

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 707**

51 Int. Cl.:

A23L 1/0522 (2006.01)

A23L 1/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2008 E 08012636 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2014177**

54 Título: **Mezcla de hidrocoloides para una textura innovadora**

30 Prioridad:

11.07.2007 US 776270

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

11.04.2013

73 Titular/es:

**BRUNOB II B.V. (100.0%)
VELPERWEG 76
6824 BM ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:

**HENAULT-MEZAIZE, LEONORA;
PAGAOA, RON;
MARTIN, ALICIA F. y
MUCH, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 400 707 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

Mezcla de hidrocoloides para una textura innovadora

5 La presente invención se refiere a una mezcla de hidrocoloides que contiene almidón céreo que ha sido desramificado enzimáticamente y un almidón que no contiene una elevada cantidad de amilosa que ha sido estabilizado e inhibido.

El documento EP-A 1 362 517 describe un producto de almidón lentamente digerible, que contiene almidones de bajo contenido en amilosa, tal como almidón céreo. La fuente nativa de los almidones descritos puede ser tapioca.

10 El documento EP-A 1 362 869 describe una composición de almidón de resistencia, preparada por medio de desramificación completa de un almidón de bajo contenido en amilosa que comprende a-glucanos cristalinos, lineales y completamente desramificados.

Sumario de la invención

15 La presente invención se refiere a una mezcla de hidrocoloides que exhibe una textura innovadora en las composiciones. La mezcla consiste esencialmente en un almidón que ha sido desramificado enzimáticamente y un almidón que no contiene una elevada cantidad de amilosa que ha sido estabilizado e inhibido en una proporción de 0,8:1 a 8:1.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención se refiere a una mezcla de hidrocoloides que exhibe una textura innovadora en las composiciones. La mezcla consiste esencialmente en un almidón céreo que contiene menos de 50% de amilosa por peso de almidón que ha sido desramificado enzimáticamente y un almidón que no contiene una elevada cantidad de amilosa que ha sido estabilizado e inhibido en una proporción de 0,8:1 a 8:1.

Almidón céreo o de bajo contenido de amilosa significa un almidón o producto que contiene almidón (en lo sucesivo, almidón o producto que contiene almidón será denominado almidón) que contiene menos de 10% en peso de amilosa, en una realización menos de 5%, en otra menos de 2% y en otra realización más menos de 1% en peso de amilosa del almidón.

25 Almidón que no contiene una elevada cantidad de amilosa significa un almidón que contiene menos de 50% en peso de amilosa del almidón.

Desramificado significa que el almidón ha sido hidrolizado enzimáticamente por medio de una enzima que degrada específicamente las uniones alfa-1,6-D-glucosídicas de la molécula de almidón.

30 Granular significa que el almidón ha conservado su estructura granular y presenta cierta cristalinidad, de manera que no se destruyen la birrefringencia ni la cruz de Malta bajo luz polar.

35 Fluidez en agua (WF) significa la medición empírica de viscosidad en una escala de 0-90 y es conocida en la técnica. La fluidez en agua se determina usando un viscosímetro rotacional de Thomas de tipo cizalladura (comercializado por Arthur A. Thomas CO., Filadelfia, PA), estandarizado a 30° C con un aceite estándar que tiene una viscosidad de 24,73 cps, requiriendo el aceite $23,12 \pm 0,05$ s para 100 revoluciones. Las mediciones exactas y reproducibles de fluidez en agua se obtienen por medio de determinación del tiempo que transcurre para 100 revoluciones a diferentes niveles de sólidos, dependiendo del grado de conversión del almidón: a medida que aumenta la conversión, disminuye la viscosidad.

40 Las fuentes típicas de los dos almidones de la mezcla incluyen cereales, tubérculos, raíces, legumbres y frutas. La fuente puede ser cualquier variedad de almidón que incluya sin limitación maíz, guisante, patata, boniato, plátano, cebada, trigo, arroz, sagú, amaranto, tapioca, arrurruz, cannas, avena o sorgo. El almidón se puede encontrar en la naturaleza o puede fabricarse usando almidones encontrados en la naturaleza. Según se usa en la presente memoria, el almidón nativo es uno que se encuentra en la naturaleza. También resultan apropiados almidones procedentes de una planta obtenida por medio de técnicas de cultivo estándar incluidos cruzamiento, translocación, inversión, transformación o cualquier otro método de ingeniería genética o cromosómica para incluir sus variaciones.

45 Además, el almidón procedente de una planta desarrollada a partir de mutaciones inducidas y variaciones de la composición genérica anterior, que se pueden producir por medio de métodos estándar conocidos de cultivo por mutación, también resulta apropiado en la presente memoria.

50 La mezcla contiene un almidón céreo que ha sido desramificado enzimáticamente para preparar una amilosa de cadena corta. En una realización, el almidón céreo es un almidón céreo de maíz. En una realización, se gelatiniza una suspensión del almidón céreo usando métodos conocidos en la técnica antes del tratamiento enzimático. Se pueden ajustar el nivel de sólidos, la temperatura y el pH de la dispersión de almidón para proporcionar una mejor actividad enzimática.

Se puede usar cualquier endoenzima que exhiba selectividad frente a la escisión de uniones-1,6 de la molécula de almidón, que deje las uniones-1,4 sustancialmente intactas, y que libere amilosa de cadena corta. Dichas enzimas incluyen, sin limitación, pululanasa (E.C. 3.2.1.41; pululano 6-glucanohidrolasa) e isoamilasa (E.C. 3.2.1.68). En una realización, la enzima usada es una pululanasa estable térmicamente obtenida a partir de una especie de *Bacillus*. Esta pululanasa catalizará la hidrólisis de las uniones alfa-1,6 en pululano y amilopectina, con la condición de que haya al menos dos unidades de glucosa en la cadena lateral. La pululanasa es un polímero lineal que consiste esencialmente en unidades de D-glucopiranosiltriosa unidas por medio de uniones alfa-1,6. En otra realización, la enzima usada es isoamilasa.

Los parámetros de la actividad enzimática variarán dependiendo de factores que incluyen la concentración de enzima, la concentración de sustrato, pH, temperatura, la presencia o ausencia de inhibidores y otros factores. Dependiendo del tipo de enzima, y/o su fuente, puede resultar necesario el ajuste de varios parámetros para lograr una tasa de desramificación suficiente y/u óptima. En una realización, la desramificación enzimática se lleva a cabo con el contenido de sólidos viable más elevado, con el fin de facilitar el secado posterior del almidón al tiempo que se mantienen tasas óptimas de desramificación. Por ejemplo, en una realización que usa pululanasa para producir un almidón apropiado para su uso como sustitutivo de grasas, se usa una dispersión de almidón pre-cocido con un contenido de hasta 28% de sólidos.

