

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 368**

51 Int. Cl.:

A23L 1/0534 (2006.01)
A23G 1/54 (2006.01)
A23G 1/36 (2006.01)
A23D 9/007 (2006.01)
A23D 9/02 (2006.01)
A23G 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10731795 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2440067**

54 Título: **Composiciones de chocolate que contienen oleogel de etilcelulosa y métodos de preparación**

30 Prioridad:

12.06.2009 US 213480 P
08.07.2009 US 213738 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2014

73 Titular/es:

MARS, INCORPORATED (100.0%)
6885 Elm Street
McLean, VA 22101 , US

72 Inventor/es:

MARANGONI, ALEJANDRO, GREGORIO

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 464 368 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).

Composiciones de chocolate que contienen oleogel de etilcelulosa y métodos de preparación**Descripción**5 Campo de la Invención

La presente invención se refiere a composiciones de chocolate y productos que contienen oleogel de etilcelulosa.

10 Antecedentes de la Invención

15 Un problema técnico abordado por la presente invención es la provisión de chocolate resistente al calor. Es decir, chocolate que pueda mantener su forma a temperaturas más altas, por ejemplo temperaturas por encima de alrededor de 30° C o incluso por encima de 40° C. La provisión de dicho chocolate resistente al calor que también logre buenas propiedades de sabor e sensación en la boca simplificará en gran medida la distribución y el consumo de chocolate en países cálidos.

20 El chocolate ordinario está compuesto principalmente de grasas o sustancias grasas, como manteca de cacao, en la que hay dispersados productos no grasos como componentes de cacao, azúcares, proteínas, etc. Por lo tanto como el chocolate está constituido principalmente de cuerpos grasos, su temperatura de fusión es relativamente baja. Esto significa que el chocolate ordinario no es particularmente resistente a temperaturas de verano o al calor de países tropicales. Por lo tanto, existe una necesidad para un chocolate que sea resistente a temperaturas ambientales relativamente altas.

25 Se han utilizado una variedad de medios en el pasado para intentar remediar la temperatura de fusión relativamente baja del chocolate ordinario. Por ejemplo, se pueden seleccionar grasas de temperaturas de fusión más altas para su incorporación al chocolate.

30 La US2008/0248186 describe chocolate resistente al calor hecho con una manteca de cacao interesterificada que tiene propiedades de fusión más altas que la manteca de cacao sin modificar. Sin embargo, este procedimiento es caro, y puede resultar en que el chocolate tenga un sabor y/o textura no deseados.

35 También se han usado métodos que interrumpen la fase grasa del chocolate continua, minimizando de esta manera la influencia del punto de fusión de la grasa en el reblandecimiento general de la masa del chocolate. Dicha interrupción de la fase grasa del chocolate continua se ha efectuado en el pasado por varios medios, incluyendo adición de agua directa al chocolate. Desafortunadamente, el chocolate fabricado por adición de agua directa muestra calidad del producto inferior debido a la textura gruesa, arenosa. La interrupción de la fase grasa del chocolate continua también se ha efectuado incluyendo en la composición una variedad de partículas, a menudo partículas sólidas. Estos procesos desafortunadamente a menudo resultan en una textura, o sensación en la boca, áspera no deseable, en el chocolate.

40 La CH-A410607 se refiere a una composición de chocolate que contiene sustancias hidrofílicas como dextrosa, maltosa, azúcar invertido, etc. Cuando el chocolate está hecho de dicha composición, se expone a atmósfera húmeda por lo que absorbe cierta cantidad de agua. Esto causa un aumento relativo en el volumen ocupado por las sustancias hidrofílicas y se decía que mejoraba la resistencia al calor.

45 La CH-A-399891 y la CH-A-489211 están dirigidas a un método para incorporar azúcares amorfos en una composición de chocolate durante la fabricación. Los azúcares causan la formación en la masa de una estructura de entramado que evita el colapso de la masa cuando la temperatura excede el punto de fusión de los cuerpos grasos usados en su preparación.

50 La CH-A409603 implica la incorporación directa de agua en una composición de chocolate durante su fabricación. El agua sin embargo, que es un 5% en relación a la composición, causa un espesamiento rápido de la masa a temperaturas donde normalmente la masa es todavía un líquido. Desafortunadamente, como la masa ya no es líquida, no es posible usar la composición para moldear chocolate en moldes. Por lo tanto la composición debe ser molida y el polvo resultante debe ser presionado en forma por moldeo por compresión. LA US-A2.760.867 implica la incorporación de agua en chocolate por la adición de un emulsionante como la lecitina. La US-A4081559 se refiere a la adición de chocolate de una cantidad de azúcar tal que cuando se añade la cantidad de agua requerida para obtener chocolate resistente al calor, se forma una solución de azúcar acuosa en la que se emulsiona al menos una grasa comestible del chocolate.

55 La US-A-4446116 está dirigida a una composición usada en la preparación de un chocolate resistente al calor. Sin embargo, la emulsión de agua en grasa preparada de acuerdo con las enseñanzas de esta patente resulta en un producto que contiene al menos un 20% de la grasa en forma sólida, y la mezcla de agua en grasa usada de acuerdo con esta patente no permanece en forma líquida durante el proceso. La presencia de tales cuerpos sólidos resulta en una textura o sensación en la boca áspera no deseada.

- 5 La US-A-5149560 describe un chocolate resistente al calor o térmicamente robusto y método para hacer el mismo añadiendo humedad al chocolate a través del uso de tecnología de microestructura de lípidos como tecnología de micelas inversa para formar una emulsión de agua en aceite estable, por ejemplo, lecitina hidratada. La emulsión de agua en aceite estable se añade a chocolate templado durante el procesamiento, y tras el envejecimiento y la estabilización, se desarrolla la robustez térmica en el producto de chocolate. Se describe chocolate resistente al calor adicional que comprende microemulsiones de agua en aceite en la US-A-5486376.
- 10 La US-A-6010735 describe un chocolate resistente al calor hecho incorporando agua en la forma de una dispersión de un gel acuoso, en donde el agente gelificante es un carbohidrato comestible o una pectina.
- 15 La US-A-4664927 describe un chocolate resistente al calor hecho añadiendo un poliol, como glicerol o sorbitol, al chocolate. La CH-A519858 implica incorporar cuerpos grasos en una composición de chocolate en un estado encapsulado para mejorar la resistencia al calor. La US-A-4081559 describe un chocolate resistente al calor hecho dispersando la fase grasa del chocolate en una matriz cristalina de azúcar.
- 20 La EP-A-0688506 describe un chocolate resistente al calor hecho mezclando un producto de gel de poliol en forma de partículas con una mezcla fluida de ingredientes de tipo chocolate. El gel de poliol puede estar formado por gelación de un poliol o una mezcla de poliol/agua con un agente gelificante. El poliol que se usa para la gelación es preferiblemente un líquido como un alcohol dihidrico, un alcohol trihidrico como glicerol, manitol, sorbitol, propilenglicol o jarabe de maíz o cualquier combinación de los mismos.
- 25 Un problema técnico adicional abordado por la presente invención es el uso de aceites baratos y/o saludables en la fase grasa del chocolate o en rellenos basados en grasa de chocolates rellenos. La investigación en el papel que las grasas y aceites juegan en la salud humana ha indicado que el consumo de grasas saturadas y ácidos grasos trans está asociado con incidencias aumentadas de cáncer, enfermedades del corazón, niveles elevados de colesterol y una serie de otros problemas de la salud.
- 30 En la industria alimentaria ha habido muchos intentos de encontrar componentes alternativos que puedan proporcionar las características deseadas de textura, estructuración, estabilidad y sabor que se encuentran normalmente en grasas animales y vegetales o aceites hidrogenados. Una alternativa, los organogeles, han sido reconocidos por su potencial para ser usados para reducir la migración de aceite en alimentos multi componente y para actuar como una alternativa a la mantequilla o margarina. Los organogeles pueden ser usados para proporcionar estructura a aceites comestibles reduciendo de este modo la necesidad de ácidos grasos saturados y trans. Mientras el potencial de los organogeles como materiales blandos para el uso en la industria alimentaria es reconocido, hay una falta de organogeladores de calidad alimentaria buena. Permanece una necesidad insatisfecha para composiciones de grado alimentario que puedan proporcionar la funcionalidad y propiedades de una grasa sólida a un coste razonable.
- 35 La US-B-6187323 describe composiciones farmacéuticas y cosméticas que comprenden una mezcla de un aceite gelificado y un gel acuoso. El aceite puede ser gelificado con etilcelulosa calentando a 140° C para disolver la etilcelulosa.
- 40 La WO2008/081175 describe composiciones que contienen un agente activo para aplicaciones cosméticas y farmacéuticas, similares a las de la US-B-6187323. Las composiciones son mezclas homogéneas (no emulsiones) de un componente aceitoso con un componente acuoso. El componente aceitoso es gelificado con etilcelulosa a 120° C o 150° C antes de mezclarlo con el componente acuoso. El componente acuoso es gelificado con un agente gelificante cosmético convencional.
- 45 La US-A-4098913 describe partículas grasas comestibles para la incorporación en productos análogos de carnes proteicas texturadas. Los productos de grasas comestibles se hacen gelificando un aceite con etilcelulosa a 180° C. La grasa gelificada es después añadida al producto análogo de carne. No parece que haya ninguna divulgación de incluir un surfactante en el aceite gelificado.
- 50 M.A. Ruiz-Martines y otros, en *Il Farmaco*, 58 (2003) 1289-1294 describen composiciones formadas por etilcelulosa dispersante con ciertos surfactantes de éster de olivato de polietilenglicol (PEG) en aceite de oliva a 100° C. Aunque estas composiciones se describen como oleogeles, la descripción y datos reológicos en la referencia confirman que no son, de hecho, geles. En particular, las proporciones medidas del módulo de elasticidad al módulo de viscosidad (G'/G'') para las composiciones son mucho menores de 1 cuando se miden a 1Hz, que es consistente con los líquidos o pastas viscosos pero no con los geles.
- 55 Un problema técnico adicional abordado por la presente invención es la reducción de la migración de aceite en productos de chocolate rellenos. Este problema surge en chocolates que tienen un recubrimiento de chocolate sobre un relleno que contiene aceite o grasa como un relleno de praliné, de mouse, crema o ganache (por ejemplo trufa). Con el tiempo, se ha descubierto que el aceite que el aceite de los rellenos migra a través del recubrimiento de chocolate para formar una floración de aceite en la superficie del recubrimiento de chocolate. Este problema se
- 60

aborda algunas veces proporcionando una capa de barrera entre el relleno basado en grasa y el recubrimiento de chocolate, por ejemplo una capa de un material oleofóbico o hidrofílico como un azúcar o un almidón.

