

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 914**

51 Int. Cl.:

C08B 30/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2005 E 05803277 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1802661**

54 Título: **Almidón resistente a enzimas y método para su producción**

30 Prioridad:

08.10.2004 US 961383

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

15.04.2013

73 Titular/es:

**TATE & LYLE INGREDIENTS AMERICAS LLC
(100.0%)
5450 Prairie Stone Parkway
Hoffmann Estates IL 60192, US**

72 Inventor/es:

**RICHMOND, PATRICIA, A.;
YACKEL, WALTER, C.;
HARRIS, DONALD, W.;
EILERS, THOMAS, A.;
MARION, ERIC, A. y
STANLEY, ETHEL, D.**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 400 914 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

Almidón resistente a enzimas y método para su producción

5 El almidón comprende dos polisacáridos: amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero generalmente lineal de unidades de glucosa conectadas mediante enlaces alfa-1-4-glicosídicos. La amilopectina es un polímero ramificado en el que muchas de las unidades de glucosa están conectadas mediante enlaces alfa-1-4-glicosídicos, pero algunas están conectadas mediante enlaces alfa-1-6-glicosídicos.

10 La alfa-amilasa es una enzima que está presente en el cuerpo humano y que hidroliza enlaces alfa-1-4 para dar almidón, conduciendo así a la digestión del almidón. En determinadas situaciones es deseable producir un almidón que resista la hidrólisis mediante alfa-amilasa, por ejemplo para disminuir el contenido calórico del almidón, o para aumentar su contenido en fibra alimenticia. Sin embargo, los intentos para producir tal almidón en el pasado han presentado uno o más problemas, tales como coste y complejidad del proceso, dificultades de manipulación del producto, o un rendimiento aceptable en sistemas de alimentos. Como ejemplo específico, algunos almidones resistentes a alfa-amilasa han tendido a comprender materiales particulados finos que son difíciles de separar de una fase acuosa.

15 Existe la necesidad de almidones mejorados que sean resistentes a alfa-amilasa y que puedan resistir condiciones de procesamiento de alimentos rigurosas de calentamiento y cizallamiento, y de procesos mejorados para preparar tales almidones.

Sumario de la invención

25 Una realización de la invención es un proceso para producir almidón que comprende un componente resistente a alfa-amilasa. El proceso comprende proporcionar una composición de alimentación acuosa que comprende (i) almidón que contiene al menos aproximadamente el 50% en peso de amilosa, (ii) agua y (iii) alcohol. La concentración de almidón en la composición de alimentación está entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 50% en peso, y el pH de la composición de alimentación está entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 6,5, o en algunas realizaciones, entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 6,5. En una primera etapa de calentamiento, la composición de alimentación se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de gelatinización del almidón y que está entre aproximadamente 130-170°C durante aproximadamente 0,1-3,0 horas, destruyendo de ese modo la estructura molecular nativa del almidón. La composición se enfría hasta una temperatura de entre aproximadamente 4-70°C durante aproximadamente 0,1-6,0 horas. En una segunda etapa de calentamiento, la composición se calienta hasta una temperatura de entre aproximadamente 110-150°C durante aproximadamente 0,1-10,0 horas. El almidón se separa de la mayor parte del agua y el alcohol, y se seca.

30 Otra realización de la invención es el proceso tal como se describió anteriormente en el presente documento, en el que el almidón producido se caracteriza por haber perdido sustancialmente su estructura cristalina nativa y haber obtenido una nueva estructura cristalina; tener un punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido de aproximadamente 150°C a una entalpía de aproximadamente 5-20 julios/gramo; y una capacidad de retención de agua inferior a aproximadamente 3 gramos de agua por gramo de almidón seco. Aproximadamente el 82-90% en peso del almidón tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 350.000, y aproximadamente el 20-35% en peso del almidón tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 10.000. En determinadas realizaciones, el almidón tiene una temperatura de fusión máxima de al menos aproximadamente 115°C, o al menos aproximadamente 130°C. En determinadas realizaciones, el almidón tiene un calor de gelatinización de al menos aproximadamente 16 julios/gramo, o tiene un punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido de aproximadamente 150°C.

50 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un termograma que muestra los resultados de una calorimetría diferencial de barrido realizada en almidón con alto contenido en amilosa HS-7. La muestra contenía el 20% de sólidos secos y se preparó con una disolución en etanol al 50%.

55 La figura 2 es una micrografía electrónica de transmisión (TEM) de gránulos de almidón nativo HS-7 que son adecuados para su uso en el proceso de la invención.

La figura 3 es una TEM de partículas de almidón resistente preparadas usando el proceso de la invención.

60 La figura 4 muestra una serie de termogramas de DSC de almidón HS-7 y almidón resistente (muestra 4-1 de los ejemplos que siguen) antes de un tratamiento con calor-humedad y después de un tratamiento con calor-humedad, realizados según la presente invención. Las muestras se midieron a una concentración del 35% de sólidos secos en agua.

65 La figura 5 muestra las distribuciones de peso molecular de almidón HS-7 y almidón resistente (muestra 4-1).

La figura 6 indica la intensidad de dispersión de rayos X con un ángulo de Bragg, 2θ , de almidón HS-7 y almidón resistente (muestra 4-1).

5 Descripción de realizaciones específicas

Se produce almidón resistente a alfa-amilasa a partir de una composición de alimentación acuosa. La composición de alimentación comprende (i) almidón que contiene al menos aproximadamente el 50% en peso de amilosa, (ii) agua y (iii) alcohol. En algunas realizaciones del proceso, el almidón en la composición de alimentación comprende al menos aproximadamente el 65% en peso de amilosa. El almidón usado en la composición de alimentación puede proceder de una variedad de fuentes, incluyendo almidones con alto contenido en amilosa obtenidos de maíz dentado, maíz genético ae con alto contenido en amilosa (ae es el nombre de una mutación genética conocida comúnmente por cultivadores de maíz y es una abreviatura para "extensor de amilosa"), variedades de trigo, guisantes, arroz, tapioca, patata, así como amilosa purificada de estos almidones, y alfa-1-4-glucanos producidos según la solicitud de patente internacional WO 00/14249.

En la presente invención también pueden usarse almidones químicamente modificados, tales como hidroxipropilalmidones, adipatos de almidón, almidones acetilados y almidones fosforilados, para producir almidón resistente. Por ejemplo, los almidones químicamente modificados adecuados incluyen, pero no se limitan a, almidones reticulados, almidones acetilados y orgánicamente esterificados, almidones hidroxietilados e hidroxipropilados, almidones fosforilados e inorgánicamente esterificados, almidones catiónicos, aniónicos, no iónicos y zwitteriónicos, y succinato y derivados de succinato sustituido de almidón. Tales modificaciones se conocen en la técnica, por ejemplo en "Modified Starches: Properties and Uses", Ed. Wurzburg, CRC Press, Inc., Florida (1986). Otros métodos y modificaciones adecuados se dan a conocer en las patentes estadounidenses n.^{os} 4.626.288, 2.613.206 y 2.661.349.

Los alcoholes adecuados incluyen, pero no se limitan a, etanol, metanol e isopropanol.

La concentración de almidón en la composición de alimentación está entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 50% en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 40%, más preferiblemente entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 30%, o en determinadas realizaciones específicas del proceso, entre aproximadamente el 8% y aproximadamente el 25% en peso. Las proporciones de alcohol y agua en la composición pueden variar, pero ejemplos adecuados pueden oscilar entre aproximadamente el 40% de alcohol/el 60% de agua y aproximadamente el 70% de alcohol/el 30% de agua (en peso). El pH de la composición de alimentación está entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 6,5, o en determinadas realizaciones, entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 6,5, o aproximadamente 4,7 y aproximadamente 5,3.

Se coloca la composición de alimentación en un reactor de presión. En una primera etapa de calentamiento, se calienta la composición de alimentación hasta una temperatura que está por encima de la temperatura de gelatinización del almidón, destruyendo de ese modo la estructura molecular nativa del almidón y que está entre aproximadamente 130-170°C durante aproximadamente 0,1-3,0 horas, o en determinadas realizaciones, entre aproximadamente 145-160°C durante aproximadamente 0,5-2,0 horas. Sin querer limitarse por la teoría, se cree que esta primera etapa de calentamiento funde algunas unidades cristalinas, normalmente la mayoría o la totalidad de las unidades cristalinas, que están presentes en el almidón.