Las concentraciones óptimas de enzima y sustrato dependen del nivel de actividad enzimática que variará dependiendo de la fuente de enzima, el proveedor de enzima y la concentración de enzima proporcionada en los lotes que se comercializan. Aunque el proceso de la presente invención hace uso de una enzima en disolución, se pretende que los procesos que utilizan una enzima inmovilizada sobre un soporte sólido se encuentren dentro del alcance de la presente invención.

El experto reconocerá que se puede emplear un sistema de almidón con elevado contenido de sólidos (por ejemplo, por encima de 50% de sólidos) si se gelatiniza el almidón por medio de un proceso que produce la mezcla adecuada con el fin de combinar de manera uniforme la enzima y el almidón con un elevado contenido de sólidos. El profesional también reconocerá que es posible ajustar la temperatura, el tiempo de tratamiento y otros parámetros del proceso de desramificación enzimática para obtener un contenido de sólidos elevado. Se pretende que los procesos que emplean dispersiones de almidón con un elevado contenido de sólidos se encuentren dentro del alcance de la presente invención y se puedan usar para preparar amilosa de cadena corta.

La reacción puede transcurrir en presencia de tampones con el fin de garantizar que el pH tenga un valor más deseable durante toda la degradación. Los tampones tales como acetatos, citratos o las sales de otros ácidos débiles resultan aceptables así como otros tampones conocidos en la técnica. Por ejemplo, cuando la enzima es una pululanasa de *Bacillus* y la temperatura es de 60° C, en una realización, la reacción se puede llevar a cabo a un pH de entre 3,0 y 7,5, en otra de entre 4,5 y 5,5 y en otra más a aproximadamente 5,0.

En una realización en la cual la enzima es una pululanasa de *Bacillus* y el pH es de 5,0, se mantiene la dispersión acuosa de almidón a una temperatura de 25-100° C, en otra realización a 55-65° C y en una tercera realización a aproximadamente 60° C durante la desramificación enzimática. No obstante, se pueden usar otras condiciones, en particular cuando se desee que los tiempos de tratamiento sean cortos.

El tratamiento enzimático continúa hasta que se produce la cantidad deseada de amilosa de cadena corta. Se puede medir el avance del tratamiento enzimático mediante varios métodos. Se puede determinar el punto final por medio de variación en la viscosidad de la dispersión de almidón, por medio de cromatografía de permeabilidad en gel, reducción del contenido de grupos, reacción con yodo o por medio de cualquier otro método conocido en la técnica para medir el grado de desramificación enzimática de la molécula de almidón.

En una realización, se mide el punto final de la desramificación determinando la viscosidad de una dispersión de almidón a 72° F (22° C) usando el método de viscosidad en embudo que se explica en la sección de los Ejemplos. El método de viscosidad en embudo es un método simple, rápido y muy conocido para determinar la viscosidad, en el que se registra la cantidad de tiempo necesario para que una cantidad estándar de suspensión de almidón fluya a través de un embudo de tamaño estándar. En una realización, la viscosidad en embudo es de 0 a 25 segundos, en una segunda realización de 0 a 12 segundos.

En otra realización, se mide el grado de desramificación de almidón por medio de cromatografía de permeabilidad en gel. Tras separar el almidón en sus fracciones de peso molecular diferente, se determina el porcentaje de amilosa de cadena corta calculando el porcentaje, en peso, de fracción de bajo peso molecular del almidón parcialmente desramificado. El profesional debe entender que estos porcentajes son aproximadamente iguales a la cantidad de amilosa de cadena corta que ha sido liberada de la amilopectina por medio de la enzima de desramificación. El error experimental de la cromatografía de permeabilidad en gel (por ejemplo, debido a la contaminación por parte del enzima, o por parte de azúcares o dextrinas introducidos con el almidón, la disolución de enzima, el tampón u otros componentes del proceso) puede dar lugar a un porcentaje de fracción de bajo peso molecular que puede variar hasta 5% más o menos del porcentaje de amilosa de cadena corta de la muestra de almidón.

El porcentaje de amilosa de cadena corta necesario para una aplicación particular depende del tipo de almidón