5 La US-B-6251448 describe composiciones de chocolate que contienen partículas dispersadas de uno o más hidrocoloides para cambiar la textura o sensación en la boca del chocolate. Los hidrocoloides pueden incluir etilcelulosa.

10 La WO-A-2007/112077 (D2) describe disolver un polímero formador de película en agua, etanol o isopropanol, seguido por la aplicación de la solución a la superficie de una composición de chocolate para producir un recubrimiento anti-desgaste.

Resumen de la Invención

15 En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de chocolate que comprende un oleogel de etilcelulosa.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un producto de chocolate relleno que tiene un recubrimiento de chocolate y un relleno, en donde el relleno comprende un oleogel de etilcelulosa.

20 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para preparar una composición de chocolate que comprende un oleogel de etilcelulosa dicho método comprendiendo:

- 25
- a) preparar una mezcla de etilcelulosa de grado alimentario en un aceite comestible;
 - b) añadir un surfactante a la mezcla de etilcelulosa y aceite;
 - c) calentar la mezcla de etilcelulosa/aceite/surfactante a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de la etilcelulosa con mezclado, seguido por
 - d) añadir esta sustancia a una composición de chocolate de grasas reducidas.

30 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para preparar una composición de chocolate que comprende un oleogel de etilcelulosa dicho método comprendiendo:

- 35
- a) preparar una mezcla de etilcelulosa y un 95-100% de etanol
 - b) permitir que la etilcelulosa se disuelva completamente en el etanol para formar una composición de etilcelulosa-etanol,
 - c) añadir la composición a una sustancia de chocolate derretida a una proporción de alrededor del 5-15% p/p para formar una composición de chocolate,
 - e) enfriar la composición de chocolate a alrededor de 5-15° C, y
 - f) eliminar el alcohol de la composición de chocolate.

40 Adecuadamente, los métodos de la invención son métodos para hacer composiciones de chocolate de acuerdo con la invención.

45 Se apreciará que cualquier característica que se describe en la presente en relación con cualquier uno o más aspectos de la invención puede también ser aplicado a cualquier otro aspecto de la invención. Las composiciones de la invención son adecuadamente obtenibles por, o producidas por, uno de los métodos de la invención.

50 Se ha descubierto que el chocolate en donde al menos una porción de la fase continua de grasa contiene etilcelulosa disuelta muestra resistencia remarcable al ablandamiento a temperaturas de hasta 40° C o más. La invención también permite potencialmente una amplia gama de nuevas composiciones de chocolate reemplazada grasas o aceites presentes de forma convencional en el chocolate por aceites que han sido gelificados con etilcelulosa. Algunos de estos aceites de reemplazo podrían contener niveles particularmente bajos de grasas saturadas y por lo tanto ser más sanos. Finalmente, el uso de aceites gelificados con etilcelulosa en los rellenos basados en grasa de los chocolates rellenos reduce la migración de aceite del relleno a la superficie del chocolate.

55 Adecuadamente, las composiciones de chocolate de acuerdo con la presente invención comprenden del 0,5% al 5% p/p, por ejemplo del 1,5% al 3% p/p, en particular del 2% al 2,5% p/p de etilcelulosa. A contenidos de etilcelulosa más bajos el chocolate puede carecer de la suficiente resistencia al calor. A contenidos de etilcelulosa más altos el chocolate derretido puede volverse viscoso para bombear o moldear convenientemente.

Descripción de los Dibujos

60 Estos y otras características de la invención serán más aparentes de la descripción siguiente en la que se hace referencia a los dibujos añadidos, en donde:

65 La Figura 1 es un esquema que ilustra la formación de un organogel polímero por tratamiento de calor;

La Figura 2 muestra un gráfico de la tensión de fluencia a 40° C frente al contenido de etilcelulosa par aun primer compuesto de chocolate con leche hecho por el método de sustitución del solvente;

La Figura 3 muestra gráficos de la tensión de fluencia a 40° C frente al contenido de etilcelulosa para (A) un segundo compuesto de chocolate con leche o (B) un compuesto de chocolate negro.

5 Las Figuras 4(a) y 4(b) son gráficos que muestran las propiedades viscoelásticas de un oleogel de etilcelulosa;

La Figura 5 es un gráfico de la migración de aceite frente al tiempo para los rellenos de crema para el uso en chocolates rellenos de la invención.

10 Descripción Detallada de la Invención

El término "chocolate" se pretende que se refiera a todos los chocolates y composiciones similares al chocolate con una fase grasa o composición similar a grasa. Como la invención está dirigida en ciertos aspectos al control de las características de la fase grasa o similar a la grasa del chocolate, en lugar de a materiales no grasos dentro del chocolate, el término se pretende que incluya todas las composiciones de chocolate y similares al chocolate. Se pretende que el término, por ejemplo, incluya chocolates estandarizados y no estandarizados, es decir, incluyendo chocolates con composiciones conforme con el U.S. Standars Of Identity (SOI) y composiciones no conformes con el U.S. Standars Of Identity, respectivamente, incluyendo chocolate negro, chocolate para hornear, chocolate con leche, chocolate dulce, chocolate semidulce, chocolate de suero de leche, chocolate de leche desnatada, chocolate lácteo mixto, chocolate bajo en grasas, el chocolate blanco, chocolates aireados, recubrimientos compuestos, chocolates no estandarizados y composiciones similares al chocolate, a menos que se identifique específicamente de otra manera. Los U.S. Standars Of Identity relevantes incluyen aquellos identificados en el Code of Federal Regulations como se ha revisado el 1 de Abril del 2009 bajo las referencias 21CFR163.XXX, en donde XXX=123,124,130,135,140,145,150,153 ó 155. El chocolate en la presente también incluye aquellos que contienen sólidos desmigados o sólidos total o parcialmente hechos por un proceso de desmigado.

Los chocolates no estandarizados son aquellos chocolates que tienen composiciones que caen fuera de los intervalos especificados de los chocolates estandarizados. Los chocolates no estandarizados resultan cuando, por ejemplo, el edulcorante de carbohidrato nutritivo se reemplaza parcial o completamente; o cuando la manteca de cacao o grasa de leche son reemplazadas parcial o completamente; o cuando se añaden componentes que tienen condimentos que imitan la leche, mantequilla o chocolate u otras se hacen otras adiciones o deleciones en la fórmula fuera de los estándares de la FDA de la identidad del chocolate o combinaciones de las mismas.

El término "chocolate resistente al calor" en la presente se refiere a una composición de chocolate modificada que permanece firme a temperaturas de hasta al menos alrededor de 40° C. El chocolate convencional se derrite a temperaturas en el intervalo de 32° C-40° C, dependiendo de su composición y método de fabricación. Adecuadamente, el chocolate resistente al calor de la presente invención muestra una fuerza de elasticidad a 2 mm de desplazamiento y 40° C, medida de acuerdo con el Procedimiento 1 siguiente, de al menos 300 gramos fuerza (gf), por ejemplo al menos 600 gf, adecuadamente al menos 1000 gramos fuerza (gf). Adecuadamente, las composiciones de chocolate también permanecen sustancialmente no pegajosas a temperaturas de al menos alrededor de 40° C. Adecuadamente, las composiciones de chocolate de acuerdo con la presente invención comprenden menos de un 2% en peso de agua, por ejemplo menos de un 1,5% en peso de agua, típicamente menos de un 1% en peso de agua.

La etilcelulosa (EC) es una fibra nutricionalmente beneficiosa y a menudo las fibras nutricionales suelen faltar en nuestras dietas. Además, la etilcelulosa es un material GRAS (generalmente considerado seguro) para el uso en productos alimentarios que hacen EC, particularmente la EC que tiene viscosidades intermedias como de alrededor de 10 cp a alrededor de 50 cp, especialmente adecuada para la invención. Los valores de cp se refieren a viscosidad en centipoises de una solución del 5% de la EC en 80% de tolueno/20% etanol a 25° C, y por lo tanto se correlaciona con el peso molecular de la EC. La fracción de peso de los grupos etoxilos de la etilcelulosa es adecuada del 25% al 75%, por ejemplo del 40% al 60%. Las etilcelulosas adecuadas están disponibles de Dow Chemical Co. bajo la marca registrada ETHOCEL.

El término "gel" en la presente se usa en su significado habitual de un material que tiene una estructura continua con dimensiones macroscópicas que es permanente en la escala temporal de un experimento analítico y es similar a un sólido en sus propiedades reológicas. Los geles botan en lugar de fluir, y muestras características viscoelásticas sustancialmente lineales, a tensiones por debajo de su tensión de fluencia. Los geles tienen un punto de fusión. Los geles son definidos convenientemente por sus propiedades reológicas, en particular su tensión de fluencia y la proporción de su módulo de elasticidad a su módulo de viscosidad (G'/G'') medidos a 20° C y 1 Hz en un analizador viscoelástico convencional como se describe a continuación. El comportamiento similar al gel está caracterizado por un G'/G'' mayor de 1 bajo estas condiciones. Los geles de la presente invención adecuadamente tienen límites de elasticidad mayores de 10 Pa, más adecuadamente mayores de 20 Pa, por ejemplo de 25 Pa a 300 Pa. Los geles de la presente invención sustancialmente tienen un G'/G'' mayores de alrededor de 1, más adecuadamente mayores de alrededor de 2, bajo estas condiciones.

65

Los geles usados en la invención pueden ser geles fuertes. Para aplicaciones alimentarias se prefieren los geles fuertes ya que tienen propiedades físicas más cercanas a las de la grasa, y son más efectivos para reducir la migración de aceite. El término "gel fuerte" en la presente se refiere a geles que tienen altas resistencia y elasticidad mecánicas. Adecuadamente, los geles fuertes tienen tensiones de fluencia mayores de 50 Pa y un G'/G'' mayor de 3 por ejemplo mayor de 5 a 1 Hz y 20° C.

El término "oleogel" en la presente se refiere a un gel que tiene una fase oleosa continua que tiene etilcelulosa dispersada uniformemente en la fase de gel y que funciona como el agente gelificante. Los oleogeles son adecuadamente claros y translúcidos o incluso materiales transparentes que tienen las propiedades físicas de un verdadero gel que se ha descrito anteriormente. Un surfactante se distribuye adecuadamente igualmente de forma homogénea a través del gel. Así, el surfactante no está concentrado en la superficie de las micelas de aceite o agua como en una emulsión, tampoco en estructuras estratificadas como en un cristal líquido. El oleogel puede consistir esencialmente de uno o más aceites o grasas, la etilcelulosa, y el surfactante. El oleogel es adecuadamente anhidro, es decir tiene adecuadamente un contenido de agua de menos del 10% p/p, por ejemplo menos del 5% p/p, más adecuadamente menos del 2% p/p.

