantidad total del agente leudante, presentan una estructura cristalina regular no aglomerada.

30 Con el término cristales mixtos se entiende, en la presente invención, que los coadyuvantes de cristalización (componente b) se encuentran dentro de y/o sobre el cristal del agente leudante (componente a), es decir, en el cristal y/o sobre o en contacto con la superficie del cristal.

Los cristales mixtos representan por ello un agente leudante modificado.

Por "corredizo" se entiende en la presente invención que tras un almacenamiento o transporte en bolsas el producto no se encuentre en forma de trozos sólidos, es decir, se hayan formado muchos grumos, sino que se escurra.

35 Por "libre de grumos" se entiende en la presente invención que el polvo corredizo esté libre de aglomerados formados durante el almacenamiento.

Los cristales mixtos acordes a la invención presentan una estructura cristalina uniforme, redondeada y lisa y con ello, no aglomerada (véase figuras 3 A/B, 4 A/B y 5).

Durante el almacenamiento y la utilización se forman notablemente menos aglomerados que, además, se pueden volver a soltar más fácilmente que los de los agentes leudantes del estado actual de la técnica.

40 El agente leudante (componente a) contiene, al menos, un carbonato. Como carbonato se seleccionan aquellos cuya utilización sea inofensiva en alimentos y que, al igual que sus productos de descomposición, no provocan un sabor desagradable en los productos de panadería acabados. Los carbonatos adecuados, contenidos individualmente o en mezclas, son conocidos por el especialista y habitualmente se utilizan los carbonatos alcalinos y los carbonatos de hidrógeno, especialmente, el carbonato de sodio, el carbonato de hidrógeno de sodio, el carbonato de potasio y el carbonato de hidrógeno de potasio así como el carbonato de amonio y el carbonato de hidrógeno de amonio.

45 Es igualmente adecuada la mezcla conocida como "sal de asta de ciervo" de carbonato de amonio y carbonato de hidrógeno de amonio, que puede contener adicionalmente carbamato de amonio.

Preferentemente, el carbonato es carbonato de hidrógeno de amonio y/o carbonato de amonio. De modo especialmente preferido, el carbonato es carbonato de hidrógeno de amonio (también denominado bicarbonato de amonio).

5 El diámetro medio de partículas de los carbonatos utilizados se encuentra en general en 50 a 1000 μm , preferentemente, entre 75 y 700 μm , preferentemente, entre 150 y 500 μm .

Opcionalmente, el agente leudante contiene adicionalmente uno o múltiples carbamatos. Como carbamato se seleccionan aquellos cuya utilización sea inofensiva en alimentos y que, al igual que sus productos de descomposición, no provocan un sabor desagradable en los productos de panadería acabados. Un carbamato adecuado es, por ejemplo, carbamato de amonio.

10 En el caso de que el agente leudante contenga carbamato, la cantidad de carbamato es, preferentemente, de 10 a 90 % en peso, en relación a la cantidad total de del agente leudante, preferentemente, de 30 a 70 % en peso, especialmente, aproximadamente 50 % en peso. La mezcla en partes iguales de carbamato de amonio y bicarbonato de amonio también se denomina carbonato de amonio.

15 Si el agente leudante utilizado contiene componentes que no se descomponen, o no lo hacen de manera suficiente al calentarse a temperaturas habituales de horneado de, por ejemplo, 100 a 200 $^{\circ}\text{C}$, el agente leudante contiene adicionalmente un ácido o un acidificante. El ácido o acidificante es un compuesto o una mezcla de compuestos, conocido para estos fines, por ejemplo, tártaro de potasio, sodio, hidrógeno de potasio y/o calcio, ácido cítrico, fosfato de hidrógeno de calcio, pirofosfato de hidrógeno de sodio y/o fosfato de sodio y aluminio. En el caso de que el agente leudante contenga ácidos o acidificantes, su cantidad es, preferentemente, de una cantidad necesaria para la conversión del agente leudante y, con ello, para la liberación de dióxido de carbono. Según la intensidad del ácido, la cantidad de protones por molécula y el peso molar del ácido y del agente leudante, dicha cantidad puede variar considerablemente. Como ejemplo, en la utilización de bicarbonato de sodio y para portadores ácido usuales se utiliza una cantidad de 60 a 250 % en peso, en relación a la cantidad total de agente leudante, preferentemente, de 75 a 225 % en peso.

20 Si el agente leudante contiene un ácido o acidificante, se le agrega preferentemente un separador que impide la formación prematura de dióxido de carbono a través de la reacción del carbonato con el ácido o el acidificante. Dichos separadores son conocidos, preferentemente, son harina y/o almidón.

El diámetro medio de partículas de los ácidos o acidificantes utilizados se encuentra en general en 50 a 1000 μm , preferentemente, entre 75 y 700 μm , preferentemente, entre 150 y 500 μm .

30 Los carbonatos, carbamatos, ácidos o acidificantes mencionados, así como los separadores, se pueden adquirir en el mercado.

Los coadyuvantes de cristalización (componente b) contienen, preferentemente, al menos, un polímero que influye en la cristalización. Por "que influye en la cristalización" se entiende, en la presente invención, que el polímero agregado influye de manera adecuada en la forma cristalina de los cristales obtenidos. Bajo el efecto de los polímeros que influyen en la cristalización, los cristales presentan una estructura lisa y regular. Dicha estructura es diferente de la estructura cristalina sin un polímero que influya en la cristalización, caracterizado por una superficie irregular y rugosa debido a la epitaxia y otras formas cristalinas que producen un efecto negativo.

Además, el polímero es preferentemente hidrófilo. Pueden utilizarse polímeros no cargados, aniónicos y/o catiónicos que influyan en la cristalización.

40 Además de los polímeros individuales se pueden utilizar mezclas de los diferentes polímeros no cargados, aniónicos y/o catiónicos diferentes. También pueden utilizarse polímeros no cargados como componentes de la mezcla de polímeros aniónicos y/o catiónicos.

45 Dichos polímeros se seleccionan de manera ventajosa y por motivos evidentes de modo que el polímero mismo, como así también los productos de desintegración térmica, sean adecuados, en las cantidades habituales, como aditivos de alimentos, sin influir en el sabor de los productos de panadería. Preferentemente, se utilizan los polímeros de origen natural o aquellos obtenidos a través de la modificación de polímeros naturales, de sabor neutro, y autorizados para su uso en alimentos.