- utilizado, la presencia y la naturaleza de cualesquiera grupos sustituyentes y del grado de conversión. El profesional será capaz de escoger el almidón apropiado y determinar la desramificación necesaria para cualquier uso final particular con un mínimo de experimentación. En una realización, se desramifica el almidón para dar lugar a suficiente amilosa de cadena corta, con el fin de crear una mezcla que comprenda de 12 a 100% de amilosa de cadena corta, en otra realización de 35 a 100% de amilosa de cadena corta. En una realización, la amilosa de cadena corta es mayor de 80%, en otra mayor de 85%, y en otra realización, más de 89%. El experto en la técnica reconocerá que se pretende que sustancialmente 100% de amilosa signifique que comprende teóricamente 100% en peso, de cadenas lineales y, en la práctica, que se encuentra tan altamente desramificada que la actividad enzimática adicional no produce cambio alguno medible en el porcentaje de cadenas lineales.
- 5
- Después de haber alcanzado el grado deseado de desramificación de almidón, se puede desactivar la enzima por medios conocidos en la técnica. Por ejemplo, se desactiva de forma rápida la pululanasa a temperaturas por encima de aproximadamente 70° C, por tanto, se puede detener la reacción de manera conveniente aumentando la temperatura de la dispersión de almidón hasta al menos 75° C durante aproximadamente 15 minutos.
- 10
- En una realización, el almidón se pregelatiniza (un almidón de hinchamiento en agua fría, precocido) y en otra realización será un almidón de fluidez convertido posteriormente por medio de degradación con ácido débil, formación térmica de dextrinas, degradación de alfa-amilasa o uno cualquiera de los diferentes métodos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, M. W. Rutenberg, "Starch and Its Modifications" P. 22-36, en Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, R. L. Davidson, editor, McGraw Hill, Inc., Nueva York, N.Y., 1980. Se puede usar una combinación de una o más de estas técnicas de conversión. La conversión se puede llevar a cabo antes o después del tratamiento enzimático. En una realización, se convierte el almidón hasta un valor de fluidez en agua (WF) de hasta aproximadamente 60.
- 15
- En otra realización, el almidón se modifica químicamente por medio de reticulación, esterificación o eterificación. Dicha modificación química se puede llevar a cabo antes o después del tratamiento enzimático y puede ser hasta cualquier grado de sustitución. En una realización, el almidón se trata con un derivado hidrófobo, en otra con un anhídrido alquenil succínico y en otra más, con un anhídrido octenil succínico. En otra realización más, el almidón se trata con un anhídrido octenil succínico para formar un éster de almidón, usando suficiente reactivo para que dé lugar a un derivado de almidón que contiene de 0,25 a 3% en peso de succinato de octenilo.
- 20
- La mezcla además contiene un almidón que no contiene una elevada cantidad de amilosa que ha sido estabilizado e inhibido. Dichas modificaciones son muy conocidas en la técnica ya que son técnicas de modificación.
- 25
- En una realización, el almidón se estabiliza como se muestra a continuación. Se prepara una suspensión acuosa de almidón que contiene de 10 a 40% de sólidos. Se añade de 20 a 30% de sulfato de sodio basado en el peso de almidón. Posteriormente, se ajusta el pH hasta 11-13 por medio de la adición de una disolución de hidróxido de sodio al 3% en una cantidad de 40 a 60% basado en el peso de almidón. Se añade un agente estabilizador en una cantidad suficiente para proporcionar estabilidad frente a la retrogradación durante el almacenaje del almidón. Se modifica la temperatura hasta una temperatura por debajo de 50° C y se deja que el proceso continúe durante 18 a 24 horas.
- 30
- Se añade el agente estabilizador en una cantidad de 1% a 25%, en una realización de 3 a 20%, y en otra realización de 5 a 15%, en peso de almidón. Los agentes estabilizadores apropiados para la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno y propileno, acetato, fosfato y succinatos tales como anhídridos octenil succínicos. En una realización, el agente estabilizador es óxido de propileno y se añade en una cantidad de 1% a 25%, en otra realización de 3 a 10% y en otra realización más de 5 a 10% en peso de almidón.
- 35
- En una realización, se inhibe el almidón como se muestra a continuación. Se ajusta la temperatura de una suspensión de almidón hasta una temperatura de 30° C y se inhibe mediante la adición de un agente de reticulación. Las temperaturas a las cuales se pueden usar son conocidas en la técnica y dependen del agente de reticulación usado, el tiempo y el pH de la reacción, y el grado de reticulación deseado.
- 40
- Los agentes de reticulación apropiados para la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, anhídrido mixto adípico/acético, epiclorhidrina, trimetafosfato de sodio, trimetafosfato de sodio/tripolifosfato de sodio, acroleína y oxiclورو de fósforo. En una realización, el agente de reticulación es oxiclورو de fósforo.
- 45
- La epiclorhidrina o el oxiclورو de fósforo se añaden en una cantidad de 0,001 a 1%, en una realización de 0,01 a 0,15% y en otra realización más de 0,01 a 0,05% en peso del almidón.
- 50
- El anhídrido mixto adípico/acético, trimetafosfato de sodio o trimetafosfato de sodio/tripolifosfato de sodio se añaden en una cantidad de 0,1 a 10%, en una realización de 0,1 a 1,5% y en otra realización más de 0,1 a 0,5% en peso del almidón.
- La acroleína se añade en una cantidad de 0,001 a 0,6%, en una realización de 0,1 a 0,4% en peso del almidón.
- 55
- Se deja que la reacción continúe durante de aproximadamente 15 minutos a 24 horas dependiendo de la temperatura y el pH de la reacción, el agente de reticulación y el grado de inhibición deseado: la elección del tiempo

de reacción será competencia del experto en la técnica y en una realización es un tiempo suficiente para hacer que el gránulo permanezca intacto en forma de partícula hinchada tras la cocción.

5 Se pretende que la inhibición incluya no solo almidones inhibidos químicamente o almidones reticulados, sino también almidón inhibido térmicamente. La inhibición térmica es muy conocida, véase, por ejemplo, el documento WO 95/04082 y el documento WO 96/40794.

La inhibición se puede llevar a cabo bien antes o bien después de la estabilización, y en una realización se lleva a cabo tras la estabilización. En una realización, tras la modificación, se ajusta el pH hasta aproximadamente 3,0 con ácido sulfúrico y se mantiene durante una hora para retirar el agente estabilizador que no ha reaccionado.

10 Se entiende que los métodos de estabilización e inhibición anteriores son ilustrativos. Se pueden usar otros métodos, conocidos en la técnica. Por ejemplo, véase Wurzburg, O.B., Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press, Inc.: Florida (1986).

En una realización, la estabilización se lleva a cabo usando óxido de propileno y la inhibición se lleva a cabo usando oxiclóruo de fósforo.

15 En una realización, el segundo componente de la mezcla, el almidón estabilizado e inhibido debe permanecer en estado granular. El experto en la técnica es consciente de los procedimientos que tienden a gelatinizar el almidón de manera que ya no esté formado por gránulos de almidón, tal como calentamiento en agua.

El segundo componente de la mezcla presenta un volumen de hinchamiento de 10 a 60, en otra realización de 10 a 25, en una realización adicional de 25 a 40, y en otra realización más de 40 a 60. El volumen de hinchamiento se determina usando la metodología definida en la sección de los Ejemplos.

20 El almidón puede purificarse para eliminar impurezas, subproductos, olores y colores desagradables por medio de métodos conocidos en la técnica tales como diálisis, filtración, procesos de intercambio iónico o centrifugación. Posteriormente, se puede ajustar el pH del almidón y/o se puede secar usando métodos conocidos en la técnica tales como secado en tambor, secado por pulverización, liofilización o secado al aire. Dicha purificación y/o secado se pueden llevar a cabo sobre almidones individuales o almidones mezclados, con tal de que la metodología no afecte de manera negativa a los requisitos del almidón.

La mezcla presenta un valor de tensión de fractura de 1,5 kPa a 5,5 kPa. Se determina el valor de fractura usando la metodología definida en la sección de los Ejemplos.

La mezcla presenta un valor de deformación de fractura de 0,35 a 0,86 mm/mm. Se determina el valor de deformación de fractura usando la metodología definida en la sección de los Ejemplos.

30 La mezcla resultante contiene por un lado almidón céreo que ha sido desramificado enzimáticamente usando una endoenzima y, por otro, almidón que no contiene una elevada cantidad de amilosa que ha sido estabilizado e inhibido. La proporción de almidón desramificado enzimáticamente con respecto al almidón estabilizado e inhibido es de 0,8:1 a 8:1 y en otra realización la proporción es de 1:1 a 5:1.