No se ha encontrado que dispersar una solución de etilcelulosa en chocolate derretido antes del enfriado y la solidificación del chocolate resulte en un aumento en la resistencia al calor del chocolate resultante en comparación con una composición idéntica preparada sin la etilcelulosa. Los beneficios de la resistencia al calor mejorada, migración de aceite reducida, etc. se disminuyen o eliminan si la etilcelulosa se añade directamente como polvo al chocolate derretido a temperaturas por debajo de 100° C. Se piensa que el paso de la disolución cambia sustancialmente la estructura secundaria de la molécula de etilcelulosa para proporcionar los beneficios de la invención. El término "etilcelulosa disuelta" en la presente se refiere a etilcelulosa que ha sido dispersada en el chocolate como una solución de etilcelulosa en un aceite o un solvente no acuoso aceptable. Parece que el efecto de la etilcelulosa en la resistencia al calor del chocolate puede ser debida a una interacción compleja entre la etilcelulosa, la fase grasa, y una o más de las fases sólidas en el chocolate.

La solución de etilcelulosa puede ser preparada disolviendo la etilcelulosa en un solvente no acuoso alimentario aceptable adecuado como el etanol. En estas realizaciones, el solvente es eliminado normalmente por evaporación después de mezclarlo con la masa fundida del chocolate. Adecuadamente, la etilcelulosa se disuelve en etanol a una concentración de desde un 1% p/v al 40% p/v, por ejemplo 10% p/v a 25% p/v. El paso de disolver la etilcelulosa en el solvente puede ser realizado a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente elevadas. La solución se añade al chocolate en el estado fundido y se mezcla exhaustivamente. El solvente se elimina por evaporación mientras el chocolate está en estado fundido, o después del fraguado del chocolate, por ejemplo en un secador de vacío. A este método se hace referencia en la presente como el método de "sustitución del solvente".

En realizaciones alternativas, la solución de etilcelulosa puede ser preparada disolviendo la etilcelulosa en un grasa o aceite a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de la etilcelulosa (T_g, típicamente 130° C), como al menos 130° C, por ejemplo de 135° C a 160° C. Esto es seguido por al menos enfriar parcialmente la solución y añadir la solución a una mezcla de chocolate baja en grasa para conseguir la composición final. La solución se enfría adecuadamente de a 60° C a 90° C antes de la adición a la mezcla de chocolate. Este proceso tiene la ventaja de que evita el uso de solventes volátiles. Tiene la ventaja adicional de que la etilcelulosa puede ser inicialmente disuelta en un aceite que tenga las propiedades deseadas, y/o un aceite que no sería adecuado normalmente para el uso en la producción de chocolate, y este aceite puede entonces reemplazar una parte del contenido de grasa normal del chocolate. A esto se hace referencia en la presente como el método de "sustitución de grasa".

Se ha demostrado que la etilcelulosa (EC) forma organogeles de polímero anhidros de aceites comestibles a concentraciones mayores del 3% (p/p) en aceite. Para conseguir esto, la EC y el surfactante en aceite se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g es aproximadamente 130° C) con mezclado constante. Se ha descubierto que la temperatura de dispersión inicial por encima de la temperatura de transición vítrea de la etilcelulosa es importante para conseguir la disolución completa de la etilcelulosa y un gel fuerte. Después de unos pocos minutos, todo el polvo de EC se ha disuelto y la solución es clara y muy viscosa (dependiendo de la concentración de EC en aceite). El intervalo de concentración útil está entre el 4% y el 20 % (p/p) de EC en aceite, por ejemplo del 4% al 10% p/p. La EC dará un gel por sí misma; pueden ser producidos geles estables que son traslúcidos y rígidos, pero que son granulados y quebradizos en naturaleza, se establecen muy rápido, y tienen una temperatura de gelación relativamente alta, típicamente de 110-120° C, que no es adecuada para muchas aplicaciones alimentarias. Se ha descubierto que la adición del surfactante proporciona ventajas importantes en las composiciones y métodos de la invención. El surfactante no reduce la temperatura requerida para la disolución inicial de la etilcelulosa, que mantiene la temperatura de transición vítrea incluso en presencia del surfactante. Sin embargo, una vez que la etilcelulosa se ha disuelto para formar el gel, el surfactante plastifica el gel para bajar la temperatura de gelación del gel formado. La solución de etilcelulosa en aceite puede por lo tanto permanecer más fácilmente miscible con los otros ingredientes durante el paso de la adición al chocolate fundido o ingredientes de chocolate seco a temperaturas moderadas, que es deseable para el mezclado eficiente.

Se ha descubierto que la fuerza del gel formado dispersando la etilcelulosa en aceite depende de la elección de la etilcelulosa, el aceite, la presencia de un surfactante, y la temperatura de dispersión.

5 Se pueden usar varios tipos de aceite como, pero no limitado a, aceite de soja, aceite de canola, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de almendra, aceite de cacahuete, aceite de pescado, aceite de algas, aceite de palma, estearina de palma, oleína de palma, aceite de almendra de palma, aceites de soja canola, girasol, o de cártamo alto oleicos, aceite de nuez de palma hidrogenado, estearina de palma hidrogenado, aceites de canola o de semilla de algodón o de soja totalmente hidrogenados, aceite de girasol alto esteárico, aceite de oliva, aceites enzimática y químicamente interesterificados, aceite de mantequilla, manteca de cacao, aceite de aguacate, aceite de almendras, aceite de coco, aceite de semilla de algodón, y mezclas de los mismos. Una porción, por ejemplo hasta el 50% p/p, de los aceites puede ser reemplazada por una o más grasas.

15 Los aceites de soja forman geles muy fuertes, como también lo hacen el aceite de maíz y el aceite de linaza. El aceite de canola y los aceites alto oleicos, por otro lado forman geles más débiles. El aceite de linaza y la mayoría de los aceites de nuez, algas y pescado altamente poliinsaturados forman geles muy fuertes. Parecería que los aceites que son ricos en poliinsaturados como ácidos linoleico, linolénico, DHA y EPA forman los geles más fuertes, mientras que los aceites con contenidos de ácidos oleicos altos no forman geles tan fuertes. Los aceites más altamente poliinsaturados son también los más polares e de densidad más alta. Considerando todo lo anterior, para las aplicaciones de grasa generales, el aceite de soja y el aceite de maíz son los aceites preferidos para la formación de geles. Las grasas y aceites saturados de cadena corta y mediana (MCTs) como los aceites de coco y el aceite de almendra de palma también forman geles fuertes. Para la producción de chocolate, el aceite de almendra de palma y la manteca de cacao son por lo tanto adecuados en vista del uso bien conocido de estos aceites en composiciones de chocolate convencionales.

25 Adecuadamente, los oleogeles comprenden del 70% al 95% de aceites (incluyendo cualquier grasa), por ejemplo del 80% al 90% de aceites.

30 La adición de un surfactante a la mezcla de polímero-aceite ha demostrado resultar en la formación de geles de polímero que tienen propiedades deseadas. Ejemplos de componentes surfactantes incluyen, pero no están limitados a, Monooleato de polioxietileno sorbitán (Tween 80), monoestearato de polioxietileno sorbitán (Tween 60), monooleato de sorbitán (SMO o Span 80), monoestearato de sorbitán (SMS o Span 60), monooleato de glicerilo (GMO), monoestearato de glicerilo (GMS); monopalmitato de glicerilo (GMP) , éster de poliglicerilo de ácido láurico - polilaurato de poliglicerilo (PGPL), éster de poliglicerilo de ácido esteárico - poliestearato de poliglicerilo (PGPS), éster de poliglicerilo de ácido oleico (PGPO) - polioleato de poliglicerilo (PGPO), y éster de poliglicerilo de ácido ricinoleico (PGPR).

40 La adición de un surfactante compatible plastifica el polímero, ralentiza el proceso de gelación (aumenta el tiempo de gelación) e induce la formación de geles, estables, traslúcidos, elásticos, no frágiles. El surfactante no baja la temperatura necesaria para dispersar la etilcelulosa en aceite inicialmente (ver a continuación), pero el surfactante disminuye las temperaturas de gelación y fusión del gel después de que se ha formado. Adecuadamente, la temperatura de gelación del gel se reduce a de 40° C a 90° C, por ejemplo 60° C a 80° C, por el surfactante. El término "temperatura de gelación" se refiere a la temperatura a la que la solución de aceite-etilcelulosa-surfactante se vuelve sólida al enfriarse, tal como se determina visualmente por inversión. Los aceites gelificados que se establecen por encima de 100° C no serán prácticos para mezclar con el chocolate fundido, ya que el calentamiento del chocolate a una temperatura tan alta para la inclusión de la solución de polímero destruiría o modificaría severamente la estructura alimentaria nativa. Además, un proceso de gelación rápido haría muy difícil que la etilcelulosa fuese añadida a los productos alimentarios - se establecería en un gel demasiado rápido para la incorporación y el mezclado apropiado. Un surfactante preferido para el uso en comidas es uno que disminuye la temperatura de gelación y ralentice el proceso de gelación.

50 Se determinó que los surfactantes preferidos eran SMS, GMS, GMO, SMO y PGPL.

55 Será evidente de lo anterior que el surfactante es normalmente un surfactante no iónico. Se observan geles especialmente fuertes cuando el surfactante es un éster de un ácido graso, C14-C20 adecuado, C10-C24 saturado, con un alcohol polihídrico que tiene dos, tres o más grupos hidroxilo. Los ácidos grasos saturados adecuados incluyen ácidos esteáricos (C18) y palmíticos (C16). Adecuadamente el alcohol polihídrico tiene al menos cuatro grupos hidroxilo, como un alcohol de azúcar o un poliglicerol. Un surfactante especialmente adecuado de este tipo es el SMS.

60 Las sensaciones en la boca del SMS y SMO son superiores a las de otros surfactantes.

65 Los ésteres surfactantes de ácidos grasos no saturados, como el GMO y el SMO, son plastificantes extremadamente buenos, hasta el punto que la reducción en la gelación y la temperatura de fusión puede ser demasiado extrema, llevando a la formación de un gel con resistencia térmica disminuida. Esto se traduce en una necesidad de tener una concentración de polímero más alta en el producto final. El PGPL es un plastificante muy bueno, pero el sobrecalentamiento del PGPL puede llevar a la hidrólisis del ácido láurico, que tiene un sabor muy

indeseable. Adecuadamente, los surfactantes usados en la presente invención no comprenden ésteres de olivato de PEG, más particularmente Olivem 900, 700 ó 300.