Como polímeros naturales cargados se prefieren los polímeros hidrófilos sobre la base de derivados del azúcar y/o péptidos, especialmente, de los sectores de (hetero)polisacáridos y/o (poli)péptidos.

50 Estos heteropolisacáridos se obtienen usualmente a través de la fermentación o el aislamiento a partir de fuentes naturales.

Son especialmente preferidos los (hetero)polisacáridos cargados cadenas laterales carboxilo o sulfonato, especialmente, con grupos carboxilo no modificados (por ejemplo, pectina y/o alginato) y con grupos carboxilo modificados (por ejemplo, pectina amidada).

5 Los polímeros aniónicos ventajosos son, por ejemplo, los ácidos poliacrílicos y sus sales con amonio, sodio o potasio, ácidos polimetacrílico y sus sales con amonio, sodio o potasio, ácido acrílico y sus sales con amonio, sodio o potasio, copolímeros de ácido metacrílico y sus sales con amonio, sodio o potasio, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y sus sales con amonio, sodio o potasio.

Los polímeros aniónicos mencionados pueden contener, asimismo, ácido vinilsulfónico en proporciones diferentes.

10 Todos los polímeros aniónicos mencionados pueden presentar grupos parcialmente esterificados, en donde se puede utilizar, como componente alcohol, tanto componentes alifáticos como así también derivatizados sobre la base de polialquilenglicoles de grupo terminal cerrado. Para la obtención de polialquilenglicoles pueden utilizarse tanto óxido de etileno como así también óxido de propileno y óxidos de alquileo mayores, solos en forma de copolímeros random o en bloque.

15 Además, se prefiere el ácido poliasparagínico y sus sales con cationes mono y divalentes. Las sales especialmente preferidas son aquellas del ácido poliasparagínico con amonio, sodio y potasio.

Los polímeros catiónicos ventajosos son, por ejemplo, poliminas, polivinilaminas y copolímeros con alcohol polivinílico y/o cloruro de poli-dimetil-alil-amonio.

20 Los polímeros no iónicos son, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polímeros random y en bloque sobre la base de óxido de etileno con óxidos de alquileo, especialmente, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Eventualmente, presentan además un cierre de grupo terminal adicional en uno o en ambos lados, con grupos terminales alifáticos. Además, se prefiere la polivinilpirrolidona y/o polivinilpirrolidona.

25 Se prefieren, especialmente, aquellos polímeros que ya presenten una autorización como componente de alimentos, por ejemplo: ácido algínico (E 400), alginato de sodio (E 401), alginato de potasio (E 402), alginato de amoníaco (E 403), alginato de calcio (E 404), alginato de propilenglicol (E 405), agar-agar (E 406), carragenano (E 407), algas Eucheuma procesadas (E 407a), harina de semillas de algarrobo (E 410), harina de semillas de guar (E 412), traganto (E 413), goma arábica (E414), xantano (E 415), karaya (E 416), harina de semilla de tara (E 417), gelano (E 418), glucomanano de goma komjac/konjac (E 425), polisacárido de porotos de soja (E426), pectina/pectina amidada (E 440), celulosa microcristalina/polvo de celulosa (E 460), metilcelulosa (E 461), etilcelulosa (E 462), hidroxipropilcelulosa (E 463), hidroxipropilmetilcelulosa (E 464), etilmetilcelulosa (E 465),
30 carboximetilcelulosa/carboximetilcelulosa de sodio (E 466), carboximetilcelulosa de sodio reticulada (E 468), carboximetilcelulosa de hidrólisis enzimática (E 469), povidona (E 1200), polivinilpirrolidona (E 1201), polivinilpirrolidona (E 1202), pululado (E 1204), almidón oxidado (E 1404), fosfato de monoalmidón (E 1410), fosfato de dialmidón (E 1412), fosfato de dialmidón fosfatado (E 1413), fosfato de dialmidón acetilado (E 1414), almidón acetilado (E 1420), adipato de dialmidón acetilado (E 1422), hidroxipropilalmidón (E 1440), fosfato de hidroxipropilalmidón (E 1442), almidón octenilsuccinato de sodio (E 1450), almidón acetilado oxidado (E 1451).

40 Son especialmente preferidos los coadyuvantes de cristalización seleccionado entre el conjunto conformado por ácido algínico (E 400), alginato de sodio (E 401), alginato de potasio (E 402), alginato de amoníaco (E 403), alginato de calcio (E 404), alginato de propilenglicol (E 405), pectina (E 440), pectina amidada (E 440), carragenano (E 407), gelano (E418), goma arábica (E414), karaya (E 416), traganto (E 413) y/o xantano (E 415), de modo especialmente preferido, pectina (E 440) y/o pectina amidada (E 440).

Además se prefieren como coadyuvantes de cristalización los (poli)péptidos lineales y/o de cadena ramificada. Son especialmente preferidas, en el sector de los (poli)péptidos, las cualidades de la gelatina.

45 Los derivados de la celulosa adecuados son, por ejemplo, éteres de celulosa. Éstos son derivados de la celulosa, que se obtienen formalmente a través de la sustitución de átomos de hidrógeno en los grupos hidroxilo de la celulosa a través de grupos alquilo y/o arilalquilo, en donde dichos grupos alquilo y/o arilalquilo pueden estar sustituidos por grupos funcionales no iónicos, aniónicos y/o catiónicos. Los grupos alquilo usualmente son grupos alquilo C₁- C₈, que pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada. Preferentemente, el grupo alquilo es un grupo alquilo C₁- C₄, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, iso-butilo o terc-butilo. El grupo alquilo puede estar sustituido por un radical aromático para obtener un grupo arilalquilo, por ejemplo, con un radical fenilo. Un grupo arilalquilo preferido es el bencilo. El grupo alquilo o arilalquilo puede estar sustituido funcionalmente,
50 por ejemplo, con grupos hidroxilo, carboxi o carboxilato. En el caso en que contenga grupo carboxilato, también se contienen los correspondientes contraiones, por ejemplo, iones alcalinos, como sodio o potasio o iones de amonio. Si sólo se trata de "carboximetilcelulosa" (a menudo abreviada como "CMC"), usualmente se refiere a

carboximetilcelulosa de sodio (también abreviada, eventualmente, como "Na-CMC"). También pueden utilizarse éteres mixtos de alquilo que contienen más de un tipo de grupo alquilo-arilalquilo o alquilo funcionalmente sustituido.