35 Se puede usar la mezcla en cualquier producto apto para ingestión, en particular en productos alimentarios. Los productos alimentarios incluyen, sin limitación, aliños, incluidos los aliños que se pueden verter y aliños que se pueden servir con cuchara; rellenos para pasteles, incluidos los rellenos de fruta y crema; salsas, incluidas las salsas blancas y salsas de base láctea tales como salsas de queso; jugos de carne; jarabes bajos en calorías; pudín; natillas; yogures; cremas agrias; bebidas, incluidas las bebidas de base láctea; glaseados; y sopas. Además, se pretende que los productos alimentarios incluyan los que experimentan diferentes condiciones de procesado y almacenaje que incluyen, pero sin limitarse a, destilación, envasado con relleno aséptico, refrigeración y congelación.

40 El producto contendrá ingredientes adicionales diferentes de la mezcla, específicamente al menos un ingrediente adicional apto para ingestión (comestible). En una realización, el producto contendrá al menos la mezcla y agua. Otros ingredientes aptos para ingestión son conocidos en la técnica e incluyen, sin limitación, sólidos de la leche, huevos, azúcar, maltodextrina y harina.

45 La mezcla se puede usar en cualquier cantidad necesaria para lograr la textura deseada en el producto final. En una realización, la mezcla proporciona el producto con una textura gomosa, elástica y no pegajosa. El almidón se puede añadir en cualquier cantidad desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 15% de la composición en peso. En una realización, se añade la mezcla de manera que el producto contenga una concentración del segundo componente (almidón estabilizado e inhibido) en una cantidad de al menos 4,5%, en otra realización de al menos 6,5%, y en otra realización más de al menos 8% en peso del producto. En otra realización más, se añade la mezcla de manera que el producto contenga la mezcla en una concentración de 6,5% a 15%, y en otra realización más de 4,5 a 12% en peso del producto.

Realizaciones adicionales

Se presentan las siguientes realizaciones para ilustrar y explicar aún más la presente invención, y no deben considerarse limitantes en ningún caso.

- 5 1. Una mezcla que consiste esencialmente en un almidón céreo que ha sido desramificado enzimáticamente y un almidón que no contiene una cantidad elevada de amilosa que ha sido estabilizado e inhibido en una proporción de 0,8:1 a 8:1.
2. La mezcla de la realización 1, en la que ambos almidones son almidones céreos de maíz.
3. La mezcla de la realización 1, en la que el almidón que no contiene una cantidad elevada de amilosa es almidón de tapioca.
- 10 4. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-3, en la que el almidón estabilizado e inhibido es un almidón granular.
5. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-4, en la que el almidón estabilizado e inhibido ha sido estabilizado con óxido de propileno e inhibido con oxiclورو de fósforo.
- 15 6. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-5, en la que el almidón desramificado ha sido desramificado usando isoamilasa.
7. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-5, en la que el almidón desramificado ha sido desramificado usando pululanasa.
8. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-7, en la que el almidón desramificado está desramificado hasta más de 80% de amilosa de cadena corta.
- 20 9. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-7, en la que el almidón desramificado es desramificado hasta más de 85% de amilosa de cadena corta.
10. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-9, en la que el almidón estabilizado e inhibido presenta un volumen de hinchamiento de 10-60.
- 25 11. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-10, en la que la mezcla tiene un valor de tensión de fractura de 1,5 kPa y 5,5 kPa.
12. La mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-11, en la que la mezcla presenta un valor de deformación de fractura de 0,35 a 0,86 mm/mm.
- 30 13. La mezcla de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1-12, en la que la proporción de almidón céreo que ha sido desramificado enzimáticamente con respecto al almidón que no contiene una cantidad elevada de amilosa es de 1:1 a 5:1.
14. Un producto que comprende la mezcla de una cualquiera de las realizaciones 1-13 y al menos un ingrediente adicional apto para ingestión.
15. El producto de la realización 14, en el que la mezcla se añade en una cantidad de 0,01% a 15% del peso de la composición.
- 35 16. El producto de la realización 14 ó 15, en el que el almidón estabilizado e inhibido está en una concentración de al menos 4,5% (peso/peso) del producto.
17. El producto de la realización 16, en el que el almidón estabilizado e inhibido está en una concentración de al menos 6,5% (peso/peso) del producto.
- 40 18. El producto de la realización 17, en el que el almidón estabilizado e inhibido está en una concentración de al menos 8% (peso/peso) del producto.
19. El producto de una cualquiera de las realizaciones 14-18, en el que la mezcla está en una concentración de 6,5% a 15% (peso/peso) del producto.
20. El producto de la realización 19, en el que la mezcla está en una concentración de 4,5% a 12% (peso/peso) del producto.

45 Ejemplos

Se evaluaron los siguientes almidones, explicados en la Tabla 1, en los ejemplos.

Tabla 1 - Descripción de los almidones

N.º ID	Breve descripción	Preparación del almidón	Volumen de hinchamiento Q (ml/g)
A	Almidón céreo de maíz desramificado enzimáticamente	Almidón céreo de maíz dispersado tratado con aproximadamente 400 l de Promozyme al 6% (de Novo) hasta que se obtiene aproximadamente 85% de amilosa de cadena corta y se recupera por medio de secado por pulverización	
B	Almidón céreo de maíz tratado con óxido de propileno y oxiclورو de fósforo	Almidón céreo de maíz tratado con PO para obtener aproximadamente 6,6% de PO unido y además tratado con aproximadamente 0,004% de POCl_3	41,4
C	Almidón céreo de maíz tratado con óxido de propileno y oxiclورو de fósforo	Almidón céreo de maíz tratado con PO para obtener aproximadamente 5,2% de PO unido y además tratado con aproximadamente 0,036% de POCl_3	22,8
D	Almidón céreo de maíz tratado con óxido de propileno y oxiclورو de fósforo	Almidón céreo de maíz tratado con PO para obtener aproximadamente 3,4% de PO unido y además tratado con aproximadamente 0,0065% de POCl_3	39,2
E	Almidón de tapioca tratado con almidón de tapioca de propileno tratado con óxido de propileno y oxiclورو de fósforo	Almidón de tapioca tratado con PO para obtener aproximadamente 5,0% de PO unido y además tratado con aproximadamente 0,011% de POCl_3	24,8

Se usaron los siguientes métodos a lo largo de todos los ejemplos.

Método de medición de tensión de fractura y deformación de fractura

- 5 Se midieron la deformación de fractura ε y la tensión de fractura (τ) en muestras gelificadas únicamente a través de mediciones de compresión.

Se usó un dispositivo de ensayo de tracción universal modelo 5565 para someter a ensayo todos los geles de almidón. Se utilizó una velocidad de cruceta de 4 mm/mm/min para el ensayo. Se usó una celda de carga de 50 Newton para las mediciones. Se estableció el método de ensayo de gel con una precarga de 0,01 N.