Entonces se enfría la composición de alimentación hasta una temperatura de entre aproximadamente 4-70°C, normalmente desde 20 hasta 70°C, durante aproximadamente 0,1-6,0 horas, o en determinadas realizaciones, entre aproximadamente 35-45°C durante aproximadamente 1,0-4,0 horas. Sin querer limitarse por la teoría, se cree que esta etapa de enfriamiento promueve la formación de unidades cristalinas y aumenta la cantidad de almidón resistente a amilasa en la composición.

En una segunda etapa de calentamiento, se calienta la composición de alimentación hasta una temperatura de entre aproximadamente 110-150°C durante aproximadamente 0,1-10,0 horas, o en determinadas realizaciones, entre aproximadamente 120-140°C durante aproximadamente 1,0-5,0 horas, o entre aproximadamente 130-140°C durante aproximadamente 1,0-5,0 horas. Se cree que esta segunda etapa de calentamiento promueve un crecimiento de unidades cristalinas.

Entonces se enfría (por ejemplo, hasta aproximadamente 25°C) el contenido del reactor, que ahora contiene un porcentaje superior de almidón resistente a amilasa al del principio del proceso. Se separa el almidón de la mayor parte del agua y el alcohol. "La mayor parte" en este contexto significa que más del 50% en peso del agua y el alcohol se eliminan de la composición. En algunas realizaciones, más del 80% o incluso el 90% en peso del agua y el alcohol se eliminan en esta etapa. La separación puede realizarse mediante filtración, centrifugación, otras técnicas de separación conocidas por los expertos en la técnica, o una combinación de tales métodos.

Entonces se seca el almidón. Por ejemplo, puede usarse una secadora de bandejas o un secador instantáneo para eliminar la humedad de la torta de almidón húmeda, aunque también pueden usarse otras técnicas de secado. La

eliminación de agua se denomina deshidratación, y la eliminación de alcohol se denomina desolventización. Aunque estas etapas de proceso pueden ser dos operaciones separadas, colectivamente a menudo se denominan secado. La eliminación de alcohol residual hasta niveles bajos puede lograrse mediante tratamiento con aire húmedo, normalmente a aproximadamente 100°C. El producto de almidón seco puede molerse opcionalmente para reducir su tamaño de partícula. Los expertos en esta técnica entenderán que un "producto de almidón seco" normalmente no tiene un 0% de contenido en humedad, sino que tiene un contenido en humedad lo suficientemente bajo para considerarse "seco" para fines comerciales.

Opcionalmente, la etapa de enfriamiento y la segunda etapa de calentamiento pueden repetirse en secuencia una o más veces antes de separar el almidón del agua y el alcohol.

Como otra opción, el almidón secado puede tratarse adicionalmente aumentando su contenido en humedad hasta aproximadamente el 10-40% en peso y calentándolo a una temperatura de entre aproximadamente 90-150°C durante aproximadamente 0,5-5,0 horas. En algunas realizaciones del proceso, el contenido en humedad del almidón secado se aumenta hasta aproximadamente el 17-29% en peso y el almidón se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 105-135°C durante aproximadamente 0,5-5,0 horas.

El almidón producido mediante el proceso es generalmente muy estable al calor y estable al cizallamiento, lo que lo hace compatible con un procesamiento a alta temperatura y/o alto cizallamiento. Como resultado, el almidón se adapta bien para su uso en aplicaciones de alimentos tales como horneado, fritura y extrusión. Además, el almidón tiene un contenido relativamente alto en fibra alimenticia total (TDF). El almidón tiene baja retención de agua y un bajo color de índice de amarillo. Además, el almidón producido mediante este proceso presenta características de cristalinidad de rayos X diferentes y una temperatura de fusión superior por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en comparación con el almidón con alto contenido en amilosa usado como material de partida en el proceso.

El almidón resistente (AR) se ha clasificado en cuatro tipos diferentes: el tipo I resulta del almidón que es físicamente inaccesible a alfa-amilasa (por ejemplo almidón incrustado en una matriz de fibras o proteína, tal como se encuentra en un cereal integral); el tipo II son gránulos de almidón nativos, intactos, que como el almidón sin cocinar tienen una estructura física que es resistente a la digestión, pero después de una gelatinización tras el cocinado es digerible (por ejemplo almidón de patata y plátano); el tipo III es almidón que se ha cocinado y gelatinizado, o la estructura nativa se ha destruido de otro modo, y las moléculas de almidón se han vuelto a asociar entre sí durante el procesamiento de modo que el almidón es resistente a alfa-amilasa después del cocinado; y el tipo IV es un resultado de la modificación química de almidón que interfiere con la digestión por alfa-amilasa.

El almidón, en una realización de esta invención, es un almidón resistente de tipo III. Se prepara calentando almidón en un medio alcohólico hasta una temperatura por encima de su temperatura de gelatinización destruyendo de ese modo su organización molecular nativa. Luego se vuelve a asociar su estructura molecular por medio de ciclos de calentamiento y enfriamiento controlados, incluyendo opcionalmente un tratamiento con calor-humedad después de eliminarse el alcohol, para conferir resistencia a alfa-amilasa.

Obsérvese que cuando se usa almidón químicamente modificado como material de partida, el producto puede ser almidón resistente de tipo IV.

La palabra "nativa" se usa comúnmente en la bibliografía como una descripción de almidón. Los inventores usan la palabra "nativa" para referirse a las propiedades del almidón tal como existe en la planta al cosecharse y tras la extracción de la planta con un tratamiento físico o exposición química muy mínimos. Por ejemplo, una molienda en húmedo de maíz que libera almidón a partir de granos de maíz requiere remojar los granos en una disolución acuosa suave de ácido láctico cerca de pH 4 y que también contiene aproximadamente 1500 ppm de gas de SO₂ disuelto en el agua. Esta disolución penetra en los granos de maíz y el SO₂ reduce parcialmente las proteínas en la matriz de proteína de endospermo que se une al almidón, suavizando de ese modo el endospermo de modo que los gránulos de almidón pueden liberarse tras una trituración de los granos. La trituración es en realidad bastante suave, puesto que la operación de molienda en húmedo está diseñada para romper los granos suaves, liberando almidón sin romper los sacos del germen que contienen aceite. La estructura molecular, la morfología general y la forma de los gránulos de almidón extraídos durante la molienda prácticamente no cambian desde el almidón que existe en los granos antes de la molienda.

Un almidón nativo a menudo se denomina granular, y la palabra "granular" a menudo se usa en la bibliografía sin definición. Los gránulos de almidón nativo tienen generalmente una forma aproximadamente esferoide o elipsoide. También tienen organización molecular nativa que incluye regiones de unidades cristalinas y regiones amorfas. Las regiones de unidades cristalinas de almidón nativo le confieren birrefringencia. Varios autores se refieren a la estructura de almidón nativo como "estructura granular" o al almidón como que está en un "estado granular". Aunque no hay una definición convencional, acordada, de almidón granular, es la forma aproximada del gránulo lo que es el punto de referencia en esta solicitud de patente. Los inventores de esta patente se refieren a, y usan, la palabra "granular" en el sentido de una partícula de almidón con forma esférica o elipsoide. No se pretende que "gránulo o granular" implique un almidón nativo o no cocinado o almidones que no se hinchan con agua fría. Se desea distinguir entre almidones nativos, no cocinados, que tienen cristalinidad nativa intacta frente a otros almidones granulares que

tienen una forma similar pero que han perdido la mayoría o toda su organización molecular nativa o estructura cristalina nativa. Almidones no químicamente modificados y algunos químicamente modificados que se aplican sobre rodillos calientes y que se quitan mediante raspado de los rodillos tienen generalmente partículas de aspecto fragmentado y vítreo de forma irregular, y los inventores no denominan "granulares" a estos almidones.