5 Los derivados de la celulosa hidrófilos polímeros preferidos son metil, etil, propil, carboximetil, hidroxietil, hidroxipropil, metilhidroxidetil, metilhidroxipropil, metilhidroxibutil, etilhidroxidetil, carboximetilhidroxietil y/o bencilcelulosa. Entre las carboximetilcelulosas se prefieren los compuestos de sodio. El agente leudante contiene, preferentemente, carboximetilcelulosa de sodio.

10 Los éteres de celulosa se obtienen de manera conocida, habitualmente, a través del efecto de halogenuros alquilo o aralquilo, epóxidos u olefinas activadas sobre celulosa activada con bases (por ejemplo, sosa cáustica). Los éteres de celulosa son productos comerciales usuales, también utilizados usualmente en alimentos como espesantes. Los éteres de celulosa se pueden adquirir, por ejemplo, con la marca "Tylose", el éter de celulosa de alta pureza, para aplicaciones en alimentos, con la marca "Tylopur", y la Na-CMC de alta pureza, con la marca "Tylopur C" de Clariant GmbH.

Como contraiones también se pueden utilizar, además de hidrógeno, iones alcalinos y/o alcalinotérreos, así como aminas sustituidas o insustituidas, por ejemplo, amoniaco.

15 La obtención de los polímeros mencionados es conocida y puede ser consultada en la bibliografía especializada.

20 Los cristales mixtos contienen el coadyuvantes de cristalización preferentemente en una cantidad de 0,5 a 5000 ppm en peso, en relación al agente leudante, preferentemente, de 0,5 a 2000 ppm en peso, de modo especialmente preferido, de 1 a 1000 ppm en peso, especialmente, de 1 a 500 ppm en peso, de modo especialmente preferido, sobre todo, de 1 a 100 ppm en peso, preferentemente, además, de 1 a 50 ppm en peso, aún más preferido, de 1 a 20 ppm en peso.

En el caso de que los derivados hidrófilos de la celulosa sean utilizados como coadyuvantes de cristalización, la cantidad de derivados hidrófilos de la celulosa en el agente leudante es de, preferentemente, menos de 80 ppm en peso, en relación al agente leudante, preferentemente, entre 0,5 y 50 ppm en peso, especialmente, entre 1 y 20 ppm en peso.

25 El incremento de la cantidad de coadyuvantes de cristalización más allá de un valor máximo genera una influencia negativa en la modificación del cristal y la tendencia a la cristalización. En el caso del uso de derivados hidrófilos de la celulosa como coadyuvantes de cristalización ya a partir de un valor de aproximadamente 100 ppm en peso se obtienen configuraciones indeseadas de cristales columnares en lugar de cristales esféricos (véase figura 4 C).

30 Dichos cristales columnares tienden, a su vez, a engancharse y, con ello, a la aglomeración, de manera similar a lo que ocurre con el bicarbonato de amonio del estado actual de la técnica (véase figura 1). Además, tras cierto tiempo se humedecen y forman una masa pegajosa. Si se utilizan más de 5000 ppm en peso de coadyuvantes de cristalización se obtienen predominantemente cristales de tamaño grande y/o cristales con superficies ásperas. Los cristales grandes luego deben ser molidos antes de su uso. La molienda significaría un paso de procedimiento adicional costoso, que además trae consigo el peligro de la formación de partículas con superficie áspera.

35 Asimismo, la presente invención comprende el procedimiento para la obtención de cristales mixtos acordes a la invención caracterizado porque el coadyuvante de cristalización se agrega antes y/o durante el paso de cristalización del agente leudante.

40 Se prefiere que el coadyuvante de cristalización sea agregado a la lejía madre desde la cual se cristaliza el agente leudante. En este caso, el coadyuvante de cristalización es agregado a la lejía madre usualmente movida en círculos, en la cual se obtienen y cristalizan el carbonato y, eventualmente, el carbonato de hidrógeno.

45 El procedimiento para la obtención del agente leudante es conocido hace tiempo por el especialista. Por ejemplo, los compuestos de amonio, como carbonato, bicarbonato y carbaminato de amonio se obtienen a través de la conversión de cantidades de amoniaco y dióxido de carbono correspondientes al producto deseado, habitualmente, 10 a 20 %, y dióxido de carbono agregado en excedente, habitualmente, 30 a 65 % en la lejía madre acuosa, con las condiciones de presión habitualmente, 1 a 6 bar y de temperatura, habitualmente, 30 a 65 °C seguido de la separación y el secado de las precipitaciones

En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullmann de química industrial), edición de 2008, se puede encontrar la descripción detallada de la obtención de agente leudante.

50 La cantidad de dosificación de coadyuvantes de cristalización en la lejía madre en corresponde, en el caso de un procedimiento continuo tras una fase de concentración a la cantidad de componentes mixtos presentes en los cristales separados.

Tras la obtención de los cristales mixtos acordes a la invención, a éstos pueden ser agregados, opcionalmente, otras sustancias auxiliares; por ejemplo, antiaglomerantes conocidos, como harina de maíz, óxido de magnesio y/o carbonato de magnesio o separadores conocidos, como sales de ácidos grasos, por ejemplo, ácido esteárico, estearato de calcio y/o de magnesio, silicatos, dióxido de silicio, talco u otros antiaglomerantes usuales. Sin embargo, una de las ventajas del procedimiento acorde a la invención es que se puede reducir la cantidad o prescindir totalmente de dichos aditivos. Las dosificaciones de más de 5000 ppm de carbonato de magnesio sólo son adecuadas en el caso de temperaturas y tiempos de almacenamiento extremos.

Además, la presente invención comprende la utilización de los cristales mixtos para la obtención de productos de panadería, como regulador de la acidez en alimentos, en la obtención de productos cosméticos, en la síntesis y formulación de productos farmacéuticos y como agente de expansión en procedimientos técnicos, por ejemplo, de gomaespuma o para formulaciones para la extinción de incendios.

La presente invención también comprende un procedimiento para la obtención de productos de panadería, caracterizado porque los cristales mixtos acordes a la invención se utilizan como agente leudante modificado.

Por lo demás, el procedimiento para la obtención de productos de panadería se lleva a cabo de manera conocida por el especialista.