- 10 Se cortaron piezas cilíndricas grandes de gel usando un perforador de corcho N.º 15 para obtener un diámetro de muestra de aproximadamente 20,5 mm y una altura de aproximadamente 20 mm. Se lubricó la superficie de las muestras con aceite de silicona.

Se midieron las dimensiones de cada sección de gel antes del ensayo usando un micrómetro digital y se usaron estas dimensiones en el cálculo de la tensión de fractura y de la deformación de fractura.

- 15 Se usó una platina de 150 mm para someter a ensayo las muestras gelificadas. Se colocó cada pieza de muestra cilíndrica entre las platinas como se muestra en la Figura 1. El ensayo comenzó con la platina superior moviéndose en sentido descendente y comprimiendo la muestra hasta romperla. Se midieron los datos de fuerza por medio de la celda de carga como una función de la distancia y se calcularon la tensión y la deformación como se muestra a continuación.

- 20 *Figura 1 Configuración experimental para el ensayo de compresión lubricada*

Tensión de fractura

La tensión de fractura (τ) es la tensión generada en un material en el momento de la fractura que es típicamente la

tensión máxima en la curva de tensión-deformación que se muestra en la Figura 2. La tensión es la carga aplicada (F) dividida entre el área real del corte transversal (S) a través de la cual opera la carga. Tiene en cuenta el cambio de corte transversal que ocurre con la carga variable. La cantidad S es igual a $(\pi R^2 H_0/H)$, en la que R es el radio inicial de la muestra, H es la altura en un instante de tiempo, y H₀ es la altura inicial de la muestra y ΔH es el cambio en la altura durante el ensayo. La tensión real viene dada por:

$$\sigma_{\text{real}} = \frac{F(1 - \frac{\Delta H}{H_0})}{\pi R^2}$$

$$\sigma_{\text{real}} = \frac{F(1 - \frac{\Delta H}{H_0})}{\pi R^2}$$

Ecuación 1. Ecuaciones para la tensión en las que H₀ es la altura inicial del cilindro de muestra, ΔH es el cambio en la altura durante el ensayo, F es la fuerza medida durante el ensayo y R es el radio inicial del cilindro de muestra.

Deformación de fractura

La deformación de fractura es la deformación de un material en el momento de la fractura que es típicamente la deformación a la cual la tensión es máxima en la curva de tensión-deformación que se muestra en la Figura 2. La deformación es el porcentaje instantáneo del cambio de longitud de la muestra en el ensayo mecánico. Es igual al logaritmo neperiano de la proporción de la altura (H) en cualquier instante con respecto a la altura original (H₀).

$$\epsilon_{\text{real}} = -\ln(1 - \frac{\Delta H}{H_0})$$

Ecuación 2. Ecuaciones para la deformación en las cuales H₀ es la altura inicial del cilindro de muestra y ΔH es el cambio de altura durante el ensayo.

Figura 2. Curva típica de tensión-deformación con la tensión de fractura y la deformación de fractura marcadas en el máximo de la curva de tensión-deformación. Se muestran múltiples ensayos.

Método de mediciones para el volumen de hinchamiento

Para medir el volumen de hinchamiento, se sigue el procedimiento que se muestra a continuación:

Preparar 80 g de suspensión de almidón con 5% de sólidos anhidros en un vaso de precipitados de cocción. Usar el disolvente apropiado para la cocción (datos usados a partir de tampón de pH 6,5, tampón de pH 3, etc.)

Cocer durante 20 minutos usando un baño de agua en ebullición. El grado de cocción es importante, de manera que es preciso garantizar que se establece el baño de forma reproducible (es mejor saber que la temperatura del baño se encuentra por encima de 95° C durante el transcurso de los 20 minutos. Esto no se puede hacer simplemente ajustando el baño de agua de manera que ebulle intensamente, ya que el nivel del agua puede verse reducido de forma significativa, y entonces puede ocurrir que la muestra no se encuentre a la temperatura deseada. Las mejores prácticas incluyen comprobar la temperatura del baño cada 5 minutos hasta que se obtengan buenos resultados reproducibles).

Permitir el enfriamiento, corregir la pérdida de humedad durante la cocción. (Registrar los pesos del vaso de precipitados con la suspensión y la varilla de agitación antes de la cocción, de manera que se pueda corregir la pérdida de humedad de forma sencilla).

Diluir hasta 1% de sólidos usando el mismo disolvente que se usó para la cocción del almidón. Para preparar la dilución, mezclar 21 gramos de la fracción cocida al 5%, con 84 gramos de disolvente (total 105 gramos), en un vaso de precipitados de 250 ml, y agitar usando una placa magnética durante 10 minutos.

Colocar una probeta graduada de 100 ml sobre una balanza de escala plana. Tarar. Transferir 100 gramos de la fracción cocida diluida al interior de la probeta (El nivel debería alcanzar aproximadamente 98-99 ml de la probeta). Cubrir la probeta con película de parafina.

5 Dejar la muestra sedimentar durante 24 horas. Registrar el volumen de muestra sedimentada en mililitros.

El volumen de hinchamiento, q , es el volumen de material sedimentado en ml dividido entre la masa del material sedimentado.

10 Método para evaluación visual formal

Las muestras fueron evaluadas siempre de forma visual por de una a cinco personas y se registró el comportamiento observado (ensayo de cuchara, impresión en boca).

15 Viscosidad en embudo

20 Se ajusta la dispersión de almidón objeto de ensayo hasta 19% (peso/peso) medido en un refractómetro. Se controla la temperatura de la dispersión a 22 grados centígrados. Se mide un total de 100 ml de dispersión de almidón en una probeta graduada. Posteriormente, se vierte en el interior de un embudo calibrado al tiempo que se usa el dedo para cerrar el orificio. Se deja que una pequeña cantidad fluya al interior de la parte graduada para eliminar el aire retenido y el resto se vierte de nuevo al interior del embudo. A continuación se invierte la probeta graduada sobre el embudo para que caigan (fluyan) los contenidos al interior del embudo al tiempo que la muestra se mueve. Usando un temporizador, se registra el tiempo necesario para que la muestra de 100 ml fluya a través del vértice del embudo.

25 La parte de vidrio del embudo es un embudo de vidrio resistente estándar, de pared gruesa a 58 grados centígrados cuyo diámetro superior es de aproximadamente 9 a aproximadamente 10 cm, siendo el diámetro interior del tronco de aproximadamente 0,381 cm. El tronco de vidrio del embudo está cortado con una longitud aproximada de 2,86 cm desde el vértice, pulido al fuego con precaución y reajustado con una punta larga de acero inoxidable de aproximadamente 5,08 cm de largo y diámetro exterior de aproximadamente 0,9525 cm. El diámetro interior de la punta de acero es de aproximadamente 0,5952 cm en el extremo superior que se encuentra unido al tronco de vidrio y de aproximadamente 0,4445 cm en el extremo de salida de flujo con la restricción en la anchura que aparece a aproximadamente 2,54 cm desde los extremos. La punta de acero se encuentra unida al embudo de vidrio por medio de un tubo de Teflón. Se calibra el embudo de forma que permita que 100 ml de agua pasen a través de este en seis segundos usando el procedimiento anterior.