5 La estructura molecular nativa de almidón se destruye en el proceso de preparación del almidón resistente de esta invención. Esto es de modo que las moléculas puedan volver a asociarse en una estructura ordenada que da como resultado resistencia a alfa-amilasa. Un calentamiento del almidón por encima de su temperatura de gelatinización hasta aproximadamente 150°C, tal como se muestra llevando a cabo el calentamiento en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) hasta 200°C que muestra el intervalo de fusión (figura 1), da como resultado la eliminación de la estructura nativa. Además, mantener el almidón caliente a condiciones de pH suaves, tales como pH 4,6-6,5, reduce lentamente el peso molecular promedio. Se cree que el peso molecular reducido permite mejor que las moléculas se vuelvan a asociar en una estructura preferida que es resistente a alfa-amilasa.

15 En esta invención, el almidón se ha cocinado hasta una temperatura por encima de su punto de gelatinización, y a medida que se enfría, y sus moléculas se vuelven a asociar, tiende a aglomerarse en una forma esférica, algunas veces como gránulos fusionados dentro de una esfera más grande. La cantidad de aglomeración depende de las condiciones de procesamiento y la variedad de almidón usado para preparar el almidón resistente. En una realización particular de esta patente, puede procesarse almidón con alto contenido en amilosa HS-7 para dar como resultado fibra alimenticia total (TDF) potenciada procesando en una disolución acuosa-alcohólica con una concentración de alcohol de entre el 40% y el 70% en peso. Sin embargo, la cantidad de aglomeración y el tamaño de partícula promedio resultante dependen de la concentración de alcohol y el peso molecular de la estructura molecular nativa destruida.

25 En una realización, aproximadamente el 82-90% en peso del almidón producido mediante el proceso tiene un peso molecular inferior a 350.000, y aproximadamente el 20-35% en peso tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 10.000. En determinadas realizaciones específicas de la invención, el almidón tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 250.000, de aproximadamente 160.000-180.000, o en algunos casos de aproximadamente 170.000. En determinadas realizaciones, el almidón tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 250-400 micrómetros, o en algunos casos de aproximadamente 330 micrómetros.

35 En el método de preparación de un almidón resistente a alfa-amilasa según la invención, el almidón se calienta en alcohol acuoso hasta una temperatura por encima de su temperatura de gelatinización, destruyendo de ese modo su estructura molecular nativa. Luego se mantiene la mezcla a esa temperatura hasta que el peso molecular del almidón se ha reducido hasta un intervalo deseable, seguido por una única etapa de enfriamiento controlado y opcionalmente un tratamiento con calor-humedad después de eliminarse el alcohol para conferir resistencia a alfa-amilasa.

40 El almidón producido mediante este proceso puede usarse como un agente de carga o sustituto de harina en alimentos, tales como artículos horneados de calorías reducidas. El almidón también es útil para la fortificación de fibras alimenticias en alimentos. Los ejemplos específicos de alimentos en los que puede usarse el almidón incluyen pan, tartas, galletas, galletas saladas, aperitivos extrudidos, sopas, postres congelados, alimentos fritos, productos de pasta, productos de patata, productos de arroz, productos de maíz, productos de trigo, productos lácteos, barras nutritivas, cereales de desayuno y bebidas.

Los procedimientos de medición que se describen a continuación se usaron en los ejemplos que siguen, y son adecuados para su uso junto con la presente invención.

50 La fibra alimenticia total, TDF, es el parámetro que indica el grado de resistencia a alfa-amilasa. El procedimiento usado para determinar la TDF fue el método o bien 985.29 o bien 991.43 de la AOAC (asociación oficial de químicos analistas), y se llevó a cabo usando un kit de prueba de Megazyme International Ireland Ltd. Lo siguiente es una descripción muy breve del método de TDF. En general, en estos procedimientos se dispersa almidón en una disolución acuosa tamponada con MES/TRIS de pH 8,2 en la que se ha añadido una alfa-amilasa estable a alta temperatura y se lleva hasta 95-100°C durante 35 minutos. Se enfría la muestra hasta 60°C y se añade una proteasa y se trata la muestra durante 30 minutos. Luego se cambia la disolución a pH 4,1-4,8 y se añade glucoamilasa a la disolución. Después de 30 minutos a 60°C de tratamiento enzimático, se precipita la fibra alimenticia añadiendo alcohol al 95%. Se recoge el precipitado en un crisol recubierto con Celite y se seca durante la noche. Se mide gravimétricamente el peso de precipitado seco, y se calcula el porcentaje de TDF basándose en el peso seco de almidón inicial, de modo que TDF es un valor en base seca.

65 Un almidón resistente tal como lo define Englyst (Eur. J. Clinical Nut. 1992), 46, (sup. 2), S33-S50) es una medida de la cantidad de almidón que es resistente a hidrólisis por alfa-amilasa de pancreatina porcina a 37°C después de dos horas de tratamiento. El resultado se facilita como porcentaje del peso de almidón seco inicial.

El porcentaje de amilosa en el almidón se determinó espectrofotométricamente midiendo la intensidad de color azul

conferida a almidón disuelto después de una absorción de yodo.

Se usó un calorímetro diferencial de barrido, TA Instruments DSC Q1000, que se hace funcionar en modo modulado para medir la temperatura de fusión y la entalpía de estructura de almidón.

5 Se usó un análisis de rayos X de polvo para determinar el tipo y la cantidad de diversas estructuras de cristales en el almidón nativo y en la estructura molecular reorganizada del almidón resistente a alfa-amilasa.

10 El peso molecular promedio es una medida descriptiva importante de la organización molecular. Las mediciones se llevaron a cabo en el Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm, Alemania. Determinación de masa molar:

Preparación de disoluciones

15 Se disolvieron las muestras en una concentración del 0,5% en DMSO y se agitaron durante 24 horas a temperatura ambiente y 24 horas a 95°C. Se filtraron las disoluciones con membranas de 5 µm. Se inyectaron 100 µl de la disolución en el instrumento GPC-MALLS.

GPC-MALLS

20 Se determinaron las masas molares promedio en peso y promedio en número, M_w y M_n , y la distribución de masa molar, MMD, de los almidones mediante GPC-MALLS. El sistema GPC consistía en un módulo de bomba 600MS, autoinyector 717, compartimento de columna, detector de RI 410 (todos de Waters Corp.), y fotómetro láser Dawn-F-DSP con detector de MALLS (Wyatt Technology, Santa Bárbara) equipado con una celda de flujo S2 y un láser de ión Ar que funciona a $\lambda_0 = 488$ nm. La detección de luz dispersada fue posible a 18 ángulos desde 24 hasta 157° (pero sólo se midió a 15 ángulos desde 35,5 hasta 143,4°). Se llevó a cabo la elución de las muestras con DMSO que contenía NaNO_3 0,09 M a una velocidad de flujo de 0,5 ml·min.⁻¹ y a una temperatura de 60°C. El detector MALLS se conectó en serie con el detector del índice de refracción (DIR). Se realizó la separación en columnas de gel SUPREMA de 20 µm de PSS Mainz, Alemania. El conjunto consistió en tres columnas con intervalos de exclusión de 10^8 - 10^6 (S30000), $2 \cdot 10^6$ - $5 \cdot 10^4$ (S1000), 10^5 - 10^3 (S 100) y una precolumna.

30 Se midió el cromatograma de RI con el detector de DIR. A partir de la altura de los cortes del cromatograma se calculó la concentración de la muestra en el corte. Para este fin tiene que conocerse el dn/dc de la muestra y tiene que determinarse la constante de calibración del detector de RI. El área bajo el cromatograma completo corresponde a la masa recuperada del polisacárido. Ésta es la masa que se eluye de la columna.

35 Además de esta medición para cada corte del cromatograma se midió la intensidad de dispersión de luz a 15 ángulos con el detector MALLS. La intensidad de dispersión de un polímero es proporcional a la masa molar y la concentración. Esto significa que se combinaron los resultados de ambos detectores, DIR y MALLS, para el cálculo de distribución de masa molar.

40 Durante la ejecución de la elución se recogieron los datos de los detectores DIR y MALLS y se evaluaron con el software ASTRA 4.70.07 para dar la masa molar M_i y el radio de giro R_{gi} a partir de cada corte del cromatograma. Se calcularon los valores promedio en peso y los valores promedio en número para la masa molar y el radio de giro a partir de esos datos de M_i y R_{gi} .

Se proporcionó una descripción de HPSEC-MALLS por Wyatt (Wyatt. Ph. J. Anal. Chim. Acta, 1993, 272, 1-40).

50 Se determinó el tamaño de partícula en un analizador láser Beckman Coulter, modelo LS13 320, en el sistema de polvo seco.

Se midió el color con un instrumento Hunter Lab ColorFlex y se expresó como índice de amarillo, norma ASTM E313.

55 La unión a agua por harina o almidones es un parámetro funcional referido a la reología y características de horneado de masa. Las pruebas usadas fueron la 53-10 y 53-11 de la asociación americana de químicos de cereales AACCC. El resultado se expresa como gramos de agua retenida por gramo de almidón. Estos métodos miden la capacidad de retención de agua alcalina (una disolución de bicarbonato de sodio o carbonato de sodio) de un almidón. La retención de agua alcalina es el peso de agua alcalina (disolvente) retenido por almidón después de una centrifugación. Se expresa como la razón de peso de agua retenida por peso de harina basándose en una humedad del 14%. La retención de agua alcalina está inversamente correlacionada con la extensión de galleta.

Ejemplo 1

65 Se preparó una suspensión que contenía almidón con alto contenido en amilosa (HS-7 variedad 4200, Honen Starch Co.), medido como amilosa al 71%, agua y etanol desnaturalizado en las proporciones mostradas en la tabla 1. Se

preparó el etanol desnaturalizado mezclando un etanol comercial, que contenía agua al 5% en volumen, con metanol, en una razón de cinco galones de metanol por 100 galones de etanol. La concentración de alcohol facilitada en la tabla 1 se refiere a la concentración en la combinación de alcohol/agua incluyendo la humedad presente en el almidón (es decir, excluyendo los sólidos secos en el almidón). Para cada experimento, se preparó un lote de 1400 g de la suspensión y se colocó en un autoclave con agitación a alta presión de 2 cuartos de galón dotado de espiras de calentamiento internas conectadas a una fuente de vapor a alta presión. Se selló el autoclave, se purgó con nitrógeno y se calentó hasta la temperatura deseada. Se mantuvieron las temperaturas deseadas durante los tiempos indicados en la tabla 1 (en primer lugar a la "temp. 1" durante el "tiempo 1", luego a la "temp. 2" durante el "tiempo 2" y luego a la "temp. 3" durante el "tiempo 3") y entonces se enfrió la muestra hasta 85°C. Se eliminó el producto usando un tubo de aspiración en el reactor y se colocó en un matraz de fondo redondeado de 3 bocas equipado con un agitador mecánico y se colocó el matraz en un baño de agua fijado a 85°C. Tras agitar a 85°C durante 1 hora, se apagó el baño y se dejó enfriar la muestra espontáneamente durante la noche hasta aproximadamente 30°C. Se filtró la suspensión y se lavó con 500 g de etanol desnaturalizado al 100%. Se secó el producto al aire a temperatura ambiental en una bandeja durante la noche.

Los datos en la tabla 1 muestran que se obtuvieron niveles mejorados de fibra alimenticia con bajo contenido en sólidos de almidón y usando una etapa de nucleación y propagación tal como se muestra en las columnas de "temp. 2" y "temp. 3". Adicionalmente, se ha introducido un punto de fusión por DSC fuerte cercano a 150°C o se ha aumentado su entalpía en comparación con el almidón nativo HS-7, tal como se muestra en la figura 4.

Para dos de los experimentos, 1-1 y 1-2, se añadió al proceso una etapa de recocido en alcohol acuoso. Se volvió a suspender la torta filtrada del proceso anterior en alcohol y agua de modo que se obtuvo una razón en peso de 70/30 de alcohol con respecto a agua con un contenido en sólidos de almidón del 11%. Se calentó de nuevo la suspensión en el autoclave con agitación a alta presión tal como se describió anteriormente hasta 170°C durante 45 minutos. Tras enfriar rápidamente hasta temperatura ambiente, se retiró el producto, se filtró y se lavó con etanol desnaturalizado al 100% y se secó. Esta etapa de recocido añadida no mejoró el nivel de fibra alimenticia o la temperatura de fusión por DSC.

La tabla 2 muestra experimentos que implican adicionalmente tratamiento con calor-humedad en el que se llevó el contenido en agua del almidón hasta el 25% mientras se calentaba a 120°C durante dos horas, como tratamiento posterior al cocinado alcohólico. Cuando se aumentó el contenido en agua de la muestra 2-1 hasta el 25% y luego se calentó hasta 120°C durante 2 horas y luego se secó a 50°C hasta una humedad del 5%, el contenido en fibra alimenticia aumentó desde el 36% hasta el 43%. Se encontraron mejoras incluso mejores en TDF en las muestras 2-2 a 2-6, con variaciones en el cocinado alcohólico. La ejecución 2-2 presentó el 75% de TDF.

Ejemplo 2

Se investigó una optimización del tratamiento con calor-humedad usando almidón resistente no tratado con humedad y calor preparado en la planta piloto, tabla 3. Se preparó el material usando generalmente el mismo método que en el ejemplo 1, pero con un reactor de presión de 100 galones y un lote de 70 libras. Se eliminó agua de la muestra 2-6 en una centrifugadora de cesta de Western States. Entonces se secó el material y se desolventizó usando una secadora de bandejas Proctor-Schwartz hasta una humedad de aproximadamente el 5% y se molió. Se combinaron muestras de aproximadamente 30 gramos del material seco con agua en vasos de precipitados para preparar un intervalo de niveles de humedad. Se sellaron los materiales humedecidos en tubos y se calentaron desde 1 hasta 2 horas en un horno a lo largo de un intervalo de temperaturas. Se enfriaron las muestras mientras estaban en los tubos y entonces se retiraron las muestras, se secaron y se trituraron, y se midieron para determinar la TDF. Se analizaron los resultados en una ecuación de regresión y se encontró la región óptima para calor-humedad. Para la muestra 2-6, la mejor región fue de una humedad de aproximadamente el 25% y 121°C. La TDF aumentó desde el 41% después del proceso alcohólico hasta aproximadamente el 65% tras experimentar un tratamiento con calor-humedad en las mejores condiciones.

Ejemplo 3

Se realizaron ensayos de plantas piloto usando generalmente el mismo método que en el ejemplo 1, pero con un reactor de presión de 100 galones y lotes de 70 libras. En la tabla 4 a continuación se muestran las condiciones para el reactor. Se eliminó agua de la muestra 4-1 (igual que la muestra 2-6) en una centrifugadora de cesta de Western States. Entonces se secó el material y se desolventizó usando una secadora de bandejas Proctor-Schwartz y se trató con calor en una mezcladora Littleford DVT-130. Se preparó la muestra 4-2 usando el mismo equipo que en la muestra 4-1, excepto porque se usó un secador instantáneo para secarla y se usó un fluidizador Rosin para desolventizar el almidón.

La figura 2 es una micrografía electrónica de transmisión (TEM) de los gránulos de almidón nativo HS-7 que se usaron como material de partida. La figura 3 es una TEM del producto de la muestra 4-1. La morfología de gránulos de la muestra 4-1 de la figura 3 indica que la estructura de gránulos nativa vista en la figura 2 está altamente alterada, si no completamente destruida. Los termogramas de DSC de la figura 4 muestran que la muestra 4-1 después de un procesamiento alcohólico y antes de un tratamiento con calor-humedad ha perdido la endoterma en

ES 2 400 914 T3

el intervalo de 70-100°C y ha ganado un endoterma a aproximadamente 110°C y una endoterma mucho más grande a aproximadamente 150°C. Tras un tratamiento con calor-humedad existe un pequeño desplazamiento de las endotermas hacia temperaturas superiores, en algunos grados. En la figura 5 se ilustran las distribuciones de peso molecular de almidón HS-7 nativo y almidón resistente de la muestra 4-1. El peso molecular promedio en peso de HS-7 es de aproximadamente 4.000.000. El peso molecular promedio en peso del almidón en la muestra 4-1 es de aproximadamente 170.000, o una reducción de aproximadamente el 95%. Los gránulos nativos de HS-7 son birrefringentes y muestran una cruz de Malta en un microscopio polarizante. Los gránulos de almidón resistente (muestra 4-1) son birrefringentes y “resplandecen” en un microscopio polarizante, pero no muestran una cruz de Malta distintiva. Estos resultados indican que el almidón HS-7 es parcialmente cristalino y está organizado como esferulitas. La birrefringencia de almidón resistente sin cruces de Malta indica que la sustancia es parcialmente cristalina pero no está organizada como esferulitas. La figura 6 muestra la intensidad de dispersión de rayos X del almidón HS-7 y la muestra 4-1. El HS-7 tiene una cristalinidad de tipo B. La muestra 4-1 tiene una cristalinidad anhidra V y de tipo B. Es obvio al observar la figura 6 que existen diferencias entre la estructura de cristal de HS-7 y la muestra 4-1. Además, la muestra 4-1 es parcialmente cristalina. El tamaño de partícula promedio de HS-7 es de aproximadamente 10 micrómetros y el tamaño de partícula promedio del almidón resistente de la muestra 4-1 es de 380 micrómetros.

Tabla 1												
Ejecución	Etapa de gelatinización/cristalización									DSC		
	% de sólidos	% de alcohol	Temp. 1 (°C)	Tiempo 1 (min.)	Temp. 2 (°C)	Tiempo 2 (min.)	Temp. 3 (°C)	Tiempo 3 (min.)	% de TDF	Etapa de calor - humedad	Máxima °C	Entalpía (J/g)
1-1	8	50	150	60	ND	ND	ND	ND	31,8	170°C 45 min. 70% de alcohol	161	9,2
1-2	8	25	150	60	ND	ND	ND	ND	15,6	170°C 45 min. 70% de alcohol	149	3,2
1-3	8	50	160	60	100	120	ND	ND	35	no	122 163	2,2 1,0
1-4	8	50	150	60	100	90	150	60	32,2	no	115 152	1,3 9
1-5	8	50	150	60	120	180	ND	ND	31,3	no	123 153	0,47 7,6
1-6	15	50	150	60	85	90	150	60	29,6	no	115 152	1,6 9,9
1-7	15	40	150	60	85	90	150	60	20	no	118 163	1,3 5,3
1-8	15	30	144	60	85	90	145	60	24	no	147	7,2
1-9	8	50	150	60	85	90	150	60	37,6	no	111 157	3,5 5,7
1-10	8	50	150	60	85	150	140	90	39,7	no	155	7,1
1-11	8	60	150	60	85	90	140	60	39,5	no	130	8,0
1-12	8	50	160	60	85	180	140	180	26,6	no	106 118 148	1,8 2,8 3,4

Tabla 2												
Evaluación de tratamientos con calor-humedad												
Ejecución	Etapa de gelatinización/cristalización									DSC		
	% de sólidos	% de alcohol	Temp. 1 (°C)	Tiempo 1 (min.)	Temp. 2 (°C)	Tiempo 2 (min.)	Temp. 3 (°C)	Tiempo 3 (min.)	% de TDF	Etapa de calor - humedad	Máxima °C	Entalpía (J/g)
2-1	15	50	150	60	85	90	150	60	36,1	25% de agua 120°C 2 h 43% de TDF	156	12,1
2-2	8	50	150	60	40	120	140	180	50,7	25% de agua 120°C 2 h 75% de TDF	153	9,7

ES 2 400 914 T3

2-3	8	50	150	15	85	180	140	180	44	25% de agua 120°C 2 h 57% de TDF	153	16
2-4	8	50	150	60	40	120	140	180	37	25% de agua 120°C 2 h 59% de TDF	151	7,9
2-5	8	50	150	15	40	120	140	180	40	25% de agua 120°C 2 h 60% de TDF	151	19,9
2-6	8	50	150	60	40	120	140	300	38	25% de agua 120°C 1,5 h 50% de TDF	113 151	5,3 2,4

Tabla 3
Efectos de los tratamientos con calor/humedad sobre el % de TDF y la retención de agua según ensayo con almidón resistente de la muestra 2-6 (TDF inicial del 41,0%)

Ejecución	% de H ₂ O	Temp. (°C)	Tiempo (h)	% de TDF	Razón de retención de agua
3-1	15	200	1,5	44,4	1,63
3-2	15	121	1	45,9	1,48
3-3	15	121	2	46,0	1,44
3-4	15	149	1,5	54,3	1,27
3-5	25	93	1	50,3	1,48
3-6	25	93	2	55,1	1,50
3-7	25	121	1,5	66,5	N/D
3-8	25	121	1,5	60,0	1,40
3-9	25	121	1,5	72,0	N/D
3-10	25	121	1,5	72,0	N/D
3-11	25	121	1,5	68,0	N/D
3-12	25	121	1,5	60,0	N/D
3-13	25	121	2	64,6	1,49
3-14	25	149	1	59,2	1,25
3-15	25	149	2	46,3	1,17
3-16	35	93	1,5	58,0	1,77
3-17	35	121	1	53,5	1,59
3-18	35	121	2	58,5	1,49
3-19	35	149	1,5	38,1	1,41
3-20	35	115,5	1,5	56,9	1,59
3-21	20	115,5	1,5	55,4	1,40
3-22	20	137,8	1,5	66,0	1,29
3-23	27,5	93	1,5	43,2	1,44
3-24	35	137,8	1,5	39,3	1,44
3-25	27,5	137,8	1,5	48,7	1,41
3-26	35	137,8	1,5	54,8	1,39
3-27	35	93	1,5	46,0	1,43
3-28	35	93	1,5	50,5	1,62
3-29	20	93	1,5	53,3	1,63
3-30	27,5	115,5	1,5	67,7	1,50
3-31	20	93	1,5	55,0	1,42

ES 2 400 914 T3

3-32	19	130	1	56,0	N/D
Prueba de trituración 3-33	25	121	1,5	55,1	N/D

N/D = no disponible

Tabla 4 Productos usados en los ejemplos												
Ejecución	Etapa de gelatinización/cristalización									DSC		
	% de sólidos	% de alcohol	Temp. 1 (°C)	Tiempo 1 (min.)	Temp. 2 (°C)	Tiempo 2 (min.)	Temp. 3 (°C)	Tiempo 3 (min.)	% de TDF	Etapa de calor - humedad	Máxima °C	Entalpía (J/g)
4-1	8	50	150	60	40	120	140	300	53	23% de agua 121°C 1,5 h 64% de TDF	151	18,75
4-2	8	50	150	60	40	120	140	300	43	27% de agua 121°C 1,5 h 70% de TDF	150	12,55
4-3	8	50	150	60	40	120	140	300	41	28% de agua 121°C 1,5 h 63% de TDF	150	8,6

Ejemplo 4

5

El análisis de determinados productos de almidón resistente de la presente invención indicó los siguientes intervalos de características. El tamaño de partícula osciló entre aproximadamente 100-700 micrómetros, más a menudo entre aproximadamente 150-650 micrómetros. El tamaño de partícula promedio osciló entre aproximadamente 250-400 micrómetros, y en algunos casos fue de aproximadamente 330 micrómetros. Debe observarse que esto es antes de cualquier molienda del producto. La densidad en polvo fue de aproximadamente 50-60 libras por pie cúbico (densidad aparente empaquetada) o en algunos casos de aproximadamente 54.

10

Los productos de almidón resistente casi siempre presentaron un punto de fusión por DSC de aproximadamente 150°C a una entalpía de aproximadamente 5-15 J/g, en algunos casos de 10 J/g. Además, en algunos casos, los productos de almidón resistente presentaron un punto de fusión por DSC de aproximadamente 108°C a una entalpía de aproximadamente 1-9 J/g, en algunos casos de 4,8 J/g.

15

La capacidad de retención de agua de las muestras de almidón resistente fue generalmente inferior a aproximadamente 3 gramos de agua por gramo de almidón seco, y en muchos casos osciló entre 1,3-1,9 gramos de agua por gramo de almidón seco. El color de índice de amarillo (YI) entre aproximadamente 11-32, y en algunos casos fue de entre aproximadamente 13-27, o de aproximadamente 15-23. El color de YI promedio fue de aproximadamente 19.

20

La TDF fue superior a aproximadamente el 50%. En algunos casos, la TDF fue de aproximadamente el 50-70%, de aproximadamente el 55-70%, o de aproximadamente el 60-70%. Los valores de almidón resistente según Englyst oscilaron entre aproximadamente 28-65, y en algunos casos de aproximadamente 35-50, con un promedio de aproximadamente 43.

25

Ejemplo 5

30

Se usó una sustitución con harina del 50% de la prueba de horneado de galleta AACCC 53-10 para evaluar el rendimiento de la muestra 4-3. El almidón resistente de la muestra 4-3 se había molido y tamizado para pasar a través de un tamiz de 100 de malla US y se recogió en un tamiz de 200 de malla US, pasando las partículas finas a través del tamiz de 200 de malla US.

35

Según el método AOAC 991,43, estaba presente un 50,5% de fibra en el ingrediente antes del horneado y se calculó que el 100%-111% de ese material era fibra tras el horneado de la galleta. Se facilitan los datos en las tablas 5A, 5B y 5C.

40

La presencia de almidón resistente mejoró las dimensiones de la galleta respecto al control. La altura de la galleta para el control (100% de harina pastelera de pulverización blanca ConAgra) fue superior a la galleta que contenía almidón resistente. Adicionalmente, la extensión de galleta (anchura) fue menor para el control y mayor para el producto de almidón resistente. Una extensión mayor y una altura reducida se deben a la baja propiedad de retención de agua del almidón resistente e indica que el almidón resistente no se hidrató ni se gelatinizó parcialmente durante el proceso de horneado, sino que se mantuvo relativamente inalterado. Si el almidón resistente

45

cambió durante el horneado, posiblemente aumentó su naturaleza cristalina y produjo un valor de fibra alimenticia total superior al esperado.

Tabla 5A

Ingrediente	Fórmula de galleta "tal cual"		Fórmula de galleta libre de humedad/grasa	
	% de control	% de prueba	% de control	% de prueba
Leche en polvo desnatada	0,47	0,47	0,72	0,71
Sal	0,58	0,58	0,90	0,89
Sosa	0,47	0,47	0,72	0,71
Azúcar granulado fino	19,67	19,67	30,39	29,83
Grasa	18,73	18,73	0,00	0,00
Jarabe de maíz con alto contenido en fructosa (42% fructosa)	0,70	0,70	0,76	0,75
Bicarbonato de amonio	0,24	0,24	0,36	0,36
Harina (harina pastelera de pulverización blanca de ConAgra)	47,57	23,46	66,14	32,02
Almidón resistente	0,00	24,11	0,00	34,73
Agua	11,57	11,57	0,00	0,00

5

Tabla 5B

	Control	Prueba
% de TDF de galleta libre de grasa y humedad	3,18	21,09
Contribución a TDF antes del horneado de harina	0	0
Contribución a TDF antes del horneado de almidón resistente (muestra 4-3)	0	17,54
Contribución a TDF después de horneado de harina	3,18	1,59
Contribución a TDF después de horneado de almidón resistente (muestra 4-3)	0	19,5
Aumento de % de TDF de almidón resistente (muestra 4-3) durante el horneado		11

Tabla 5C - Rendimiento de galleta

Galleta	Anchura (promedio de 4 galletas)	Altura
Control con todo harina	7,28 cm	1,25 cm
Sustitución del 50% de harina con muestra 2-1	8,19 cm	1,08 cm

10 Ejemplo 6

Se preparó almidón resistente en la planta piloto tal como se describió de manera general en el ejemplo 2, con los parámetros de muestra 4-3 en la tabla 4. Tras tratamiento con calor-humedad y secado, se molió y se tamizó para pasar a través de un tamiz de 60 de malla US. El producto tamizado tenía el 51,9% de TDF. Se extruyó una combinación del 25% de almidón resistente y el 75% de harina de maíz usando una prensa extrusora Leistritz ZSE-18/HP. Tras la extrusión se secaron los productos extrudidos húmedos en un horno de convección con flujo de aire caliente a 250°F durante 30 minutos hasta una humedad de aproximadamente el 1-2%. Las pruebas de extrusión mostraron que aproximadamente el 80-85% de la TDF asociada con el almidón resistente permanecía después de este proceso riguroso, confirmando que es sustancialmente resistente a calor y cizallamiento (véase la tabla 6).

20

Tabla 6 Datos de prueba de extrusión				
	Control de harina de maíz	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Humedad en prensa extrusora, %	18	18	25	21
Presión de boquilla, PSI	1236	1370	567	822

ES 2 400 914 T3

Temperatura de producto, °C	150	156	147	158
KW/kg	0,084	0,110	0,120	0,142
TDF, %	3,6	12,8	12,2	12,6
Estabilidad de almidón resistente, %		84	79	83

Ejemplo 7

5 Se sometió a prueba la estabilidad de almidón resistente en una composición de nachos. Almidón resistente (muestra 4-1), 69% de TDF, sustituyó al 25% de harina de masa de maíz blanca. Se obtuvo la muestra 4-1 y se trató con calor-humedad en un aparato de laboratorio a 121°C a una humedad del 25% durante 90 minutos para esta prueba. La TDF de harina de masa de maíz blanca era del 8,0%, a partir de su hoja de especificaciones. La tabla 7 muestra los ingredientes mezclados en seco de las combinaciones de nachos. Se mezclaron las combinaciones con agua para preparar una masa, que se laminó con una laminadora reversible Rondo para preparar piezas planas. Se cortaron las piezas laminadas, se hornearon y se frieron tal como se describe la tabla 8. Se desgrasaron las piezas fritas con éter de petróleo, luego se midieron para determinar su TDF. Se facilitan el análisis y los resultados de TDF en una base libre de grasa y humedad. La tabla 8 muestra el análisis de TDF y los cálculos que comparan la TDF de los ingredientes iniciales y de los alimentos preparados. Durante el proceso de preparación de los nachos, aumentó la TDF tanto de la masa de maíz como del almidón resistente. Los cálculos muestran que la TDF del almidón resistente aumentó en un 25%, por tanto el almidón resistente pareció tener el 86% de TDF después del horneado y la fritura. El almidón resistente preparado mediante este proceso es estable en esta aplicación, y puede ganar TDF en el horneado/la fritura de esta aplicación.

Tabla 7
Composición de mezcla seca usada para preparar nachos

Ingrediente	Control %	Prueba (sustitución del 25% de masa de maíz con muestra 4-1 de almidón resistente), %
Masa de maíz blanco, Azeta Milling Co.	93,1	69,83
Almidón X-PAND'R®, A.E. Staley Manufacturing Co.	4,9	4,9
Almidón resistente (muestra 4-1)	0	23,27
Sal	1	1
Aceite de maíz	0,5	0,5
Lecitina Centrolex F, Central Soya Co.	0,5	0,5

Tabla 8
Composición de nachos y resultados de fritura/horneado

Ingrediente	Control	Prueba (sustitución del 25% de masa de maíz con muestra 4-1)
Mezcla seca de la tabla 7	300 gramos	300 gramos
Agua añadida para laminación	250 gramos	250 gramos
Humedad de masa, %	46-48	46-48
Características de masa	cohesivo, buen laminado	húmedo, no pegajoso
Horneado	450°F, 1,5 minutos	450°F, 1,5 minutos
Humedad esperada antes de la fritura, %	15-25	15-25
Parámetros de fritura	345°F-350°F, 35-40 segundos	345°F-350°F, 35-40 segundos
Grasa después de horneado y fritura, %	22,6	23,7
% de TDF de nachos desgrasados	10,2	27,7
% de TDF contribuido por masa de maíz antes de horneado y fritura	7,4	5,6

ES 2 400 914 T3

% de TDF contribuido por muestra 4-1 antes de horneado y fritura	0	16,0
Porcentaje de aumento de TDF de masa de maíz	38	N/D
% de TDF calculado contribuido a nachos por ingrediente después del horneado y la fritura en una base libre de grasa y agua	10,2 (medido)	7,7 de masa de maíz 20 de muestra 4-1 (por diferencia)
Porcentaje de aumento de TDF de muestra 4-1 de almidón resistente	N/D	25

No se pretende que la descripción anterior de realizaciones específicas de la invención sea una lista de todas las realizaciones posibles de la invención. Los expertos en la técnica reconocerán que otras realizaciones estarían dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir almidón que comprende un componente resistente a alfa-amilasa, que comprende:
- 5 (a) proporcionar una composición de alimentación acuosa que comprende (i) almidón que contiene al menos el 50% en peso de amilosa, (ii) agua y (iii) alcohol, en la que la concentración de almidón en la composición de alimentación está entre el 5% y el 50% en peso, y en la que el pH de la composición de alimentación está entre 3,5 y 6,5;
- 10 (b) calentar la composición de alimentación en una primera etapa de calentamiento hasta una temperatura que está por encima de la temperatura de gelatinización del almidón, destruyendo de ese modo la estructura molecular nativa del almidón y que está en el intervalo de 130-170°C durante aproximadamente 0,1-3,0 horas;
- (c) enfriar la composición de alimentación hasta una temperatura de entre 4-70°C durante 0,1-6,0 horas;
- 15 (d) calentar la composición de alimentación en una segunda etapa de calentamiento hasta una temperatura de entre 110-150°C durante 0,1-10,0 horas;
- (e) separar el almidón de la mayor parte del agua y el alcohol; y
- 20 (f) secar el almidón.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la concentración de almidón en la composición de alimentación en la etapa (a) está entre el 8% y el 25% en peso.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 1, en el que el pH de la composición de alimentación en la etapa (a) está entre 4,7 y 5,3.
4. Proceso según la reivindicación 1, en el que:
- 30 la composición de alimentación se calienta en la etapa (b) hasta una temperatura de entre 145-160°C durante 0,5-2,0 horas;
- la composición de alimentación se enfría en la etapa (c) hasta una temperatura de entre 35-45°C durante 1,0-4,0 horas; y
- 35 la composición de alimentación se calienta en la etapa (d) hasta una temperatura de entre 120-140°C durante 1,0-5,0 horas.
5. Proceso según la reivindicación 1, en el que la composición de alimentación se calienta en la etapa (d) hasta una temperatura de entre 130-140°C durante 1,0-5,0 horas.
- 40 6. Proceso según la reivindicación 1, en el que el almidón en la composición de alimentación contiene al menos el 65% en peso de amilosa.
- 45 7. Proceso según la reivindicación 1, en el que las etapas (c) y (d) se repiten al menos una vez antes de la etapa (e).
8. Proceso según la reivindicación 1, que comprende además aumentar el contenido en humedad del almidón secado hasta el 10-40% en peso y calentar el almidón a una temperatura de entre 90-150°C durante 0,5-5,0 horas.
- 50 9. Proceso según la reivindicación 8, en el que el contenido en humedad del almidón secado se aumenta hasta el 17-29% en peso y el almidón se calienta a una temperatura de entre 105-135°C durante 0,5-5,0 horas.
10. Proceso según la reivindicación 1, en el que la separación en la etapa (e) se realiza mediante al menos uno de filtración o centrifugación.
- 55 11. Proceso según la reivindicación 1, en el que el 82-90% en peso del almidón producido mediante el proceso tiene un peso molecular inferior a 350.000, y el 20-35% en peso del almidón tiene un peso molecular inferior a 10.000.
- 60 12. Proceso según la reivindicación 1, en el que el almidón producido se caracteriza por:
- haber perdido sustancialmente su estructura cristalina nativa;
- un punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido de 150°C a una entalpía de 5-20 julios/gramo;
- 65 una capacidad de retención de agua inferior a 3 gramos de agua por gramo de almidón seco;

ES 2 400 914 T3

en el que el 82-90% en peso del almidón tiene un peso molecular inferior a 350.000, y el 20-35% en peso del almidón tiene un peso molecular inferior a 10.000.

- 5 13. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene una temperatura de fusión máxima de al menos 115°C.
14. Proceso según la reivindicación 13, en el que el almidón tiene una temperatura de fusión máxima de al menos 130°C.
- 10 15. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene un calor de gelatinización de al menos 16 julios/gramo.
- 15 16. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene un punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido de 150°C.
17. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000-250.000.
- 20 18. Proceso según la reivindicación 17, en el que el almidón tiene un peso molecular promedio en peso de 170.000.
19. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene un tamaño de partícula promedio de 250-400 micrómetros.
- 25 20. Proceso según la reivindicación 19, en el que el almidón tiene un tamaño de partícula promedio de 330 micrómetros.
21. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene un punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido de 150°C a una entalpía de 10 julios/gramo.
- 30 22. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón también tiene un punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido de 108°C a una entalpía de 1-9 julios/gramo.
- 35 23. Proceso según la reivindicación 22, en el que el almidón tiene un punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido de 108°C a una entalpía de 4,8 julios/gramo.
24. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene una capacidad de retención de agua de 1,3-1,9 gramos de agua por gramo de almidón seco.
- 40 25. Proceso según la reivindicación 22, en el que el almidón tiene un color de índice de amarillo (norma ASTM E313) de 11-32.
26. Proceso según la reivindicación 25, en el que el almidón tiene un color de índice de amarillo (norma ASTM E313) de 13-27.
- 45 27. Proceso según la reivindicación 26, en el que el almidón tiene un color de índice de amarillo (norma ASTM E313) de 15-23.
- 50 28. Proceso según la reivindicación 27, en el que el almidón tiene un color de índice de amarillo (norma ASTM E313) de 19.
- 55 29. Proceso según la reivindicación 12, en el que el contenido en fibra alimenticia total del almidón es al menos del 50%.
30. Proceso según la reivindicación 29, en el que el contenido en fibra alimenticia total del almidón es del 55-70%.
31. Proceso según la reivindicación 30, en el que el contenido en fibra alimenticia total del almidón es del 60-70%.
- 60 32. Proceso según la reivindicación 12, en el que el almidón tiene un valor de almidón resistente según Englyst de 28-65.
33. Proceso según la reivindicación 32, en el que el almidón tiene un valor de almidón resistente según Englyst de 35-50.
- 65 34. Proceso según la reivindicación 33, en el que el almidón tiene un valor de almidón resistente según Englyst de 43.

35. Proceso según la reivindicación 1, en el que dicha composición de alimentación se mantiene a o por encima de la temperatura de gelatinización hasta que el peso molecular del almidón se ha reducido hasta un intervalo deseable.

- 5 36. Método según la reivindicación 35, que comprende además, después de separar el almidón del alcohol, tratar el almidón con humedad y calor elevados para conferir resistencia a alfa-amilasa.

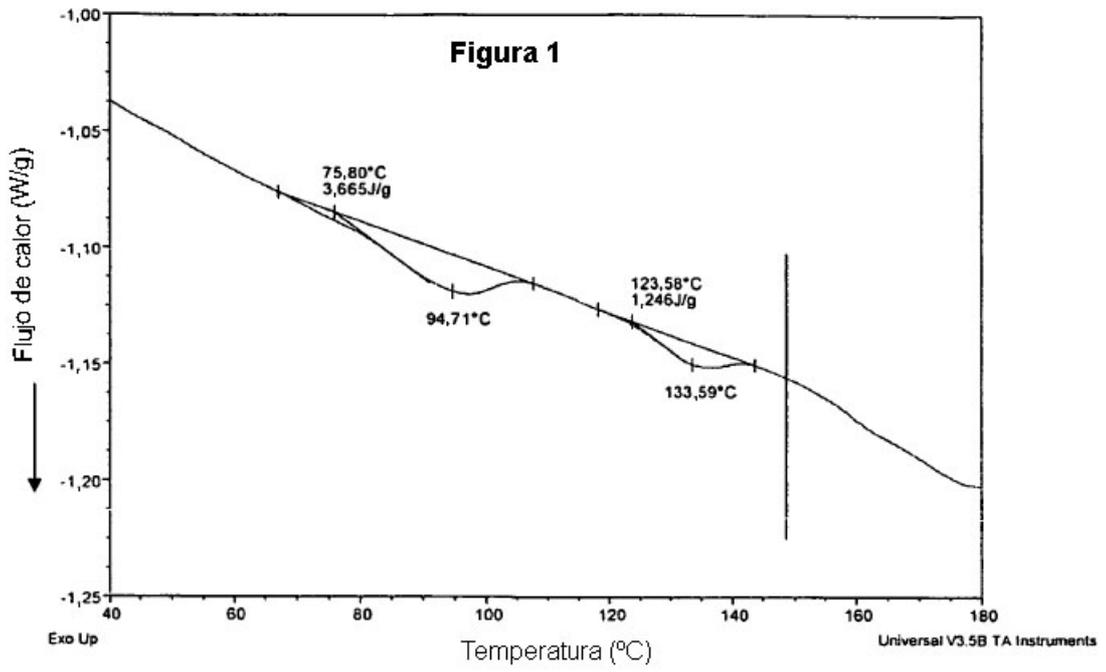


Figura 2



Figura 3

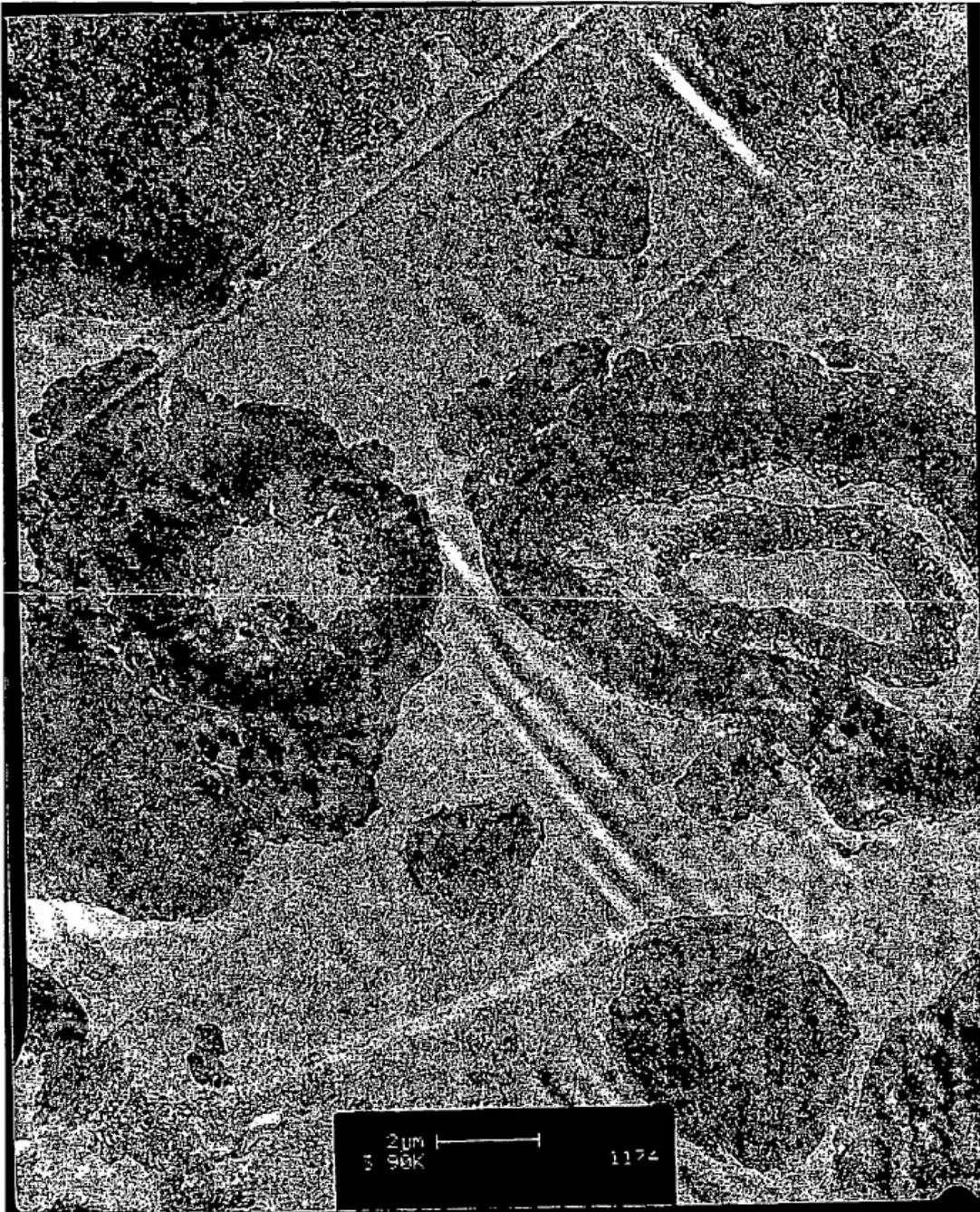


Figura 4

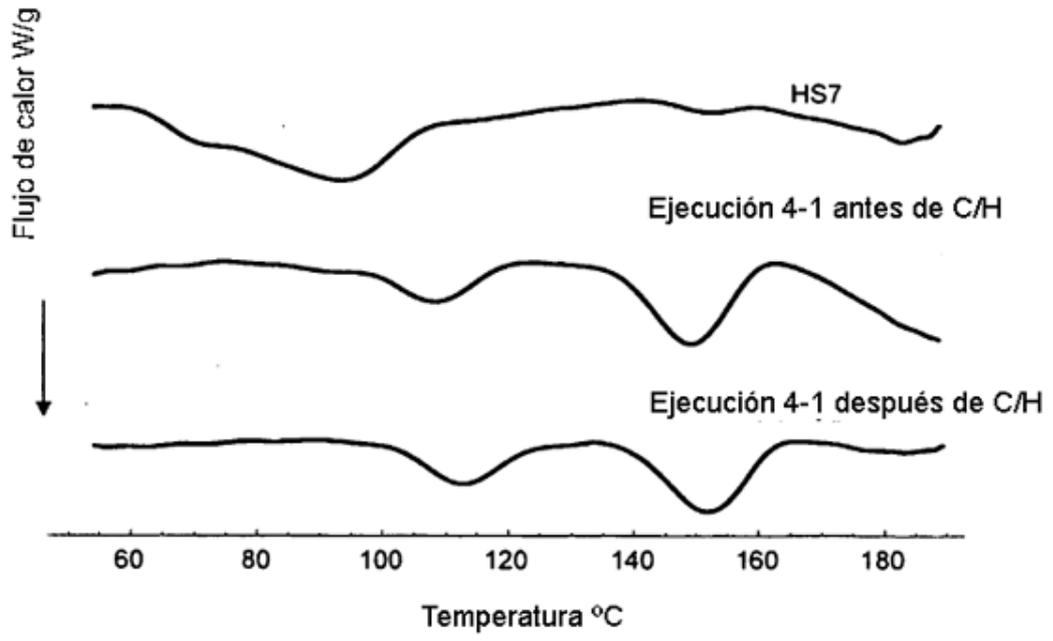


Figura 5

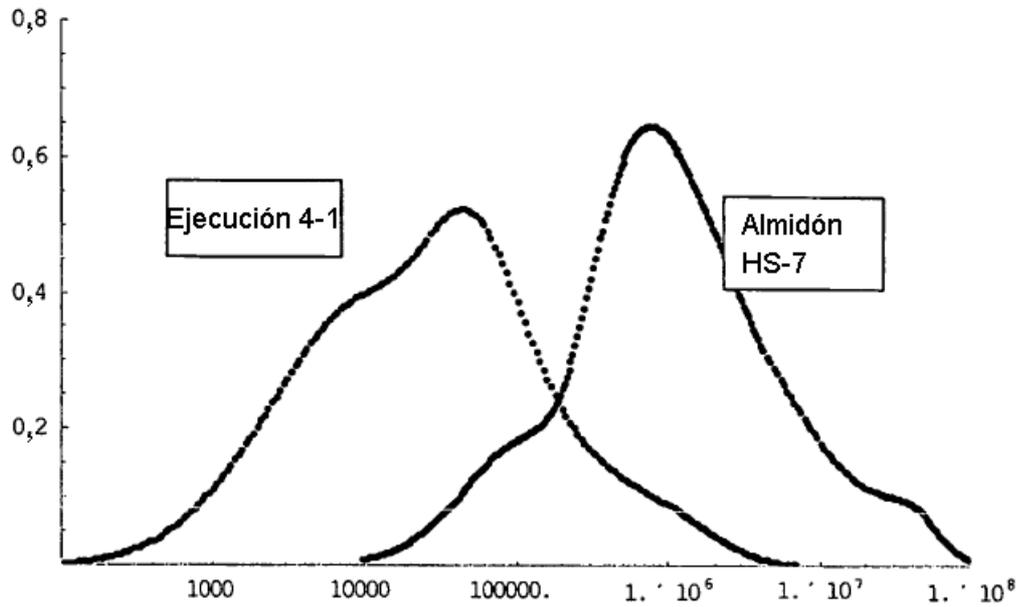


Figura 6