El procedimiento para la obtención de productos de panadería está caracterizado, además, porque se prepara una masa que usualmente contiene una fuente de almidón, como harina y/o almidón de patatas, una fuente de proteínas, como clara de huevo, a menudo grasas, como manteca, aceite y/o margarina, y generalmente otros ingredientes como azúcar, especias, frutos o similares. Los ingredientes se mezclan en forma mecánica, como es habitual, por ejemplo, por mezclado o amasado. Además del agente leudante se pueden utilizar otros ingredientes que también contribuyan con la porosidad de los productos de panadería, por ejemplo, levaduras y/o recentadura, asimismo, la porosidad puede ser incrementada a través de la insuflación de gases, como aire, en la masa. El agente leudante también puede ser mezclado previamente con componentes individuales antes de la preparación de la masa en sí. Además, se lo puede mezclar con componentes secos de la masa, por ejemplo, harina, azúcar, especias, otros aditivos y/o huevos deshidratados para preparar una mezcla de horneado con la cual, agregando líquido, se obtiene la masa que luego será horneada.

La cantidad de agente leudante agregado, con forma cristalina modificada, se seleccionada de modo que se regula la porosidad deseada, esto se puede optimizar mediante unas pocas pruebas de rutina.

Usualmente, la cantidad de agente leudante se selecciona de modo que por cada 100 g de fuente de almidón (por ejemplo, harina y/o almidón de patata) se obtienen, de manera ventajosa 1,5 a 3,5 g de gases (dióxido de carbono, amoníaco y/o vapor de agua), preferentemente, 2 a 3 g de gases, especialmente, 2,35 a 2,85 g de gases.

Si se fabrican productos de panadería no porosos, la cantidad se debe reducir correspondientemente; para productos porosos se la incrementa.

La ventaja de la presente invención es que los cristales mixtos acordes a la invención presentan una forma redondeada y una superficie lisa. Con ello, durante el almacenamiento y la utilización de los cristales mixtos acordes a la invención como agente leudante modificado se forman notablemente menos aglomerados que, además, se pueden volver a soltar más fácilmente.

Dado que los coadyuvantes de cristalización se encuentran presentes, junto con el agente leudante en un cristal mixto, se evita que se provoque, además, una separación indeseada.

Además, el objeto de evitar las aglomeraciones ya ha sido alcanzado con una cantidad muy reducida de coadyuvantes de cristalización. Asimismo, ya no es necesario un paso de procedimiento adicional para la obtención del agente leudante.

Se obtienen productos de panadería con una porosidad que se puede controlar muy bien.

Ejemplos

45 1. Cristalización

Se calienta a 40 °C bicarbonato de amonio (ABC), agua y aditivos, acorde a la tabla 1 bajo agitación. Tras la disolución completa se refrigera rápidamente a 0 °C, bajo agitación. Los cristales obtenidos se refrigeran, se secan y se analizan bajo microscopio con un aumento de 20:1.

Tabla 1:

Prueba testigo				
	ABC [g]	agua [g]	aditivo	
1. (muestra de comparación)	30,8	131,2	0	figura 2
Pectina				
	ABC [g]	agua [g]	aditivo [mg]	
2.	30,8	131,2	0,31 (10 ppm)	figura 3 A
3.	30,8	131,2	1,5 (50 ppm)	figura 3 B
Tylose				
	ABC [g]	agua [g]	aditivo [mg]	
4.	30,8	131,2	0,15 (5 ppm)	figura 4 A
5.	30,8	131,2	0,75 (25 ppm)	figura 4 B
6. (prueba de comparación, análoga a EP 1 161 872)	30,8	131,2	31 (1000 ppm)	figura 4 C
Gelatina				
	ABC [g]	agua [g]	aditivo [mg]	
7.	30,8	131,2	0,31 (10 ppm)	figura 5

Los resultados están representados en las figuras 2 a 5.

- 5 En las figuras 2 y 4C se puede observar claramente la tendencia a la aglomeración de los cristales de bicarbonato de amonio. Los cristales mixtos acordes a la invención (figuras 3 A/B, 4 A/B y 5), por el contrario, sólo presentan cristales aislados con el mismo aumento, que además no presentan tendencia a la aglomeración.

2. Prueba de penetración

- 10 Muestra 1: cristales mixtos de ABC y 2 ppm de pectina, 3000 ppm de carbonato de magnesio como antiaglomerante
 Muestra 2 ABC sin adición de coadyuvantes de cristalización (estado actual de la técnica), 3000 ppm de carbonato de magnesio como antiaglomerante.

Ambas muestras se almacenaron 2 semanas bajo una presión de 1,25 kPa. Posteriormente se colocó el penetrómetro en el centro del producto almacenado y se aplicó un peso mayor. El grosor de la capa era de 15 mm. Los resultados están resumidos en la tabla 2 y se pueden observar en la figura 6.

Tabla 2:

Peso del cono [g]	muestra 1 profundidad de inserción [mm]	muestra 2 profundidad de inserción [mm]
0	0	0
170	3	1
350	5	1

531	10	3
713	12	3
896	15	3
1081		3
1267		5
1454		5
1642		5
1831		5
2021		5
2206		5
2391		5
2579		5

5 Mientras que en la muestra 2 el cono sólo penetró paso a paso (las mesetas están representadas en la curva de peso de la profundidad de inserción) y también en el caso de una mayor carga de peso no penetró en profundidad en el producto, en el caso de la muestra 1 el cono penetró en el producto prácticamente proporcionalmente al incremento del peso, hasta que el producto se desplazó completamente.

A partir de los resultados de la tabla 2 se desprende que los cristales mixtos acordes a la invención (muestra 1) en comparación con el estado actual de la técnica (muestra 2) son muy corredizos y no presentan siquiera en parte aglomeraciones al ser sometidos a presión. La muestra correspondiente al estado actual de la técnica (muestra 2) sin embargo, ya al ejercer una presión ligera presenta aglomeraciones.

10 3. Corrimiento tras el almacenamiento

Para la prueba de almacenamiento se llenaron bolsas de plástico de 25 kg con producto fresco y se colocaron pesos encima (palets con material de almacenamiento) . Posteriormente se abrieron las bolsas y se analizó el material. Las condiciones de almacenamiento están reunidas en las tablas 3.1 a 3.3.

El grado de aglomeración del bicarbonato de amonio (ABC) se clasificó en una escala de 1 a 5.

15 Evaluación:

1 = ABC está libre de grumos y es muy corrediza

2 = ABC se puede aflojar fácilmente, tras lo cual es muy corrediza; no quedan grumos

3 = ABC se puede aflojar fácilmente, tras lo cual es muy corrediza; quedan grumos pequeños

4 = ABC no se puede aflojar fácilmente, tras lo cual es poco corrediza; quedan grumos grandes

20 5 = ABC no se puede aflojar / no es corrediza

A todas las muestras de la siguiente tabla se agregó adicionalmente, tras la cristalización, la cantidad indicada de carbonato de magnesio como antiaglomerante.