30 Se presentan los siguientes ejemplos para ilustrar más y explicar la presente invención y no deberían tomarse como limitantes en ningún caso. Todas las partes y porcentajes se proporcionan en peso y todas las temperaturas en grados Celsius (°C) a menos que se indique lo contrario.

40 Ejemplo 1- Almidón C céreo de maíz / Almidón A céreo de maíz desramificado en leche con 10% de azúcar

Material:

45 En el presente ejemplo, los inventores usaron

- Componente 1: almidón A céreo de maíz desramificado enzimáticamente
- Componente 2: almidón C céreo de maíz

50 Leche Entera + Azúcar (Azúcar superfino Domino)

Mezcla:

55 Se preparó una disolución al 10 % de azúcar usando leche entera. Se mezclaron en seco los almidones, posteriormente se agitaron a mano junto con la leche y la disolución de azúcar. Posteriormente, se cocieron las muestras de 100 gramos en un baño de ebullición estándar durante 20 minutos, agitando durante los primeros 3 minutos y posteriormente se cubrieron y se dejaron durante los 17 minutos restantes. Se retiraron las fracciones cocidas del baño, se corrigieron en cuanto a la evaporación y se dividieron, en estado caliente, en un recipiente de plástico de 2 onzas (56,70 g) y un tubo de acero inoxidable.

60 Tanto los recipientes como los tubos se refrigeraron durante la noche.

Se retiraron todas las muestras del frigorífico y se dejó que alcanzaran la temperatura ambiente antes de la evaluación.

65

Evaluación

Se midieron la deformación de fractura (ϵ) y la tensión de fractura (τ) para muestras gelificadas.

5 Las muestras fueron evaluadas siempre de forma visual por una persona y se registró el comportamiento observado.

Resultados para las mezclas de almidón C céreo de maíz modificado / almidón A céreo de maíz desramificado:

Tabla 2. Ingredientes para un pudin

Muestra	Cantidad usada de A+C [% peso/peso]	Proporción [C:A]	Cantidad usada de leche con 10% de azúcar [% peso/peso]	Descripción	Tensión de fractura (kPa)	Deformación de Fractura (mm/mm)
1	6%	3:1	94%	gel blando	demasiado blando para medir	demasiado blando para medir
2	6%	5:1	94%	gel blando	demasiado blando para medir	demasiado blando para medir
3	10%	1:1	90%	gel firme	1,95 ± 0,04	0,38 ± 0,01
4	10%	3:1	90%	gel firme	2,55 ± 0,1	0,41 ± 0,02
5	10%	5:1	90%	gel firme	3,04 ± 0,36	0,46 ± 0,02
6	10%	9:1	90%	gel blando	5,69 ± 0,08	0,55 ± 0,02
7	10%	1:5	90%	gel blando no elástico	demasiado blando para medir	demasiado blando para medir
8	10%	1:3	90%	gel blando no elástico	demasiado blando para medir	demasiado blando para medir

10

Ejemplo 2 - Almidón B céreo de maíz / Almidón A céreo de maíz desramificado en leche con 10% de azúcar

Material:

15 En el presente ejemplo, los inventores usaron

- Componente 1: almidón A céreo de maíz desramificado enzimáticamente
- Componente 2: almidón B céreo de maíz

20 Leche Entera + Azúcar (Azúcar superfino Domino)

Mezcla:

25 Se preparó una disolución al 10% de azúcar usando leche entera. Se mezclaron en seco los almidones, posteriormente se agitaron a mano junto con la leche y la disolución de azúcar. Posteriormente, se cocieron las muestras de 100 gramos en un baño de ebullición estándar durante 20 minutos, agitando durante los primeros 3 minutos y posteriormente se cubrieron y se dejaron durante los 17 minutos restantes. Se retiraron las fracciones cocidas del baño, se corrigieron en cuanto a la evaporación y se dividieron, en estado caliente, en un recipiente de plástico de 2 onzas (56,70 g) y un tubo de acero inoxidable.

30

Tanto los recipientes como los tubos se refrigeraron durante la noche.

Se retiraron todas las muestras del frigorífico y se dejó que alcanzaran la temperatura ambiente antes de la evaluación.

35

Evaluación

Se midieron la deformación de fractura y la tensión de fractura para muestras gelificadas.

5 Las muestras fueron evaluadas siempre de forma visual por una persona y se registró el comportamiento observado.

Resultados para las mezclas de [almidón B céreo de maíz modificado / almidón A céreo de maíz desramificado]:

Tabla 3. Ingredientes para un pudin

Muestra	Cantidad usada de A+B [% peso/peso]	Proporción [B:A]	Cantidad usada de leche con 10% de azúcar [% peso/peso]	Descripción	Tensión de fractura (kPa)	Deformación de Fractura (mm/mm)
1	4%	3:1	96%	gel blando	demasiado blando para medir	demasiado blando para medir
2	4%	5:1	96%	gel blando	demasiado blando para medir	demasiado blando para medir
3	10%	1:1,2	90%	gel firme	5,38 ± 0,31	0,86 ± 0,04

10 El comportamiento ilustrado en la figura 3 siguiente es para ilustrar la proporción como una función de la cantidad usada (sólido total) de los dos almidones. *Figura 3 Proporción de almidón céreo de maíz / almidón A céreo de maíz desramificado como una función de la cantidad total usada de almidón (%) en las mezclas [A+B] y [A+C].*
 15 *Los triángulos representan muestras no gelificadas [A+B]. Los círculos representan muestras gelificadas [A+B]. Los trapecoides representan muestras no gelificadas [A+C]. Los cuadrados representan muestras gelificadas [A+C].*

Ejemplo 3 - Almidón D céreo de maíz / Almidón A céreo de maíz desramificado en una mezcla de leche y azúcar

Material:

20 En el presente ejemplo, los inventores usaron

- Componente 1: almidón A céreo de maíz desramificado enzimáticamente
- Componente 2: almidón D céreo de maíz

25 1,5 % de leche entera (leche semidesnatada - *Hansano-Milch AG, Alemania*)
 Proteína 3,3%
 Carbohidrato 4,8%
 30 Azúcar (*Sweet family - Nordzucker Braunschweig, Alemania*)
 Maltodextrina C*Dry MD 01915 (*Cerestar*) DE 18,5
 Thermomix TM 31 (*Vorwerk & Co. KG, Mühlenweg 17-37, 42270 Wuppertal, Alemania*).

Mezcla:

35 Se mezclaron los almidones con el azúcar. Se llenó Thermomix TM 31 con leche. Se agitó suavemente la leche (ajuste de cizalladura de la etapa 1: 100 rpm) y se añadió lentamente la mezcla seca a la leche. Se calentó la suspensión de leche hasta 80° C, al tiempo que se agitaba suavemente. Se coció la mezcla durante ~ 6 min hasta obtener un buen grado de cocción del almidón granular (evaluación microscópica). A continuación, se dividió la mezcla en dos partes, una de las cuales se introdujo en caliente en el interior de vasos de precipitados de plástico estériles de 180 ml y la otra se enfrió hasta 25° C en un baño con hielo y se introdujo posteriormente en vasos de precipitados de plástico estériles de 180 ml. Se guardaron las muestras durante la noche en un frigorífico a 5° C.

Evaluación

45 Se evaluaron sensorialmente todas las muestras un día después de la producción a temperatura ambiente. Las muestras fueron evaluadas siempre visualmente por cinco personas y se registró el comportamiento observado.

Tabla 4. Ingredientes para un pudin

Muestra	Cantidad usada de A+D [% peso/peso]	Proporción [D:A]	Cantidad usada de leche (UHT, 1,5% de grasa) [% peso/peso]	Maltodextrina C*Dry MD 01915	Azúcar	Descripción
1	3%	2:1	88%	8,00	1,00	Demasiado fino
2	7%	1:2,5	88%	4,00	1,00	Gredoso/no arenoso
3	11%	1,2:1	88%	0,00	1,00	Pegajoso/estructura de clara de huevo
4	3%	2:1	82%	8,00	7,00	Demasiado fino
5	9%	2:1	85%	2,00	4,00	Pegajoso
6	5%	4:1	85%	6,00	4,00	Demasiado fino

Para las presentes composiciones, se mantuvo constante el contenido total de sólidos de los almidones y otros ingredientes en 12% usando azúcar y maltodextrina.

5

Ejemplo 4 - Almidón E céreo de maíz / Almidón A céreo de maíz desramificado en leche y azúcar

Material:

10 En el presente ejemplo, los inventores usaron

- Componente 1: almidón A céreo de maíz desramificado enzimáticamente
- Componente 2: almidón E céreo de maíz

15 Leche entera + Azúcar (Azúcar superfino Domino)

Mezcla:

20 Se mezclaron en seco los almidones, se añadieron a un recipiente con la leche y se agitaron a mano para mezclarlos bien. Se pasó la mezcla a la caldera Thermomix. Se fijó la cizalladura de la etapa 1 (100 rpm) y la temperatura en 200° F. Se mantuvo la temperatura en 200° F durante 25 minutos. Se introdujeron las muestras en caliente en el interior de recipientes y se dejaron enfriar sin tapa durante aproximadamente 5-10 minutos antes de taparlas e introducir las en el frigorífico.

25 Las muestras fueron evaluadas siempre de forma visual por una persona y se registró el comportamiento observado.

Se evaluaron la firmeza, el revestimiento en boca, el derretido y la viscosidad.

Resultados para mezclas de almidón E céreo de maíz modificado / almidón A céreo de maíz desramificado:

30

Tabla 5. Ingredientes para un pudin

Muestra	Cantidad usada de A+E [% peso/peso]	Proporción [E:A]	Cantidad usada de leche entera [% peso/peso]	Azúcar de grano fino	Descripción
1	9,25%	1,3:1	80%	10%	Gel firme - textura muy gelificada, casi una natilla espesa, parecido a un pastel de queso, viscosidad muy elevada
2	8,00%	1:1	82%	10%	Gel blando - bajo revestimiento en boca - derretido elevado
3	5,00%	4:1	85%	10%	No es un gel pero es espeso - bajo revestimiento en boca - derretido elevado

Ejemplo 5 - Componentes puros, almidón B céreo de maíz o almidón A céreo desramificado, en leche con 10% de azúcar

5 Material:

En el presente ejemplo, los inventores usaron
 - Componente 1: almidón A céreo de maíz desramificado enzimáticamente; o
 - Componente 2: almidón B céreo de maíz

10

Leche entera + Azúcar (Azúcar superfino Domino)

Mezcla:

15 Se preparó una disolución al 10 % de azúcar usando leche entera. Se agitaron a mano los almidones por separado en la leche y la disolución de azúcar. Posteriormente, se cocieron las muestras de 100 gramos en un baño de ebullición estándar durante 20 minutos, agitando durante los primeros 3 minutos y posteriormente se cubrieron y se dejaron durante los 17 minutos restantes. Se retiraron las fracciones cocidas del baño, se corrigieron en cuanto a la evaporación y se dividieron, en estado caliente, en un recipiente de plástico de 2 onzas (56,70 g) y un tubo de acero inoxidable.

20

Tanto los recipientes como los tubos se refrigeraron durante la noche.

25

Se retiraron todas las muestras del frigorífico y se dejó que alcanzaran la temperatura ambiente antes de la evaluación.

Tabla 6. Ingredientes para un pudin

Muestra	Cantidad usada de A [% peso/peso]	Cantidad usada de B [% peso/peso]	Cantidad usada de leche normal con 10% de azúcar [% peso/peso]	Descripción	Tensión de fractura (kPa)	Deformación de fractura (mm/mm)
1	10%	0%	90%	extremadamente blando - pasta espesa	0,46 ± 0,08	0,04 ± 0,02
2	0%	10%	90%	espesado	no se pudo determinar	no se pudo determinar

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una mezcla que consiste esencialmente en un almidón que no contiene una cantidad elevada de amilosa que contiene menos de 50% de amilosa en peso del almidón que ha sido estabilizado e inhibido y un almidón céreo que ha sido desramificado enzimáticamente en una proporción de 0,8:1 a 8:1.
2. La mezcla de la reivindicación 1, en la que ambos almidones son almidones céreos de maíz.
- 10 3. La mezcla de la reivindicación 1, en la que el almidón que no contiene una cantidad elevada de amilosa es almidón de tapioca.
4. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el almidón estabilizado e inhibido es un almidón granular.
- 15 5. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el almidón estabilizado e inhibido ha sido estabilizado con óxido de propileno e inhibido con oxocloruro de fósforo.
- 20 6. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el almidón desramificado ha sido desramificado usando isoamilasa o pululanasa.
7. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el almidón desramificado está desramificado hasta más de 80% de amilosa de cadena corta, preferentemente hasta más de 85% de amilosa de cadena corta.
- 25 8. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el almidón estabilizado e inhibido tiene un volumen de hinchamiento de 10-60.
9. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la mezcla tiene un valor de tensión de fractura de 1,5 kPa y 5,5 kPa.
- 30 10. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la mezcla presenta un valor de deformación de fractura de 0,35 a 0,86 mm/mm.
- 35 11. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que la proporción de almidón céreo que ha sido desramificado enzimáticamente con respecto a almidón que no contienen una cantidad elevada de amilosa es de 1:1 a 5:1.
12. Un producto que comprende la mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y al menos un ingrediente adicional apto para ingestión.
- 40 13. El producto de la reivindicación 12, en el que la mezcla se añade en una cantidad de 0,01% a 15% en peso de la composición.
- 45 14. El producto de la reivindicación 12 ó 13, en el que el almidón estabilizado e inhibido está en una concentración de al menos 4,5% (peso/peso) del producto.
15. El producto de la reivindicación 16, en el que el almidón estabilizado e inhibido está en una concentración de al menos 6,5% (peso/peso), preferentemente de al menos 8% (peso/peso) del producto.
- 50 16. El producto de una cualquiera de las reivindicaciones 12-15, en el que la mezcla está a una concentración de 6,5% a 15% (peso/peso), preferentemente de 4,5% a 12% (peso/peso) del producto.

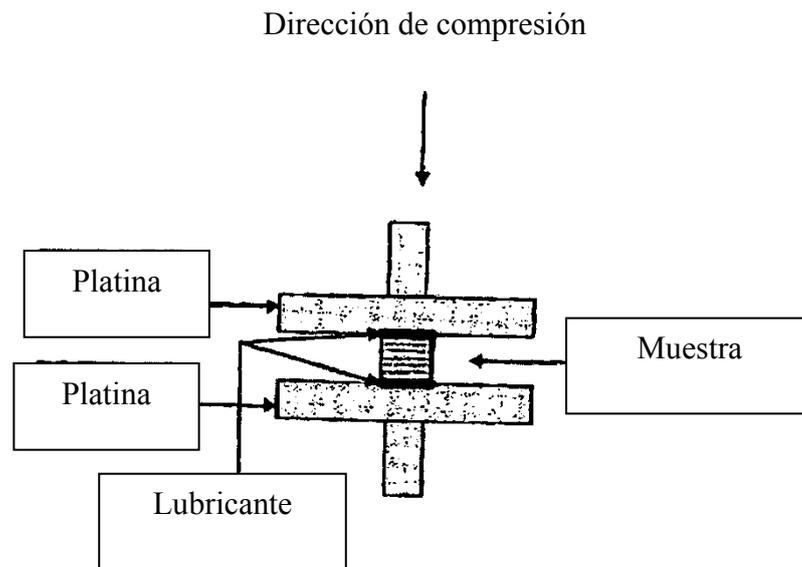


Fig. 1

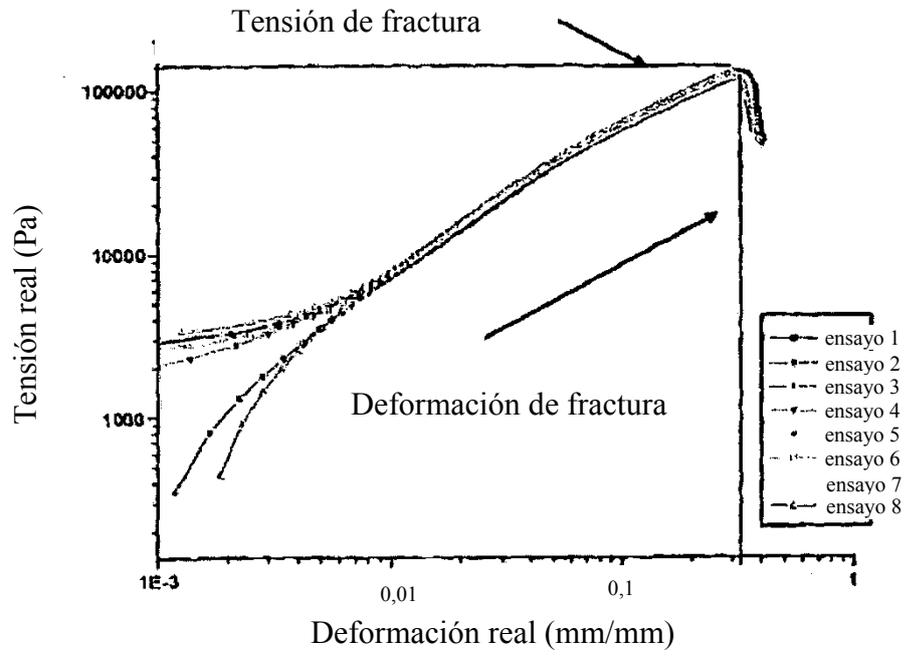


Fig. 2

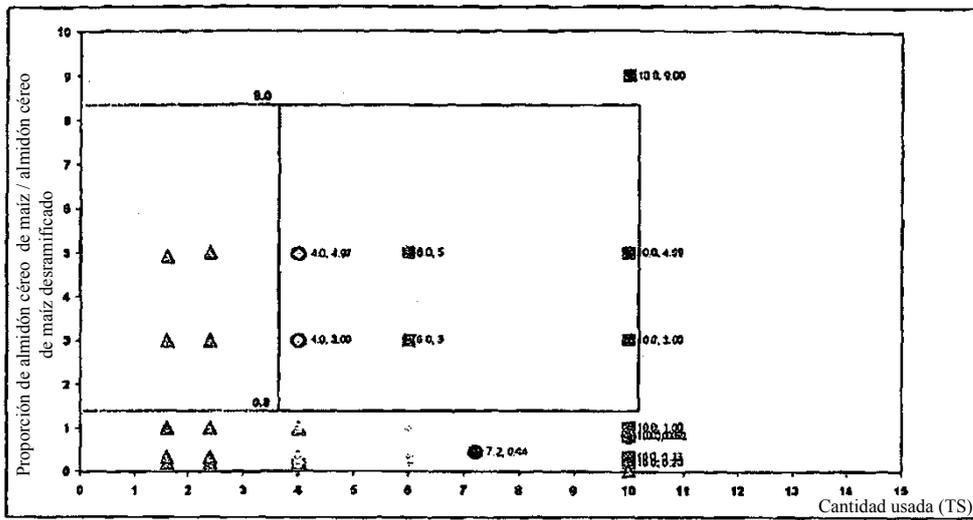


Fig. 3