5 La rigidez del gel de polímero aumenta con una cantidad creciente de surfactante (una proporción de polímero a surfactante más baja). Sin embargo, hay un límite a cuanto surfactante puede ser añadido a las comidas. El intervalo práctico es de una proporción de 10:1 a 1:1 p/p de etilcelulosa a surfactante. Se descubrió que una proporción de 4:1 a 2:1 p/p, por ejemplo 3:1 p/p, de etilcelulosa a surfactante era un buen compromiso entre obtener una fuerza del gel buena y minimizar la cantidad de surfactante añadida en un producto alimentario.

10 Sin desear estar limitado por ninguna teoría, el mecanismo sugerido de formación de gel térmico e interacción del surfactante se muestra en la Figura 1. En este ejemplo el SMS es el surfactante. Es aparente a alguien experto en la técnica que el mismo tipo de esquema se puede aplicar a otros surfactantes.

15 El peso molecular del polímero de etilcelulosa juega un papel en la formación del gel. Se ha descubierto que la EX con una viscosidad de 4cp forma geles muy débiles incluso a concentraciones del 10% (p/p). Las EC con viscosidades de 100cp y 300cp son mezclas de polímero con peso molecular extremadamente alto y son difíciles de disolver y mezclar, forman soluciones muy viscosas, y se establecen rápidamente a temperaturas muy altas (por encima de 100° C). Esto también mejora la incorporación de burbujas de aires en la fundición, lo que no es deseable. Por lo tanto, el uso de EC que tenga viscosidades de 100cp ó 300cp no es muy práctico en la mayoría de las aplicaciones alimentarias. La etilcelulosa de peso molecular intermedio, como 10cp, 22cp y 45cp forma geles rígidos, traslucidos y elásticos a concentraciones del 5-6% (p/p) en la fase oleosa. Las EC de 22cp y 45cp se disuelven fácilmente en el aceite, las soluciones no son demasiado viscosas a concentraciones del 10-15% y empiezan a gelificarse a temperaturas de entre 70 y 90° C. Las CE de 10cp, 22cp y 45cp son adecuadas para el chocolate.

25 Como se ha mencionado anteriormente, la EC de 22cp es un polímero preferido para el uso en la invención. Asumiendo un peso molecular aproximado de la EC de 22cp de 40.000 g/mol y del SMS de 430,62 g/mol, una proporción de 3:1 p/p de polímero a surfactante se traduce en una proporción 1:21 mol/mol de polímero a surfactante. Considerando el peso molecular de la glucosa como de 180 g/mol, y de la etilglucosa sustituida al 50% de 222 g/mol, y de un monómero de etilglucosa en celulosa como de 204 g/mol, esto se traduce a aproximadamente 196 monómeros de glucosa en EC22cps. Por lo tanto $196/31 = 6$, significando que una molécula de SMS está enlazada a cada sexto monómero de glucosa en el polímero de EC22cps. Esto es muy relevante ya que la formación adecuada el gel depende de un equilibrio entre las interacciones polímero-solvente y polímero-polímero. Una solubilidad demasiado alta del polímero en el aceite imposibilitará la formación del gel en el enfriamiento. Una solubilización no suficiente imposibilitará el hinchado apropiado del polímero y la extensión de las cadenas en el solvente, que entonces interactuará y formará zonas de unión en el enfriamiento, llevando a la gelación. Parece que la fuerza del enlace es un factor importante, así como la conformación del polímero.

40 Se pueden añadir oleogeles de etilcelulosa a composiciones de chocolate bajos en grasas para reemplazar una fracción de las grasas presentes en el chocolate con aceites para mejorar la salubridad del chocolate y/o reducir el coste del chocolate y/o mejorar la resistencia al calor del chocolate, o para otros propósitos. A esto se hace referencia como el "método de sustitución de grasas" para producir composiciones de chocolate de acuerdo con la invención. Adecuadamente, del 1% al 100% por peso del contenido de grasas del chocolate se reemplaza por el oleogel de etilcelulosa, por ejemplo del 50% al 90%. Se apreciará que el oleogel puede comprender en sí mismo una mezcla de grasas, incluyendo grasas como manteca de cacao o PKO que se encuentran comúnmente en el chocolate.

50 Los oleogeles de etilcelulosa pueden ser también usados para formular rellenos que contienen grasa para chocolates rellenos y productos recubiertos de chocolate que tienen rellenos que contienen grasas. El uso de los oleogeles de etilcelulosa en estos rellenos proporciona la ventaja adicional de migración de aceite reducida del relleno a través de la capa de recubrimiento del chocolate. Los rellenos que pueden ser formulados con los oleogeles de etilcelulosa incluyen sin limitación rellenos de praliné, ganache, crema y mouse. Praliné se refiere a un relleno que comprende nueces trituradas, azúcar y opcionalmente otros ingredientes como el chocolate. Ganache se refiere a rellenos blandos basados en una mezcla que comprende chocolate con crema, mantequilla u otras grasas, por ejemplo rellenos de trufa de chocolate. Crema se refiere a rellenos que tienen una fase continua grasa/oleosa. Mouse se refiere a rellenos aireados basados en grasas. Adecuadamente, los rellenos en los chocolates rellenos de la invención comprenden al menos un 10% de grasa (y/o aceite, es decir, contenido de lípidos total), por ejemplo del 20% al 60% de grasa. En todos los casos, una porción de la grasa presente en el relleno es un oleogel de etilcelulosa como anteriormente. Por ejemplo, los rellenos pueden comprender del 5% al 90% p/p del oleogel, típicamente del 10% al 50% del oleogel. Adecuadamente, los rellenos comprenden del 1% en peso al 15% en peso, por ejemplo del 2% en peso al 10% en peso de etilcelulosa. Los rellenos están recubiertos al menos sobre una parte de su superficie, y preferiblemente están completamente recubiertos, con una capa de chocolate, que puede ser un chocolate que contiene etilcelulosa de acuerdo con la presente invención.

65 Procedimiento 1

Se realizaron pruebas de deformación mecánica para demostrar la resistencia al calor del chocolate. Se usó un probador mecánico Stable Microsystems para deformar piezas de chocolate de dimensiones aproximadas de 35x17x7 mm. Se incubaron tanto piezas de control como de chocolate resistente al calor como se describe a continuación en un horno a 40° C (a menos que se indique lo contrario) durante 2,5 horas). Las piezas fueron después transferidas rápidamente a la base de acero inoxidable del probador mecánico. Se usó una sonda cilíndrica de 18 mm de diámetro para realizar una prueba de compresión simple. La sonda se bajó verticalmente a una velocidad de 10 mm/s para una deformación máxima de 4 mm a lo largo del lado de 7 mm de la pieza de chocolate. Se observó una fuerza de fluencia clara en la proximidad de los 2 mm de deformación (28,5% de tensión). Los valores citados aquí son para gramos fuerza medidos a 2 mm de deformación.

Ejemplo de Referencia 1

Un sustituto de grasa se prepara de la manera siguiente. Se calentaron etilcelulosa de 22cp o 45cp 9% p/p (ETHOCEL®, Dow Chemical Co.) y 3% p/p de SMS en una mezcla de 30:70 p/p de aceite de soja completamente hidrogenado hasta 140° C para asegurar la solubilización total del polímero en el aceite. En el momento del enfriamiento de la masa fundida, a 100° C, se añadió aceite de soja calentado a 100° C a una proporción 1:2 (dilución 1/3). La concentración final de componentes fue de 6% de EC, 2% de SMS, 20% de aceite de soja completamente hidrogenado y 72% de aceite de soja. Se permitió después que esta mezcla se enfriase y se estableciese. También se podrían haber añadido como material duro aceite de semilla de algodón completamente hidrogenado, aceite de canola totalmente hidrogenado, sebo de ternera, manteca de cerdo, grasa de leche. Este material tiene la funcionalidad y textura de una grasa.

Ejemplo de Referencia 2

Se preparó un gel con 10% de etilcelulosa 22cps que contenía un 5% de monoestearato de sorbitán en aceite de linaza. El gel se preparó por el tratamiento térmico descrito anteriormente y se permitió que se estableciese a 22° C por un día. Para evaluar las propiedades reológicas del gel, se realizó una prueba reológica de tensión controlada. Se cortó una pieza del gel circular de 1 cm de diámetro por 3 mm de alto y se colocó en una pieza de papel de lija para madera de grano 60 empapada de aceite de linaza. Una pieza de papel de lija para madera de grano 60 se pegó a una geometría de acero inoxidable plana de 1 cm de diámetro. La muestra de gel en la pieza de papel de lija (3x2 cm) empapada de aceite se pegó a la placa Peltier inferior del reómetro. La muestra se comprimió manualmente para conseguir una fuerza normal de aproximadamente 0,2 N para asegurar un buen contacto mecánico y que no se deslizase. El reómetro se programó para realizar un barrido de tensión de 1 a 4000 Pa a una frecuencia de 1 Hz. Los resultados muestran que el gel de la prueba es muy sólido (gel firme), con un valor de G'/G'' de 4. La tensión de fluencia del gel fue de 100-300 Pa.

Ejemplo de Referencia 3

Se preparó un gel con 6 % en peso de etilcelulosa 22cp que contenía un 2% en peso de SMS en aceite de almendra de palma (PKO) disolviendo los componentes a 135° C, después se permitió que el gel se estableciese a temperatura ambiente sin molestias. El gel resultante era fuerte y no mostró pérdida del aceite libre con el reposo a 55° C durante 2 horas. Se determinó que la temperatura de establecimiento del gel era de 75° C, lo que le hace adecuado para la adición a composiciones de chocolate sin calentamiento excesivo del chocolate.

Ejemplo de Referencia 4

Se preparó un gel con 5% en peso de etilcelulosa 22cp que contenía un 2% en peso de monoestearato de glicerol (GMS) en aceite de almendra de palma (PKO) disolviendo los componentes a 135° C, después se permitió que el gel se estableciese a temperatura ambiente sin molestias. El gel resultante era fuerte y no mostró pérdida del aceite libre con el reposo a 55° C durante 2 horas. Se determinó que la temperatura de establecimiento del gel era de 50° C, lo que le hace adecuado para la adición a composiciones de chocolate sin calentamiento excesivo del chocolate.

Ejemplo de Referencia 5

Se preparó un gel con 7% en peso de etilcelulosa 22cp, 3,5% de SMS en aceite de soja y se probó como se ha descrito anteriormente en Referencia al Ejemplo 2. Los datos viscoelásticos se muestran en la Figura 4. Se puede ver que el gel muestra el comportamiento de gel clásico con comportamiento de fluencia/tensión lineal hasta una fluencia de ruptura de alrededor de 1000 Pa, y con G' » G''.

Ejemplo 1

Se preparó un producto de confitería similar al chocolate resistente al calor de acuerdo al siguiente proceso. Se mezclaron polvo de etilcelulosa 22cp o 45cp y monoestearato de sorbitán con aceite de almendra de palma hidrogenado a una proporción de 3:1:12 a 3:1:24, preferiblemente 18:6:76 (p/p/p). La mezcla fue entonces calentada en una placa caliente a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero de

5 etilcelulosa ($T_g=130^\circ\text{C}$) con mezclado constante. La solución de polímero debería ser clara. Una solución clara es
 10 indicativa de que el polímero está completamente disuelto en la fase oleosa (140°C). La mezcla se enfrió entonces a
 100 $^\circ\text{C}$ y se añadió a chocolate derretido a 75-80 $^\circ\text{C}$, bajo en grasas (18% de grasa) a una proporción de 1:5 (p/p)
 solución de polímero:chocolate derretido. La concentración final de EC en el chocolate será del 3% p/p, y de SMS
 del 1% p/p. Después del mezclado completo, el sustituto del chocolate fue vertido en moldes y enfriado en un túnel
 de enfriamiento a 5 $^\circ\text{C}$ bajo enfriamiento convectivo. Se permitió que el chocolate final se estableciera durante la
 noche. Al día siguiente, se probó la resistencia al calor del chocolate colocándolo en un horno a 52 $^\circ\text{C}$. El chocolate
 no se derritió y era firme y similar al gel al tacto de una espátula de metal. El chocolate de control, al que sólo se le
 añadió PKO hidrogenado, se procesó de la misma manera, se fundió y fluyó completamente al agitarlo o tocarlo.
 Esta resistencia al calor permitirá la distribución en países tropicales, y también impartirá resistencia contra el abuso
 de temperatura durante los meses de verano en los hemisferios norte y sur.

Ejemplo 2

15 Se proporciona un chocolate resistente al calor por el método de sustitución del solvente. Se disolvieron
 ETHOCEL 45cp y 100cp con agitación constante en 95-100% de etanol a una concentración del 20% (p/p) a
 temperatura ambiente. Se calentó chocolate con leche compuesto (obtenido de Bulk Barn, ingredientes: azúcar,
 20 aceite de almendra de palma hidrogenado, cacao, ingredientes lácteos, lecitina de soja, aroma natural) o chocolate
 con leche (obtenido de Bulk Barn, ingredientes: azúcar, ingredientes lácteos, manteca de cacao chocolate sin
 edulcorar, lecitina de soja, aroma artificial) a 50 $^\circ\text{C}$ hasta que se derritió completamente. Esta masa fundida se
 mezcló con la solución madre de alcohol de etilcelulosa a una proporción de 90:10 p/p (chocolate:madre de EC) y se
 25 mezcló exhaustivamente. La mezcla se volvió rígida inicialmente algunas veces y parecía "seca", pero con el
 mezclado continuo, se volvió brillante y suave de nuevo. La composición final del chocolate fue 90% (p/p) chocolate
 compuesto, 8% (p/p) alcohol y 2% (p/p) etilcelulosa. Esta preparación de chocolate fue más blanda que el chocolate
 con leche de control y no tenía ninguna resistencia al calor. Se retiró entonces el alcohol colocando las piezas de
 chocolate en un horno de vacío (50 $^\circ\text{C}$, 10 kPa) durante 5 horas, o se dejó envuelto en papel de aluminio a 30 $^\circ\text{C}$
 durante 7-9 días. Todo el alcohol fue por lo tanto removido por cualquiera de estos tratamientos. Se probó entonces
 el chocolate para la resistencia al calor y se encontró que permanecía firme a 55 $^\circ\text{C}$ en relación al control. Además,
 30 la superficie tampoco era pegajosa. Por lo tanto, la etilcelulosa (45cp o 100cp) había sido exitosamente transferida
 del alcohol a la matriz grasa del chocolate e impartió resistencia al calor, sin la necesidad de un tratamiento calorífico
 excesivo.

35 En referencia al Procedimiento I anterior, el chocolate de control mostró a 21 $^\circ\text{C}$ una fuerza de fluencia a 2
 mm de 14700 g, mientras el mismo control a 40 $^\circ\text{C}$ tuvo una fuerza de fluencia de 18,8 g. Por otro lado, los
 chocolates a 40 $^\circ\text{C}$, 50 $^\circ\text{C}$ y 86 $^\circ\text{C}$ preparados por nuestro método de sustitución de solvente tuvo una fuerza de
 fluencia de 2080 g (40 $^\circ\text{C}$), 859 g (50 $^\circ\text{C}$) y 613 g (86 $^\circ\text{C}$), respectivamente. Incluso a estas temperaturas altas, todos
 estos chocolates resistentes al calor fueron bastante firmes, podían ser recogidos con la mano y no eran pegajosos.

40 Aunque se pueden usar ambas preparaciones de EC en la preparación del producto de chocolate, la
 solución de alcohol de 100cp era más viscosa que la solución de 45cp y por lo tanto más difícil de trabajar. La
 resistencia al calor impartida por la EC100cp era sólo marginalmente mayor que la de la 45cp. Por lo tanto, en
 términos de facilidad de manejo, la 45cp es un polímero preferido para esta aplicación.

Ejemplo 3

45 Se preparó un chocolate resistente al calor por el método de sustitución de grasas de la manera siguiente.

50 Primero se hizo el gel, consistente de EC, SMS y aceite de almendra de palma (PKO). Los ingredientes se
 calentaron a 145 $^\circ\text{C}$ con agitación hasta que la mezcla fue completamente clara. Se dejó entonces que el gel se
 estableciera y la grasa cristalizase sin estorbo a temperatura ambiente. Cuando el gel se necesitó para la fabricación
 del chocolate se re-fundió y agitó. Se descubrió que la temperatura de fusión dependía de la fórmula del gel. Para un
 gel que contiene un 10,6% de Ethocel® 10cp y un 3,18% de SMS, el gel se calentó a 68 $^\circ\text{C}$ y apareció como una
 55 masas gruesa pero fluida.

60 El segundo paso fue la preparación de los ingredientes secos. Se hizo azúcar en polvo con azúcar
 granulado refinado usando o un molino de bolas o una licuadora. Se combinaron azúcar en polvo, polvo de cacao
 (marca Sobey's Compliments®), lecitina y PGPR (si se usó). Se asumió que el polvo de cacao contenía un 20% de
 grasa ya que era el valor indicado en la información nutricional. Los ingredientes secos se mezclaron en un
 mezclador Hobart calentado en la velocidad 1 hasta que se volvieron homogéneos. El mezclador se unió a un baño
 de agua establecido a 75 $^\circ\text{C}$ (la diferencia de temperatura entre el mezclador y el baño de agua era habitualmente
 de 10 $^\circ\text{C}$).

65 Finalmente, se añadió el gel líquido, caliente a los ingredientes secos mezclados, calientes. El mezclador
 Hobart se estableció a velocidad 1 hasta que la mayoría de los ingredientes secos se humedecieron con el gel. El
 mezclador fue entonces establecido a velocidad 2 y se mezcló hasta que los ingredientes formaron una masa

homogénea, única de chocolate. El chocolate se mezcló entonces durante 60 seg. adicionales. El chocolate caliente entonces se moldeó y refrigeró (5° C) durante 20-30 min. El chocolate fue después desmoldado.

Ejemplo 4

5 El procedimiento de sustitución de grasas del Ejemplo 3 se repitió con la siguiente formulación en parte por peso:

10	Ethocel 10cP	1.50
	Azúcar (en polvo)	15.00
	Polvo de cacao (20% de grasa)	7.51
	PKO	7.27
15	Lecitina	0.16
	PGPR	0.08

20 El chocolate resultante mostró una fuerza de fluencia a 2 mm de 407 gf a 40° C, indicativa de buena resistencia al calor.

Ejemplo 5

25 El efecto de variar la cantidad y la viscosidad de la etilcelulosa en los productos de chocolate solvente-sustituido de la invención se investigó de la manera siguiente:

30 Los chocolates se prepararon usando el método de sustitución del solvente. Se hicieron soluciones de 20% de EC 45cP, 20% de EC 22cP, y 25% de EC 22cP en EtOH. Estas soluciones fueron después añadidas a chocolate con leche compuesto de Bulk Barn. Los resultados de las pruebas de deformación de 2 mm a 40° C se muestran en la Figura 2. A concentraciones iguales de etilcelulosa las soluciones al 20% eran más resistentes al calor que la solución al 25%. Además, la EC 22cP mostró más resistencia al calor que la EC 45cP a la misma concentración de mezcla de EC. Generalmente, se ve muy buena resistencia al calor a alrededor de 2,0 - 2,5% de etilcelulosa.

35 También se descubrió que los chocolates endurecidos en el frigorífico mostraron menos resistencia al calor que los chocolates con la misma composición pero endurecidos a temperatura ambiente (2339,65 y 2950,85 gf respectivamente). Sin embargo, los chocolates endurecidos a temperatura ambiente eran en general más difíciles de desmoldar que los endurecidos en el frigorífico.

Ejemplo 6

40 Se estudió el efecto de variar la composición del chocolate compuesto y la fuente de etilcelulosa realizando pruebas de comparación similares a las del Ejemplo 4 en un segundo material de partida de chocolate con leche compuesto (Barry Callebaut) y un chocolate compuesto negro (Barry Callebaut).

45 Se usó el método de sustitución del solvente para producir chocolate resistente al calor con chocolates con leche y negros compuestos Barry Callebaut. Específicamente se usaron Milk Snaps y Dark Sweet Snaps. El chocolate con leche resistente al calor fue fácilmente producido. Sin embargo, el chocolate compuesto negro resultó ser difícil de usar en la producción de chocolate suficientemente resistente al calor, pero todavía moldeable. Se incorporaron varias viscosidades de polímero disueltas a niveles del 20% p/p en etanol en el chocolate. Los resultados se recogen en la Figura 3A para el chocolate con leche y en la Figura 3B para el chocolate negro. Las EC con viscosidades de 4cP y 45cP eran de The Dow Chemical Company mientras que la EC 10cP y 22cP eran de Sigma-Aldrich Co. En todos los casos, hay un aumento marcado en la resistencia al calor del chocolate a 40° C a medida que el contenido de etilcelulosa aumenta hacia el 2% p/p. Aunque hay diferencias en la resistencia al calor de los chocolates hechos con diferentes viscosidades de EC, la tendencia principal parece ser que la EC de Sigma-Aldrich Co EC tiende a proporcionar más resistencia al calor al chocolate que la EC de The Dow Chemical Company.