Tabla 3.1:

	ABC acorde al estado actual de la técnica, 500 ppm de MgCO ₃	cristales mixtos de ABC y 2 ppm de pectina, 500 de ppm de MgCO ₃
Carga: 1 tonelada Almacenamiento: 1 mes	(figura 7 A)	(figura 7 B)
Evaluación:	4	1

Tabla 3.2:

	ABC acorde al estado actual de la técnica, 3000 ppm de MgCO ₃	cristales mixtos de ABC y 2 ppm de pectina, 3000 ppm de MgCO ₃
Carga: 2 toneladas Almacenamiento: 5 meses	(figura 8 A)	(figura 8 B)
Evaluación:	5	2

5

Tabla 3.3:

	ABC acorde al estado actual de la técnica, 8000 ppm de MgCO ₃	cristales mixtos de ABC y 2 ppm de pectina, 8000 ppm de MgCO ₃
Carga: 2 toneladas Almacenamiento: 6 meses	(figura 9 A)	(figura 9 B)
Evaluación:	4	1

Figura 7: Mientras que el ABC acorde al estado actual de la técnica está muy aglomerado, e incluso tras mover el polvo quedan grumos grandes, los cristales mixtos acordes a la invención con pectina son muy corredizos y totalmente libres de grumos.

10 Figura 8: Mientras que el ABC acorde al estado actual de la técnica está muy aglomerado, e incluso tras abrir las bolsas quedan grumos grandes y sólidos, los cristales mixtos acordes a la invención con pectina son muy corredizos. Los grumos más pequeños desaparecen tras mover la mercadería.

Figura 9: Mientras que el ABC acorde al estado actual de la técnica está muy aglomerado, los cristales mixtos con pectinas son muy corredizos y no presentan formación de grumos.

15 4. Corrimiento tras el almacenamiento en comparación con EP 1 161 872

Se almacenó una capa de aprox. 5 mm de grosor de cristales mixtos de ABC con 25 ppm y 1000 ppm de Tylose con aprox. 6 cm de diámetro durante 10 minutos bajo un peso de 13,75 kg (aprox. 500 g/cm² de presión). Luego se eleva el papel y el producto comprimido se trasvasa a otro papel y se evalúa el grado de aglomeración con la escala del ejemplo 3.

20

Tabla 4:

	ABC con 1000 ppm de Tylose (ejemplo de comparación en analogía con EP 1 161 872)	ABC con 25 ppm de Tylose
10 minutos a 500 g/cm ² de presión	(figura 10 A)	(figura 10 B)
Resultado:	3	1

Nota: La indicación "ppm" en los ejemplos es ppm en peso.

REIVINDICACIONES

1. Cristales mixtos que contienen
- a) agentes leudantes
- b) 0,1 a 5000 ppm en peso de coadyuvantes de cristalización, en relación a la cantidad total del agente leudante, en forma de, al menos, un polímero, en donde al utilizar derivados hidrófilos de la celulosa como coadyuvantes de cristalización se reduce su cantidad a menos de 100 ppm en peso, en relación a la cantidad total del agente leudante.
2. Cristales mixtos acordes a la reivindicación 1, en donde el coadyuvante de cristalización es, al menos, un polímero hidrófilo que influye en la cristalización.
3. Cristales mixtos acordes a la reivindicación 1 o 2, en donde el coadyuvante de cristalización es, al menos, un polímero sobre la base de (hetero)polisacáridos y/o contiene (poli) péptidos.
4. Cristales mixtos acordes a las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente b) contiene 0,5 a 2000 ppm en peso de coadyuvantes de cristalización, en forma de, al menos, un polímero, en donde al utilizar derivados hidrófilos de la celulosa como coadyuvantes de cristalización se reduce su cantidad a menos de 80 ppm en peso.
5. Cristales mixtos acordes a las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente b) contiene 1 a 100 ppm en peso de coadyuvantes de cristalización, en forma de, al menos, un polímero, en donde al utilizar derivados hidrófilos de la celulosa como coadyuvantes de cristalización se reduce su cantidad a 1 a 50 ppm en peso.
6. Cristales mixtos acordes a las reivindicaciones 1 a 5, en donde como componente b) se utiliza ácido poliacrílico o sus sales con amonio, sodio o potasio, ácido polimetacrílico o sus sales con amonio, sodio o potasio, ácido acrílico o sus sales con amonio, sodio o potasio, copolímero de ácido metacrílico o sus sales con amonio, sodio o potasio, copolímero de ácido acrílico y ácido maleico o sus sales con amonio, sodio o potasio, ácido poliasparagínico o sus sales, poliminas, polivinilaminas y copolímeros con alcohol de polivinilo y/o cloruro de poli-dimetil-alil-amonio, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros random y de bloques sobre la base de óxido de etileno con óxidos de alquileno metil, etil, propil, carboximetil, hidroxietil, hidroxipropil, metilhidroxidetil, metilhidroxipropil, metilhidroxibutil, etilhidroxidetil, carboximetilhidroxietil y/o bencilcelulosa, ácido algínico (E 400), alginato de sodio (E 401), alginato de potasio (E 402), alginato de amonio (E 403), alginato de calcio (E 404), alginato de propilenglicol (E 405), agar-agar (E 406), carragenano (E 407), algas Eucheuma procesadas (E 407a), harina de semillas de algarrobo (E 410), harina de semillas de guar (E 412), traganto (E 413), goma arábica (E414), xantano (E 415), karaya (E 416), harina de semilla de tara (E 417), gelano (E 418), glucomanano de goma komjac/konjac (E 425), polisacárido de porotos de soja (E426), pectina/pectina amidada (E 440), celulosa microcristalina/polvo de celulosa (E 460), metilcelulosa (E 461), etilcelulosa (E 462), hidroxipropilcelulosa (E 463), hidroxipropilmetilcelulosa (E 464), etilmetilcelulosa (E 465), carboximetilcelulosa/carboximetilcelulosa de sodio (E 466), carboximetilcelulosa de sodio reticulada (E 468), carboximetilcelulosa de hidrólisis enzimática (E 469), polidextrosa (E 1200), polivinilpirrolidona (E 1201), polivinilpolipirrolidona (E 1202), pululado (E 1204), almidón oxidado (E 1404), fosfato de monoalmidón (E 1410), fosfato de dialmidón (E 1412), fosfato de dialmidón fosfatado (E 1413), fosfato de dialmidón acetilado (E 1414), almidón acetilado (E 1420), adipato de dialmidón acetilado (E 1422), hidroxipropilalmidón (E 1440), fosfato de hidroxipropildialmidón (E 1442), almidón octenilsuccinato de sodio (E 1450), almidón acetilado oxidado (E 1451).
7. Cristales mixtos acordes a las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente b) está seleccionado entre el conjunto conformado por ácido algínico (E 400), alginato de sodio (E 401), alginato de potasio (E 402), alginato de amonio (E 403), alginato de calcio (E 404), alginato de propilenglicol (E 405), pectina (E 440), pectina amidada (E 440), carragenano (E 407), gelano (E418), goma arábica (E414), karaya (E 416), traganto (E 413) y xantano (E 415).
8. Cristales mixtos acordes a la reivindicación 1, en donde como componente b) se utiliza pectina y/o pectina amidada (E 440).
9. Cristales mixtos acordes a las reivindicaciones 1 a 8, en donde se utiliza, como agente leudante, carbonato de sodio, carbonato de hidrógeno de sodio, carbonato de potasio, carbonato de hidrógeno de potasio, carbonato de amonio y/o carbonato de hidrógeno de amonio.
10. Cristales mixtos acordes a las reivindicaciones 1 a 8, en donde se utiliza, como agente leudante, carbonato de hidrógeno de amonio.
11. Procedimiento para la obtención de cristales mixtos acorde a las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el coadyuvante de cristalización se agrega antes y/o durante el paso de cristalización del agente leudante.