Ejemplo 7

60 Los ejemplos anteriores están basados en composiciones de chocolate compuesto. Además, las composiciones de chocolate real de acuerdo con la invención se prepararon de la manera siguiente.

65 Se intentaron métodos de mesa, de semillas y directos de templado para chocolate con leche, blanco y negro. El chocolate de semillas se produjo para el uso en una Máquina de Templado de Chocolate Revolution 2 (ChocoVision, Poughkeepsie, NY) usando el método de templado de mesa. El método de templado de mesa comenzó derritiendo chocolate lentamente en un microondas hasta que se alcanzó una temperatura de alrededor de 40°C. Aproximadamente un tercio del chocolate fundido se vertió en una mesa de metal, gruesa, fría. El chocolate

fue entonces esparcido y después plegado en un molde. Esto se repitió hasta que algo del chocolate parecía más ligero, más grueso y menos brillante. Este chocolate se añadió de vuelta al resto del chocolate y se agitó. Los pasos de esparcido, plegado y reincorporación se repitieron hasta que el chocolate alcanzó una temperatura de 28-29° C. Si el chocolate se enfriaba demasiado era calentado a su temperatura de trabajo (31° C, 30° C, y 28° C para chocolate negro, con leche y blanco respectivamente). Para asegurar que el chocolate estaba templado, se sumergió la punta de una espátula pequeña en el chocolate y se dejó durante unos pocos minutos a temperatura ambiente. El templado se consiguió si después de unos pocos minutos el chocolate era duro, brillante, suave y carecía de rayas. El chocolate templado adecuadamente fue después moldeado y colocado en el frigorífico durante 15-20 minutos. Se usó un rallador de queso con ranuras de rallado finas para cortar el chocolate en semillas pequeñas. El chocolate de semillas fue entonces almacenado y se usó como fuese necesario con la máquina de templado.

Para templar el chocolate usando la Revolution 2 se añadió chocolate a la máquina montada, se fundió y se llevó a 34,4° C. Se eligió esta temperatura ya que era la temperatura más baja que la máquina aceptaría para la fase de fundido del templado y ahorraría tiempo durante el proceso de enfriado. Sin embargo, si las piezas de chocolate usadas mostraban signos de floración se usaron temperaturas más altas de 40° C para asegurar que toda la memoria cristalina se borraba. Una vez fundido, el chocolate se enfrió a la temperatura de trabajo mencionada anteriormente. Durante el enfriado, el chocolate de semillas se añadió lentamente al chocolate fundido. La cantidad de semillas añadida fue de aproximadamente el 3-6% por peso del peso total del chocolate. Se usó una espátula de plástico para mejorar el mezclado durante esta etapa. Cuando se alcanzó la temperatura de trabajo se comprobó el chocolate como anteriormente para cerciorarse que estaba templado.

Se incorporaron ETHOCEL 22cp en tanto al 20 como al 25% p/p en las soluciones de EtOH en chocolate Tulsa Dark, Kenosha Milk, y Ultimate White templado de Barry Callebaut a varias concentraciones. La mezcla de EC se añadió alrededor de 10 minutos después de que el proceso de templado estaba completado una vez que se confirmó un templado bueno. Como se ha observado anteriormente, las muestras hechas con EC del 20% en soluciones de EtOH mostraron mayor resistencia al calor que las muestras hechas con EC del 25% en soluciones de EtOH.

Se descubrió que el chocolate blanco requería un 1,6% de EC para dar 2000gf. Sin embargo, añadir esta mucha EC causó que el chocolate blanco espesase tanto que era similar a una pasta y no fluiría lo suficiente para nivelarse en los moldes. Los esfuerzos se centraron en diluir el chocolate para mejorar la moldeabilidad añadiendo manteca de cacao (CB) o poliglicerol polirricinoleato (PGPR).

Los resultados se muestran en la Tabla 1 con las fuerzas de fluencia a 40° C

Tabla 1

Tipo de Chocolate	% EC 22cp	% CB Añadido al Chocolate	% PGPR en Sistema	Fuerza a 2 mm de Desplazamiento	Moldeabilidad
Con leche	1.55	-	-	2244.90	Buena
Blanco	1.55	6.60	-	1297.08	Buena
Blanco	1.60	3.10	-	1463.38	Buena
Blanco	1.60	1.60	-	1656.83	Buena
Negro	1.90	1.90	-	1027.03	Buena
Negro	1.90	0.90	-	1239.43	Buena
Negro	1.90	0.90	-	1376.03	Buena
Negro	2.05	0.50	-	2476.95	OK (se establece rápido)
Negro	1.95	-	0.50	1445.93	OK (se establece rápido)
Negro	1.95	0.50	-	1907.18	OK

Algunas de las composiciones de chocolate mostraron remolinos u otra apariencia de la superficie no uniforme. Esto se encontró especialmente para las composiciones de chocolate negro. Se determinó que el chocolate negro resistente al calor con la mejor apariencia se produjo cuando no se añadió calor durante la incorporación de la EC, la mezcla se agitó durante 60 segundos, los moldes rellenos se colocaron en el frigorífico (5° C) durante 15 minutos y después se mantuvieron en los moldes a 20° C durante 45 minutos o más. Este chocolate contenía un 1,95% de EC 22cP de un EC al 20% en una mezcla de EtOH y no tenía manteca de cacao o PGPR añadidos.

Ejemplo 8

Se hizo una composición de chocolate del tipo real por el método de sustitución de grasas, de acuerdo con la siguiente receta en partes por peso.

5

10

Ethocel 10cp	1.5
SMS	0.5
Azúcar (en polvo)	25.02
Polvo de Cacao (20% de grasa)	10.62
Manteca de Cacao	12.12
Lecitina	0.27

15

20

25

30

La fase grasa de un chocolate de manteca de cacao se hizo en un organogel mezclando etilcelulosa (EC) 10cP y monoestearato de sorbitán (SMS) con manteca de cacao. La mezcla se calentó con agitación hasta que los sólidos se disolvieron a ~ 150° C. Se dejó que la mezcla se estableciese a temperatura ambiente (25° C). Después de haberse establecido, el gel se calentó colocándolo en un baño de agua a 45° C. A medida que el gel se calentaba, se añadieron polvo de cacao, azúcar y lecitina a un mezclador Hobart y se mezclaron a velocidad 1. El bol de mezclado se calentó con un baño de agua circulante unido establecido a 29° C. Una vez fundido, un tercio del gel de manteca de cacao se transfirió a una mesa de metal, gruesa, fría para el templado. El gel se esparció finamente en la mesa y después plegado en un montón. Esto se repitió hasta que el gel alcanzó una temperatura de 28° C. El gel se añadió entonces de vuelta al resto del gel y se agitó. Los pasos de esparcido, plegado y reincorporación se repitieron hasta que el lote completo del gel alcanzó una temperatura de 28-29° C. El gel fue entonces añadido al bol de mezclado. Los ingredientes se mezclaron en el mezclador a velocidad 1 hasta que los polvos parecieron humedecidos con el aceite. El mezclador se puso entonces a velocidad 2. Se permitió que la mezcla se mezclase hasta que parecía homogénea y formó una única bola de chocolate pastoso (1,5 minutos). El chocolate se moldeó y después se endureció en un refrigerador (5° C) durante 20 minutos. Se probaron los chocolates para la resistencia al calor a 40° C. Se descubrió que la fuerza de fluencia a 2mm de desplazamiento era de 108 gf, que es considerablemente más alta que par el chocolate real de manteca de cacao puro, ya que la manteca de cacao pura se derrite por debajo de 40° C.

Ejemplo 9

35

40

45

50

55

60

65

Se repitió el método del Ejemplo 3 para hacer una serie de composiciones de chocolate en las que una fracción del PKO ha sido reemplazada por un 10%, 20% y 30% por peso, en base al peso del PKO, de aceite de linaza (ejemplos de referencia) o mezclas de aceite de linaza gelificado con celulosa/ PKO, de la manera siguiente (formulaciones en % de peso):

Tabla 2

	Control	10% de Aceite	10% de Oleogel		
5	Azúcar	50.01	50	50.01	
	Cacao (20% de grasa)	25.01	25.01	24.53	
	PKO	24.49	21.55	21.64	
10	Aceite de linaza		2.95	2.95	
	Lecitina	0.51	0.51	0.51	
	Ethocel 10cp			0.3	
15	SMS			0.09	
		20% de Aceite	20% de Oleogel	30% de Aceite	
20				30% de Oleogel	
	Azúcar	50.01	50.01	50.01	50.01
	Cacao (20% de grasa)	25.01	24.04	25	23.56
25	PKO	18.59	18.78	15.65	15.93
	Aceite de linaza	5.9	5.91	8.85	8.85
	Lecitina	0.51	0.51	0.51	0.51
30	Ethocel 10cp		0.59		0.89
	SMS		0.18		0.27

35 Las mediciones de las tensiones de fluencia de las composiciones de chocolate resultantes mostraron un aumento en la tensión de fluencia medida a 2 mm de desplazamiento para las composiciones hechas con oleogeles en relación a las hechas con cantidades iguales de aceite.

40 Este ejemplo demuestra que la formación de oleogeles con etilcelulosa puede permitir el reemplazo de manteca de cacao o PKO en chocolate convencional por aceites de baja viscosidad como aceite de linaza, aumentando enormemente de este modo el intervalo de composiciones de chocolate disponibles.

Ejemplo 10

45 Se prepararon rellenos de crema basados en grasa para estudiar el efecto de usar aceites gelificados en la migración de grasas, de la manera siguiente:

50 Los rellenos de crema se prepararon con un 40% de grasas duras y un 60% de aceite u organogel. La grasa dura usada fue aceite de palma hidrogenado interesterificado (IHPO) y los aceites usados fueron o aceite de canola o aceite de girasol alto oleico (HOSO). El organogel se preparó mezclando 6% de etilcelulosa (EC) cP 45 y 2% de monoestearato de sorbitán (SMS) en aceite. La mezcla fue entonces calentada con agitación hasta que se disolvieron los sólidos a $\approx 150^{\circ}$ C. Se dejó que la mezcla se estableciese a temperatura ambiente (25° C). Después de haberse establecido, el gel se calentó colocándolo en un baño de agua a 60° C. Se añadió entonces el gel calentado al aceite de palma hidrogenado interesterificado (IHPO). Se preparó una mezcla de control mezclando aceite a 60° C e IHPO fundido. Los procedimientos fueron los mismos para la muestra y para el control desde este punto en adelante. Las mezclas se mezclaron en una placa de agitación (400 rpm) durante 1 minuto. Las mezclas se vertieron entonces en moldes cilíndricos (diámetro=2 cm, longitud=0,4 cm) y se dejaron a temperatura ambiente hasta que se establecieron. Los moldes fueron colocados en un refrigerador (5° C) durante 20 minutos para facilitar el desmoldado de los discos de crema. Los discos de crema pueden entonces ser recubiertos con chocolate para formar los chocolates rellenos de acuerdo con la invención, por ejemplo sumergiéndolos o bañándolos en chocolate fundido de una manera convencional.

65 Para comparar las tasas de migración de aceite, se pesaron papeles de filtrar y se pesó un disco de crema y se colocó en el centro del papel. Las muestras de crema se colocaron en una incubadora a 20 ó 25° C. Los discos se retiraron periódicamente y se registró el peso del papel para monitorizar la cantidad de aceite filtrado. Los rellenos de crema se formularon de la manera siguiente:

Tabla 3

	Muestra	Receta	Real	
5 10	"HOSO Gel"	IHPO	20	20
		HOSO	27.6	27.6
		EC	1.8	1.8
		SMS	0.6	0.6
15	"HOSO Oil"	Control		
		IHPO	20	20
		HOSO	30	30
20 25	"Gel de Canola"	Muestra		
		IHPO	20	20
		Aceite de Canola	27.6	27.61
		EC	1.8	1.8
		SMS	0.6	0.6
30	"Aceite de Canola"	Control		
		IHPO	20	20
		Aceite de Canola	30	30.01

Los resultados del estudio de migración de aceite a 20° C se muestran en la Figura 5. Se puede ver que las cremas formuladas con los oleogeles muestran migración de aceite mínima en el papel de filtrar en comparación con las cremas formuladas con los aceites. Esto es una indicación clara de que los chocolates rellenos con las formulaciones de oleogel mostrarán menos problemas de migración de aceite.

La presente invención proporciona métodos nuevos para preparar composiciones de chocolate y chocolates rellenos. Los métodos pueden ser usados en una variedad de aplicaciones como para aumentar la resistencia al calor del chocolate, para incorporar una amplia variedad de aceites en el chocolate, y/o reducir la migración de aceite en chocolates rellenos.

Las realizaciones anteriores han sido descritas a modo de ejemplo solamente. Muchas otras realizaciones comprendidas dentro del ámbito de las reivindicaciones acompañantes serán aparentes para el lector experto.

Reivindicaciones

1. Una composición de chocolate que comprende un oleogel de etilcelulosa.
- 5 2. Una composición de chocolate de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene de un 0,5% en peso a un 3% en peso de etilcelulosa.
3. Una composición de chocolate de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene de un 1% en peso a un 3% en peso de etilcelulosa.
- 10 4. Una composición de chocolate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un chocolate resistente al calor que tiene una tensión de fluencia a 40° C mayor de 300 gf cuando se mide de acuerdo con el Procedimiento 1 de la presente.
- 15 5. Una composición de chocolate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el componente de aceite del mencionado oleogel es seleccionado del grupo consistente de aceite de soja, aceite de canola, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de almendra, aceite de cacahuete, aceite de pescado, aceite de algas, aceite de palma, estearina de palma, oleína de palma, aceite de almendra de palma, aceites de soja/canola/girasol/cártamo alto oleico, aceite de nuez de palma hidrogenado, estearina de palma hidrogenada, aceites de soja/canola/semilla de algodón totalmente hidrogenados, aceite de girasol alto esteárico, aceites enzimática y químicamente interesterificados, aceite de mantequilla, manteca de cacao, aceite de aguacate, aceite de almendras, aceite de coco y aceite de semilla de algodón.
- 20 6. Una composición de chocolate de acuerdo con la reivindicación 5 en donde el aceite es aceite de almendra de palma o manteca de cacao o una mezcla de los mismos.
- 25 7. Una composición de chocolate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el oleogel comprende además un surfactante.
- 30 8. Una composición de chocolate de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el surfactante es seleccionado del grupo consistente de Monooleato de polioxietileno sorbitán, monoestearato de polioxietileno sorbitán, monooleato de sorbitán (SMO), monoestearato de sorbitán (SMS), monooleato de glicerilo (GMO), monoestearato de glicerilo (GMS), monopalmitato de glicerilo (GMP) , éster de poliglicerilo de ácido láurico - polilaurato de poliglicerilo (PGPL), éster de poliglicerilo de ácido esteárico - poliestearato de poliglicerilo (PGPS), éster de poliglicerilo de ácido oleico (PGPO) - polioloato de poliglicerilo (PGPO), y éster de poliglicerilo de ácido ricinoleico (PGPR) - poligliceril polirricinoleato (PGPR).
- 35 9. Una composición de chocolate de acuerdo con la reivindicación 8 en donde el surfactante es seleccionado del grupo consistente de GMS, SMO, GMO y PGPL.
- 40 10. Una composición de chocolate de acuerdo con la reivindicación 9 en donde el surfactante es GMO o SMO.
- 45 11. Una composición de chocolate de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde la proporción de etilcelulosa a surfactante en el aceite gelificado es de 10:1 a 1:1 p/p.
- 50 12. Un producto de chocolate relleno que tiene un recubrimiento de chocolate y un relleno, en donde el relleno comprende un oleogel de etilcelulosa.
- 55 13. Un método de preparar una composición de chocolate que comprende un oleogel de etilcelulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1-11, dicho método comprendiendo:
 - a) preparar una mezcla de etilcelulosa de grado alimentario en un aceite comestible;
 - b) añadir un surfactante a la mezcla de etilcelulosa y aceite;
 - c) calentar la mezcla de etilcelulosa/aceite/surfactante a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de la etilcelulosa con mezclado para formar una sustancia de oleogel, seguido por
 - d) añadir esta sustancia a una composición de chocolate de grasas reducidas.
- 60 14. Un método de preparar chocolate resistente al calor que comprende un oleogel de etilcelulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1-11, dicho método comprendiendo los pasos de:
 - a) preparar una mezcla de etilcelulosa y un 95-100% de etanol
 - b) permitir que la etilcelulosa se disuelva completamente en el etanol para formar una composición de etilcelulosa-etanol,
 - c) añadir la composición a una sustancia de chocolate derretida a una proporción del 5-15% p/p para formar
 - 65 una composición de chocolate,
 - d) enfriar la composición de chocolate a 5-15° C, y

e) eliminar el alcohol de la composición de chocolate.

15. Un método de acuerdo con la reivindicación 15 en donde el alcohol es eliminado en un horno de vacío o por evaporación simple bajo presión atmosférica entre 20° C y 60° C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

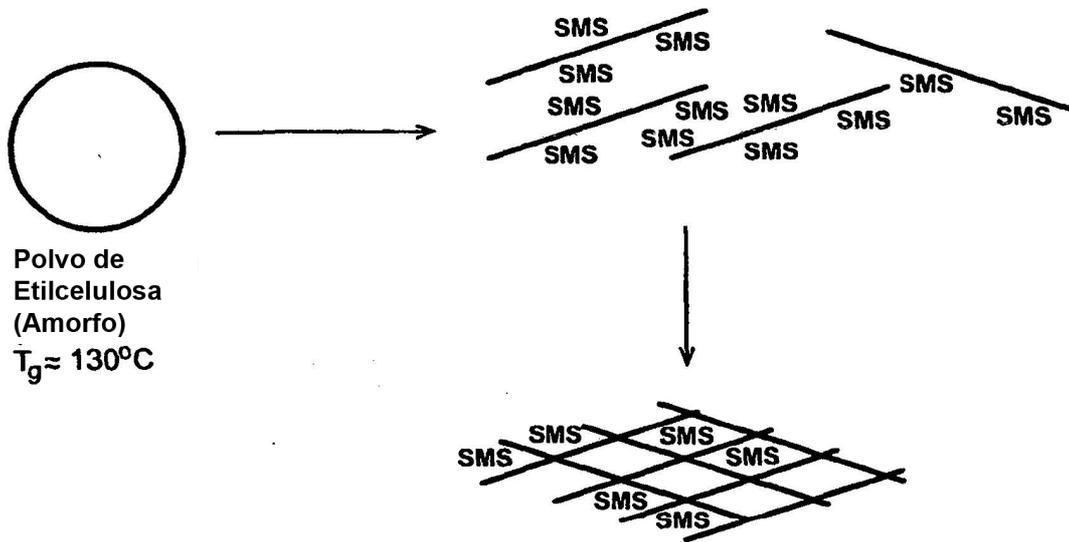


FIG. 2

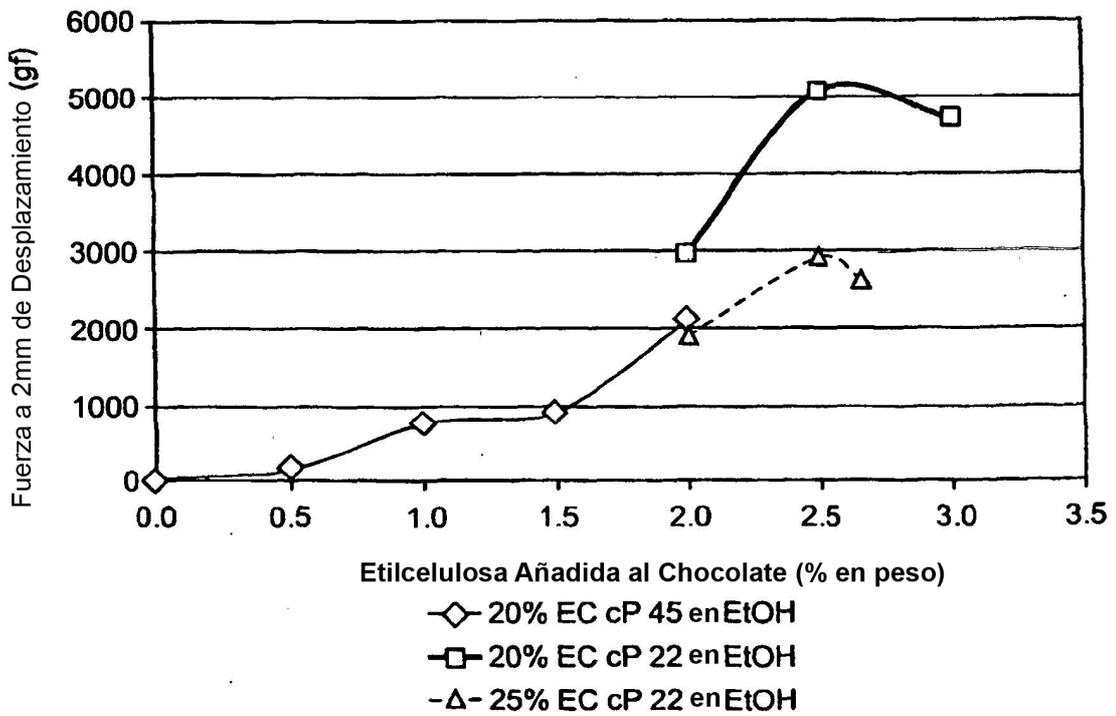


FIG. 3A

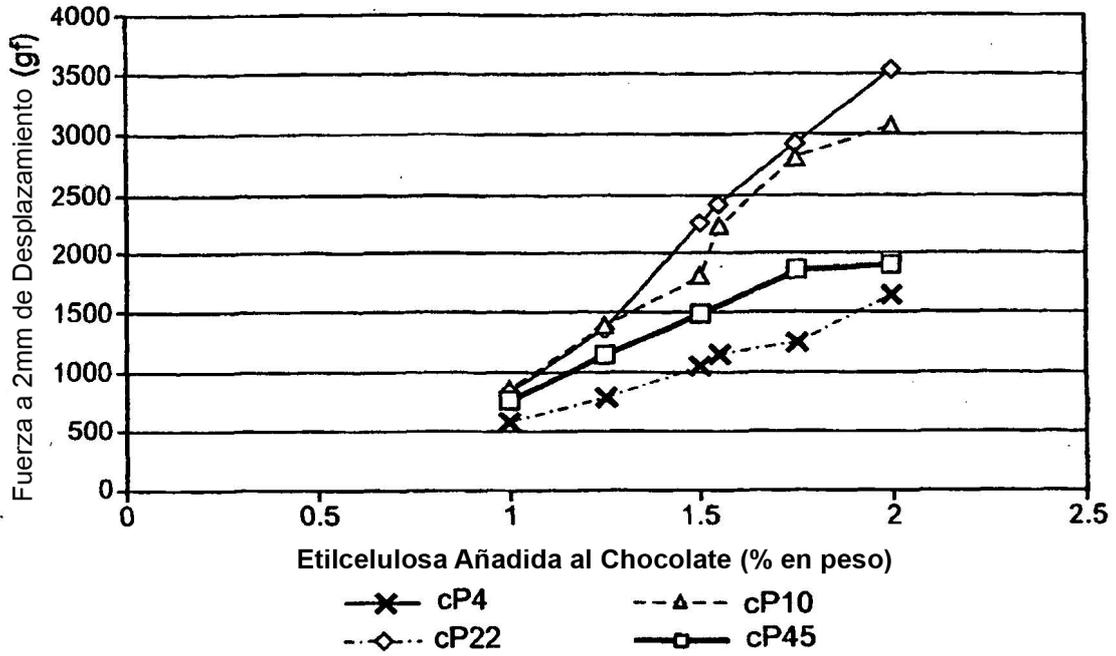


FIG. 3B

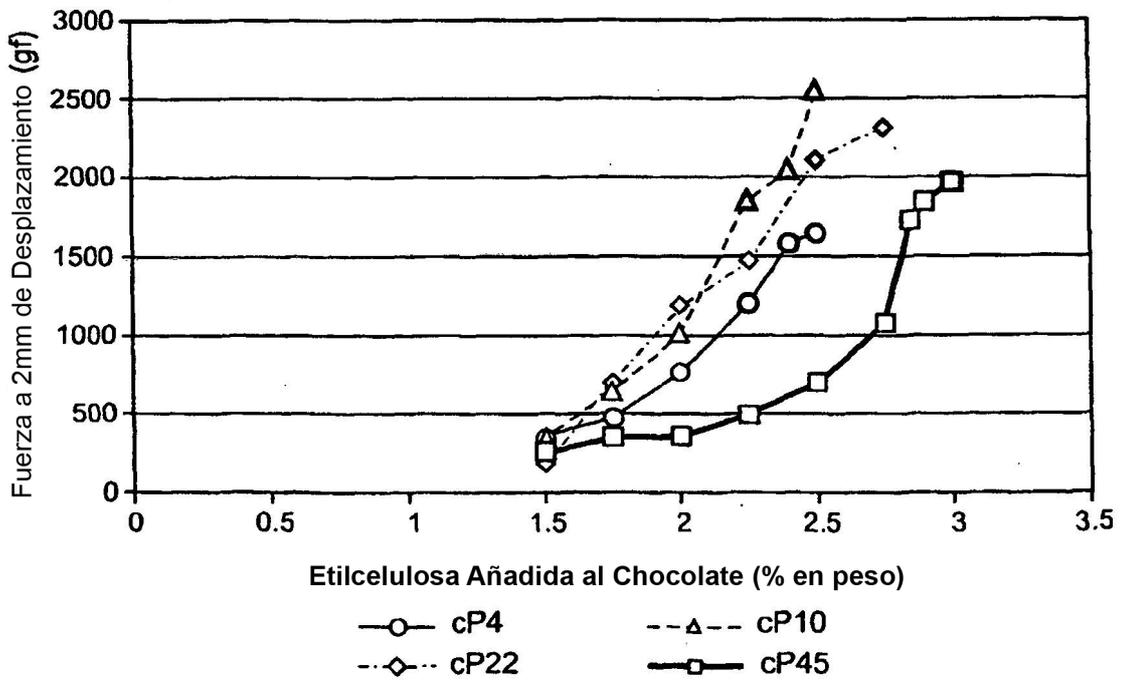


FIG. 4A

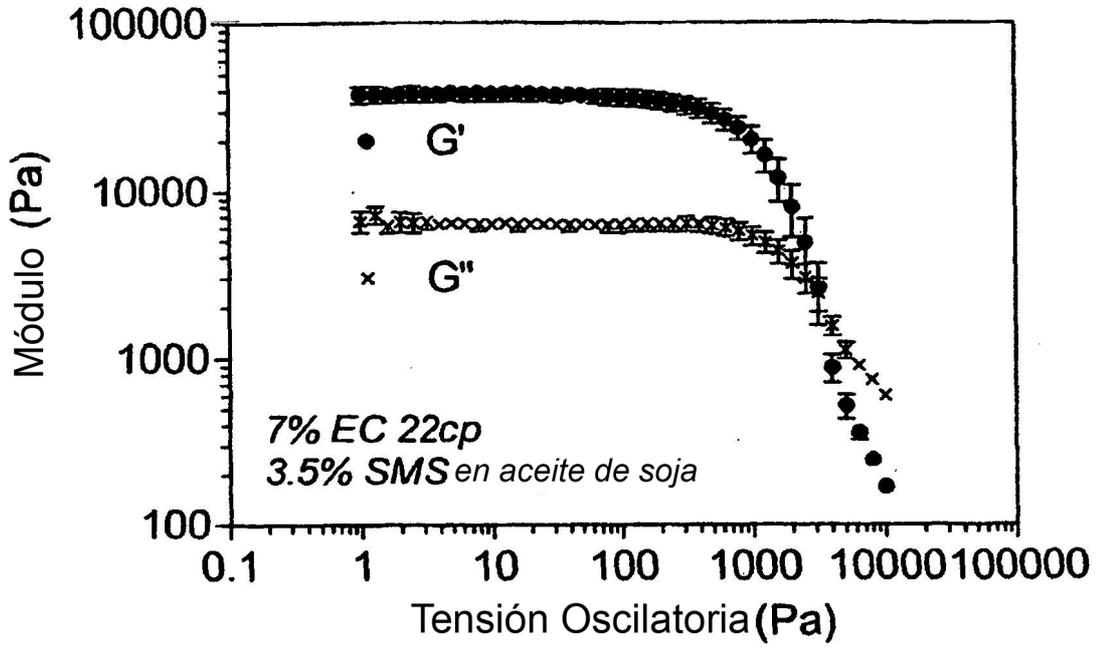


FIG. 4B

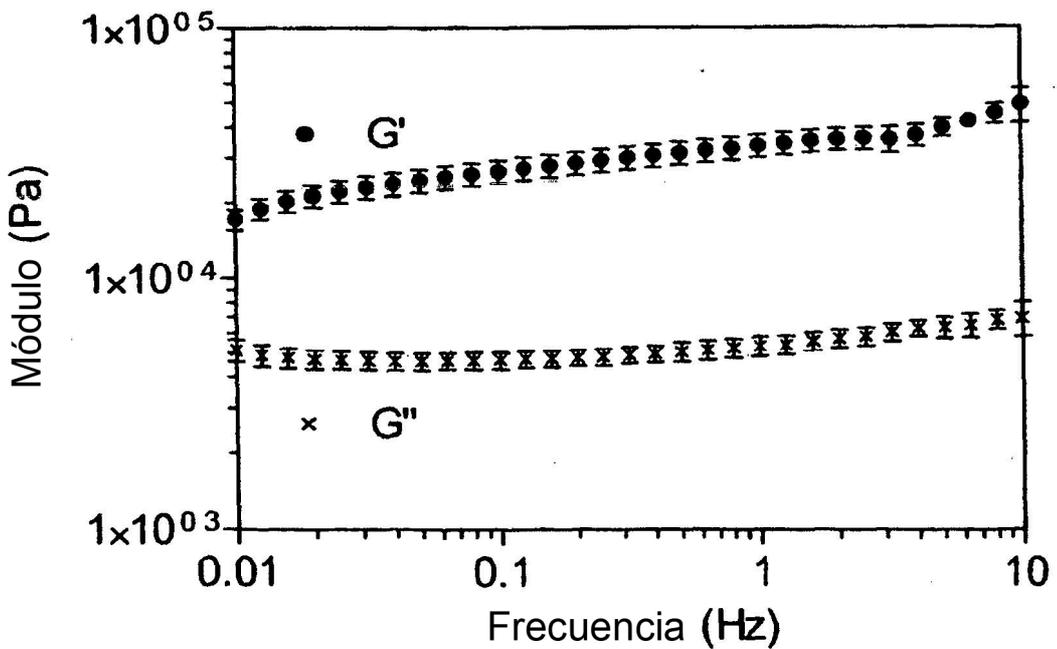


FIG. 5