12. Procedimiento para la obtención de productos de panadería, caracterizado porque los cristales mixtos se utilizan acorde a las reivindicaciones 1 a 10 como agente leudante modificado.

13. Utilización de los cristales mixtos acorde a las reivindicaciones 1 a 10 para la obtención de productos de panadería, como regulador de la acidez en alimentos, en la obtención de productos cosméticos, en la síntesis y formulación de productos farmacéuticos y como agente de expansión en procedimientos técnicos.

5

Fig. 1:



Fig. 2:

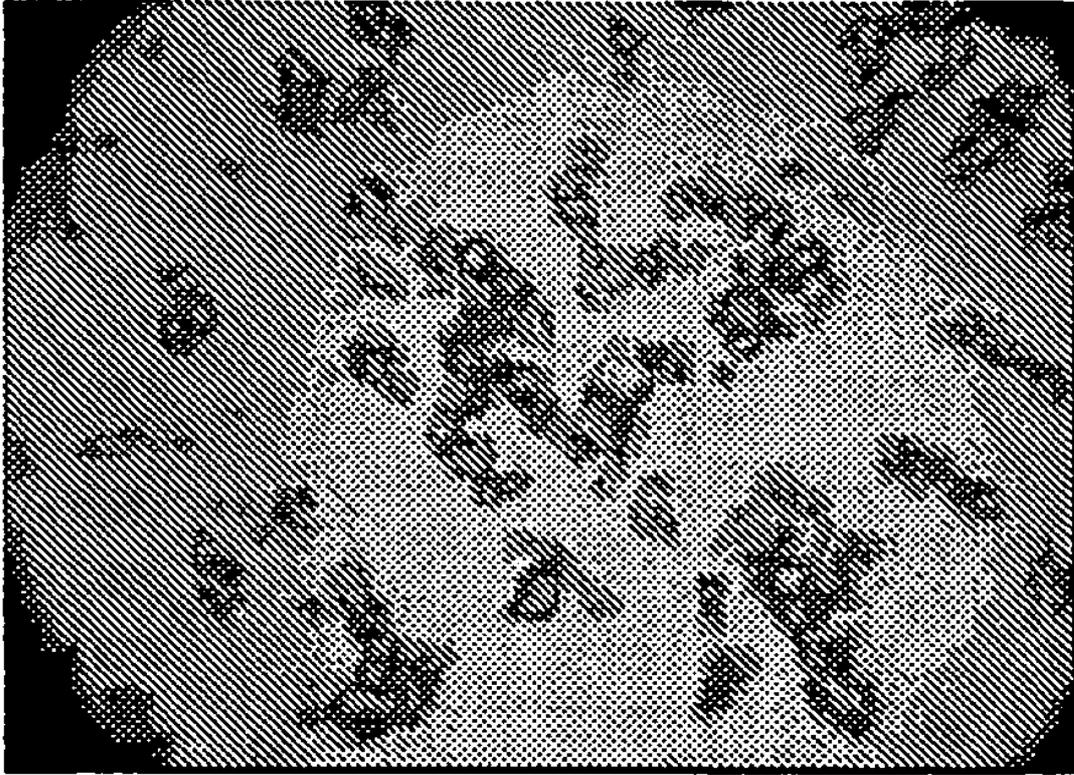
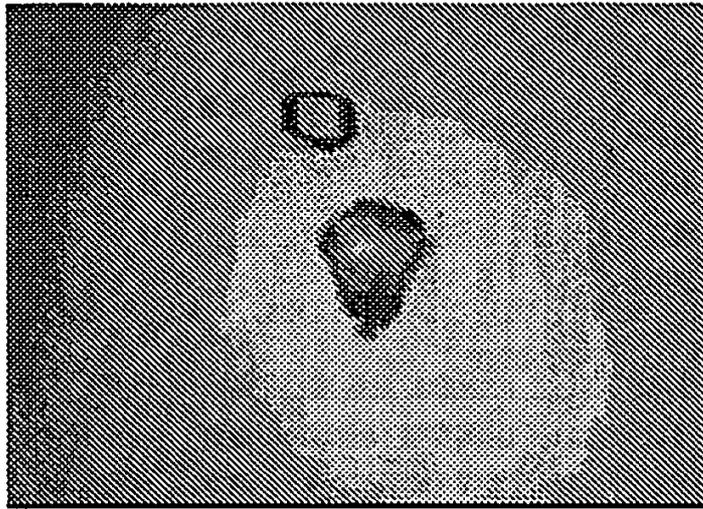


Fig. 3:

A:



B:

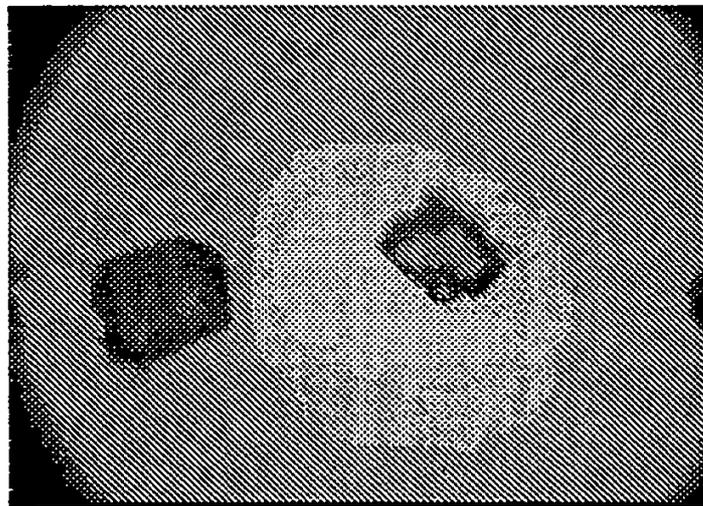
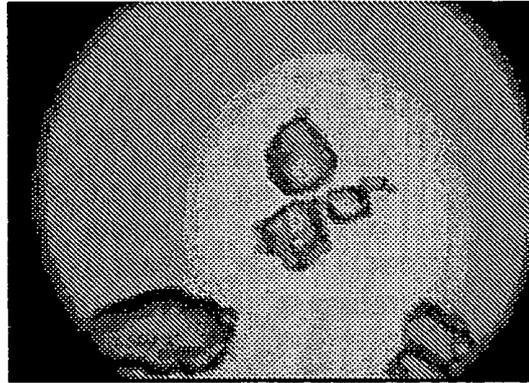
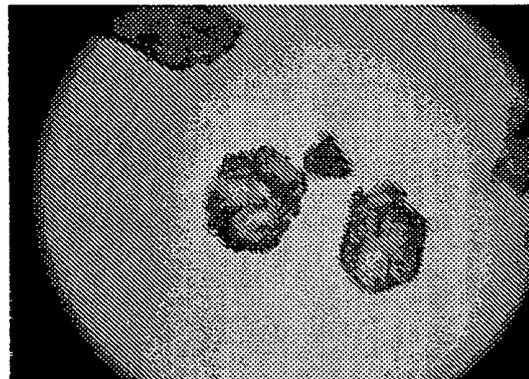


Fig. 4:

A:



B:



C:

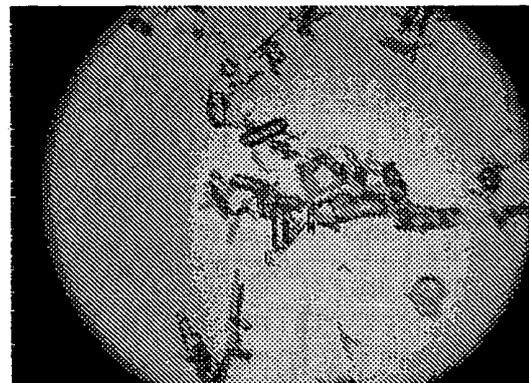


Fig. 5:

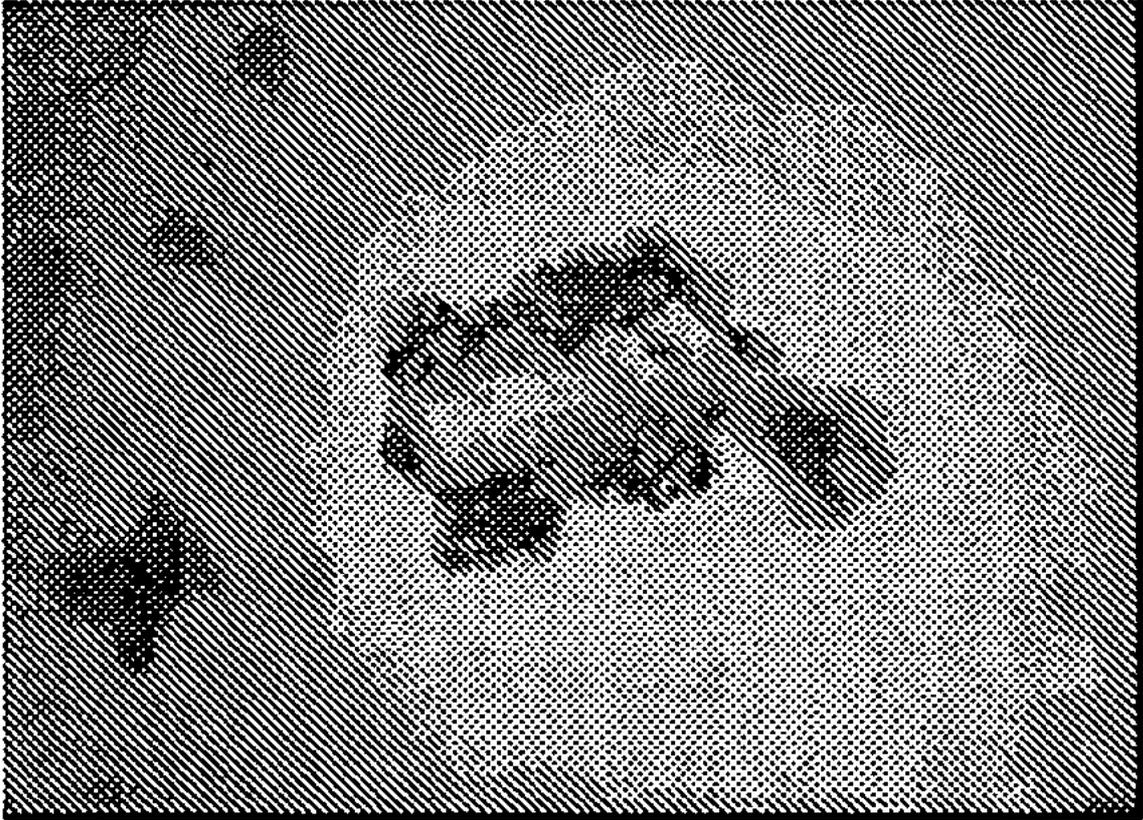


Fig. 6:

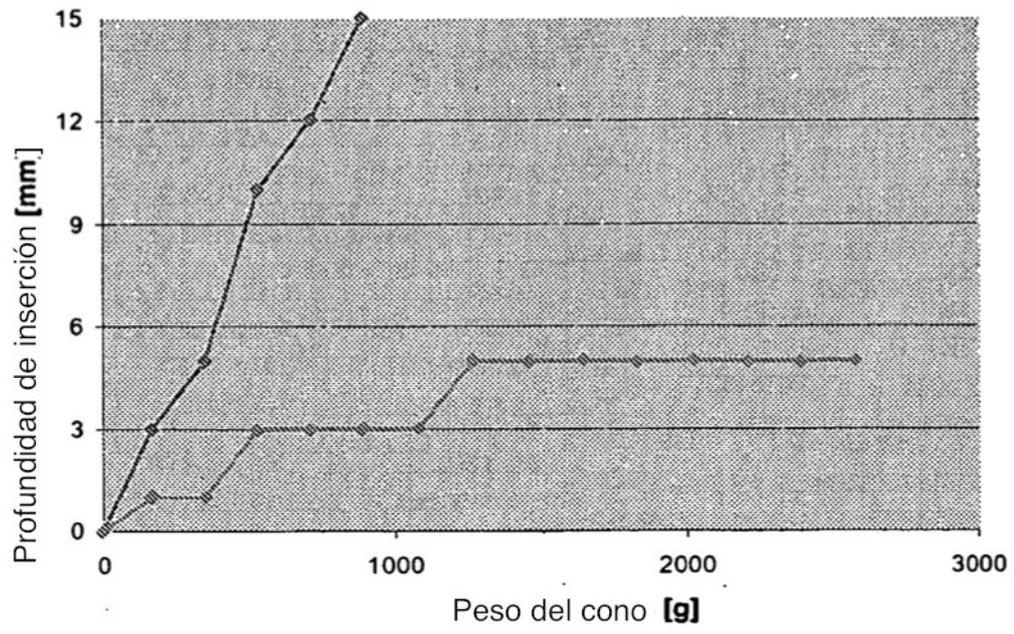
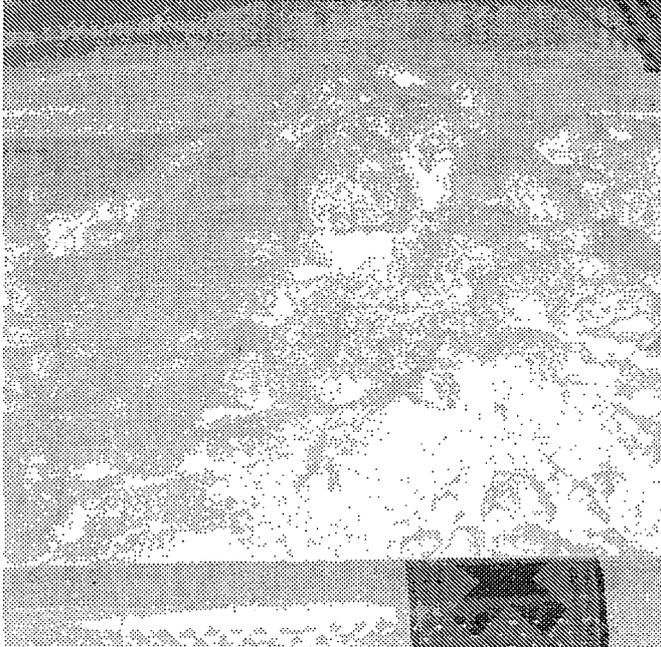


Fig. 7:

A:



B:

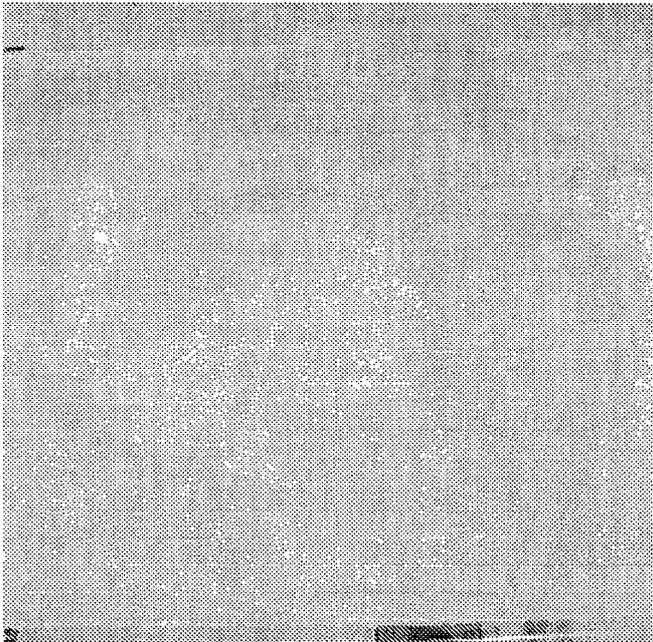


Fig. 8:

A:



B:



Fig. 9:

A:



B:

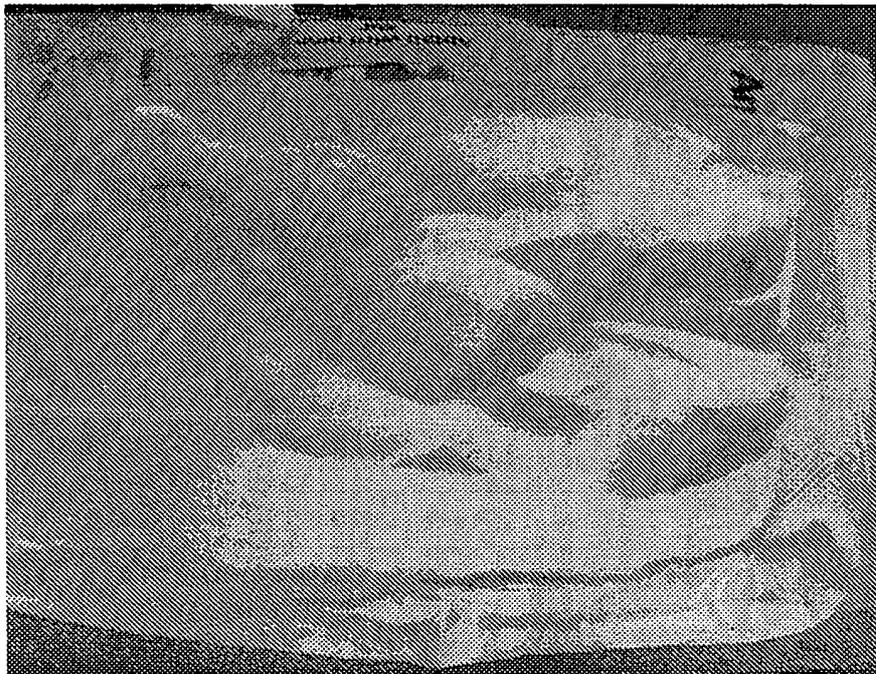


Fig. 10:

A:



B:

