

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 542**

51 Int. Cl.:

B01J 8/10 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

C08B 30/12 (2006.01)

C08B 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2004 E 04797859 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1685162**

54 Título: **Método para modificar almidón o derivados de almidón**

30 Prioridad:

13.11.2003 EP 03257164

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

18.06.2014

73 Titular/es:

**CERESTAR HOLDING B.V. (100.0%)
NIJVERHEIDSSTRAAT 1 P.O. BOX 9
4551 LA SAS VAN GENT, NL**

72 Inventor/es:

**BERCKMANS, MARC CHARLES FLORENT y
SIVASLIGIL, DOGAN SAHIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 469 542 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

Método para modificar almidón o derivados de almidón

Campo Técnico

5 La presente invención se refiere a un método de modificar almidón y derivados de almidón en un procedimiento continuo. La presente invención se refiere adicionalmente al uso de reactores en tales métodos.

Antecedentes de la invención

10 El almidón es el principal componente carbohidrato de las plantas superiores y tiene muchas aplicaciones industriales. En la industria alimentaria, por ejemplo, el almidón se usa, entre otras cosas, como agente de textura, agente gelificante, espesante y estabilizante. En la fabricación de papel, el almidón se usa como agente de apresto, para mejorar la imprimibilidad, resistencia de la superficie y resistencia a disolventes. El almidón se usa también en fermentación y en las industrias textiles y en la fabricación de adhesivos, detergentes, cosméticos, productos farmacéuticos, agentes emulsionantes y dispersantes, tintas y colorantes, plásticos, revestimientos y muchos otros productos comúnmente usados.

15 Para cumplir estas funciones, sin embargo, se pueden requerir ciertas propiedades específicas (tales como propiedades reológicas, resistencia a la cizalladura, estabilidad, viscosidad a diferentes temperaturas, gelatinización, solubilidad, etc.). A menudo, estas no son propiedades asociadas al almidón nativo. Por lo tanto se han desarrollado varios métodos de modificación del almidón.

Tales métodos incluyen tratamiento hidrotérmico, hidrólisis, degradación (dextrinización, dilución con ácido, oxidación), esterificación, eterificación, estabilización (por ejemplo, por reticulación), etc.

20 Tradicionalmente, los métodos más exitosos de modificación del almidón a escala industrial han estado basados en procedimientos discontinuos en disoluciones acuosas. Tales métodos, sin embargo, tienen varias desventajas innatas. Estas incluyen la producción de enormes cantidades de efluente acuoso, cuya eliminación da como resultado una carga considerable sobre los costes operativos y de producción, y el hecho de que estos métodos se tienen que llevar a cabo discontinuamente (en lotes) que tiene un efecto adverso tanto en su control como en los gastos generales.

25 Se han efectuado varios intentos para desarrollar métodos alternativos para la modificación de almidón que superarían estas desventajas. El documento EP710670A1, por ejemplo, describe un procedimiento de modificación química continuo según el cual un polvo de almidón y un reactivo se introducen simultáneamente en un reactor. Un tornillo rotatorio dentro del reactor rápidamente crea una capa líquida dinámica fina, permitiendo que interaccionen el almidón y el reactivo. Este método, sin embargo, tiene varios inconvenientes. Primero, debido a la velocidad a la que el almidón pasa a través del reactor, se permite poco tiempo para que ocurra alguna reacción (es decir, se consigue un tiempo de contacto insuficiente entre el almidón y el reactivo). Además, bajo la fuerza de centrifugación creada por el tornillo rotatorio, el almidón tiene tendencia a acumularse sobre las paredes del reactor. Si la velocidad de rotación se reduce suficientemente para permitir un tiempo de contacto aceptable y para tratar el problema de la operatividad, el almidón y el reactivo ya no se podrían mezclar apropiadamente, teniendo de nuevo por ello un efecto negativo sobre los niveles de reacción y la calidad del producto final.

30 Otro ejemplo es el documento WO 97/13788 que describe un procedimiento para la fluidización química de almidones que se lleva a cabo en condiciones de flujo de tapón estándar, a temperaturas como mucho iguales a 77°C y con tiempos de reacción de hasta 6 horas. Este método también tiene varias desventajas. Lo primero de todo, por la misma naturaleza de los reactores de flujo de tapón, ocurre muy poca mezcla de los materiales. Como se advirtió anteriormente, esto tendrá un efecto negativo sobre los niveles de reacción. Además, con temperaturas que no exceden de 77°C y debido al movimiento estático de las partículas de almidón a través del reactor, no se secarán apropiadamente, incluso si se incrementan los tiempos de residencia. Finalmente, debido a que los reactores de flujo de tapón en efecto imitan las condiciones de un procedimiento discontinuo, las desventajas asociadas a este último no serán superadas.

35 Un ejemplo adicional es el documento US 4.021.927. Este documento describe un reactor de fluidización en el que las partículas pasan a través de una zona agitada antes de entrar en varios reactores tubulares calentados. Desgraciadamente, este reactor no permite que la fluidización se mantenga por toda la reacción lo que significa que el substrato puede reaccionar desigualmente. En particular, dado que las zonas agitadas y del reactor están separadas, la fluidización no se mantendrá durante el calentamiento. Como resultado, no todas las partículas de substrato entrarán en contacto con la pared calentada de los reactores tubulares, las partículas más pesadas pasarán a través de las zonas calentadas más rápido que sus equivalentes más ligeras (el reactor depende de la gravedad para transportar el substrato desde la entrada hasta la salida) y las partículas se pueden pegar a las paredes del reactor afectando por ello a la operatividad. En general, esto conduce a una reacción no homogénea ineficiente.

5 El documento EP-A-123056 describe un procedimiento para la granulación continua de carboximetilcelulosa humedecida con alcohol y agua secada por compresión en el que la carboximetilcelulosa secada por compresión aún húmeda con alcohol acuoso adherido se introduce en una unidad de agitación continuamente. Esta unidad de agitación usada en el procedimiento descrito en el documento EP-A-123056 comprende un eje horizontal en el que están montados una pluralidad de elementos de agitación radiales y comprende una entrada para la carboximetilcelulosa humedecida con alcohol y agua secada por compresión y entradas para la introducción de vapor de agua en contracorriente con la carboximetilcelulosa.

Aun se necesita por lo tanto, en la técnica, un método mejorado y más económico para modificar el almidón. La presente invención proporciona tal método.

10 Sumario de la invención

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para modificar almidón o derivados de almidón que comprende: introducir un flujo continuo de sustrato de almidón, gas y, opcionalmente, uno o más reactivos, en un reactor, en el que el sustrato de almidón:

- tiene un contenido de humedad entre 0 y 45% en peso, preferentemente entre 1 y 30% en peso;

15 - tiene un tiempo de residencia en el reactor de entre 1 y 60 minutos, preferentemente de entre 2 y 45 minutos; y

- se calienta a entre 50 y 220°C, preferente a entre 80 y 220°C,

caracterizado por que:

- el sustrato de almidón y el gas se introducen en el reactor en sentidos opuestos;

y por que

20 - el reactor tiene un cuerpo tubular que comprende un eje de rotación en el que está dispuesta una o una pluralidad de paletas y en el que la una o una pluralidad de paletas transportarán el sustrato de almidón desde una entrada en un extremo del reactor hasta una salida en el otro extremo del reactor de una manera del tipo de flujo de tapón continuo, en el que la temperatura de entre 50° y 220°C se mide como la temperatura del producto a la salida del reactor.

25 Según una realización, la paleta o paletas tendrán una velocidad lineal de la punta de entre 2 y 30 m/s.

El sustrato de almidón se puede seleccionar de uno o más almidones nativos, derivados de almidón, materiales almidonosos tales como harina y mezclas de dos o más de ellos. Preferentemente, el sustrato de almidón se introduce en el reactor en forma de polvo.

30 El reactivo puede ser, por ejemplo, un reactivo químico o enzimático seleccionado de un agente hidrolizante, un agente de oxidación, un ácido, un agente de dextrinización, un agente de alquilación, un agente de esterificación, un agente de eterificación, un agente de reticulación y mezclas de dos o más de ellos. Preferentemente, el reactivo se seleccionará de un ácido mineral tal como HCl, H₂SO₄ o H₂PO₄, un ácido orgánico tal como ácido cítrico, un peróxido tal como peróxido de hidrógeno (con o sin un catalizador tal como cobre), un agente oxidante tal como persulfato y mezclas de dos o más de ellos.

35 Según una realización preferida, el reactivo se añade al sustrato de almidón antes de ser introducido en el reactor.

40 En una segunda realización de la presente invención, se proporciona un método para preparar almidón altamente soluble que comprende: introducir un flujo continuo de sustrato de almidón, gas y uno o más reactivos seleccionados de un aceite mineral, un peróxido y un agente oxidante, en un reactor, en el que el sustrato de almidón tiene un contenido de humedad entre 1 y 30% en peso, un tiempo de residencia en el reactor de entre 2 y 45 minutos y se mantiene a entre 80 y 220°C, caracterizado por que el sustrato de almidón y el gas se introducen en el reactor en sentidos opuestos y por que el reactor tiene un cuerpo tubular que comprende un eje rotatorio en el que se dispone una o una pluralidad de paletas.

Preferentemente, el almidón producido según este método será de 70 a 100% soluble en agua fría, preferentemente de 75 a 100% soluble en agua fría.

45 En una tercera realización de la presente invención, se proporciona el uso de un reactor para la modificación de almidón o derivados de almidón, teniendo dicho reactor un cuerpo tubular que comprende:

- un eje rotatorio en el que se dispone una o una pluralidad de paletas; y

- por lo menos dos entradas, una para la introducción de un sustrato de almidón, y opcionalmente, uno o más reactivos, y una para la introducción de un gas,

caracterizado por que las entradas están situadas tal que el almidón y el gas se introducen en el reactor en sentidos opuestos.

Descripción de las Figuras

5 La Figura 1 es una representación esquemática de una unidad de reactor según una realización posible de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona un método para modificar almidón o derivados de almidón. La expresión "derivados de almidón" se refiere a cualquier molécula producida por una modificación o una serie de modificaciones – físicas, químicas y/o genéticas – del almidón nativo. Por consiguiente, los derivados de almidón incluyen (pero no están limitados a): almidones hidrolizados por ácido o enzima (tales como maltodextrinas, jarabes e hidrolizados de glucosa); almidones degradados (por ejemplo, almidones degradados por calor, oxidación, catálisis o acidificación tales como dextrina tostada y almidón de ebullición fino); almidones pregelatinizados; ésteres de almidón (tales como n-octenilsuccinato de almidón); éteres de almidón; almidones reticulados; almidones retrogradados; almidones blanqueados; almidones cationizados o anionizados; almidones anfóteros; fosfatos de almidón; almidones hidroxialquilados y almidones tratados con álcali. Por simplicidad, aquí cualquier referencia a almidón se entenderá que incluye tanto almidón nativo como derivados de almidón.

15 La expresión "substrato de almidón", en contraste, se refiere al producto real que se introduce en el reactor en una primera etapa del presente método. El substrato puede comprender uno o más almidones nativos, uno o más derivados de almidón o una de sus mezclas. Preferentemente, consistirá en almidón y/o derivado(s) de almidón. El almidón mismo puede ser de cualquier origen deseado (patata, trigo, maíz, arroz, tapioca, guisante, cebada, etc.) y puede ser ceroso o no. El substrato puede incluir (o consistir en) también otros materiales almidonosos apropiados para su uso en un reactor tubular. Un ejemplo de tales materiales es harina (por ejemplo, harina de patata, harina de soja o una harina de cereal tal como harina de trigo).

20 El substrato se puede usar en combinación con uno o más polímeros naturales o sintéticos (tales como celulosa o un hidrocoloide) y/o uno o más compuestos orgánicos o inorgánicos. Se puede mezclar también con un tampón (tal como NaOH).

25 El substrato puede estar en forma de polvo o torta y tendrá un contenido de humedad de entre 0 y 45% en peso, preferentemente entre 1 y 30% en peso, incluso más preferentemente entre 3 y 25% en peso en su punto de entrada en el reactor. Si el substrato tiene un nivel de humedad mayor de 45%, debe ser por lo menos parcialmente secado antes de la introducción en el reactor. Los niveles de humedad se pueden controlar dentro del reactor si es necesario (por ejemplo, añadiendo agua o vapor de agua con el gas, controlando la temperatura de reacción y/o extrayendo humedad, por ejemplo, usando un ventilador extractor). Preferentemente, se obtendrán niveles de humedad de 0-15% en peso a la salida del reactor.

30 El reactor, como se define aquí, es un reactor que tiene un cuerpo tubular, preferentemente cilíndrico, dentro del cual está colocado un eje rotatorio. El eje está provisto de una o una pluralidad de paletas. Con "una o una pluralidad de paletas" no se desea limitar el reactor a ninguna construcción particular. Ciertamente, la paleta o paletas pueden también tomar la forma de varias palas separadas o una sola paleta helicoidal dispuesta alrededor del eje de una manera de una rosca de tornillo. La paleta o paletas preferentemente tendrán una velocidad lineal de la punta entre 2 y 30 m/s, más preferentemente entre 3 y 25 m/s, incluso más preferentemente entre 4 y 20 m/s. En la práctica, la velocidad y ángulo de rotación de las paletas se ajustará dependiendo del tiempo de residencia deseado del substrato en el reactor.

35 El tiempo de residencia estará entre 1 y 60 minutos, preferentemente entre 2 y 45 minutos, incluso más preferentemente, entre 10 y 30 minutos. Por supuesto, el tiempo de residencia exacto se determinará para cada reacción, teniendo en cuenta varios factores variables (por ejemplo, naturaleza del substrato, temperatura del reactor, cantidad y naturaleza del reactivo, velocidad de rotación, etc.) y el tipo y alcance de la modificación que se va a realizar. De este modo, por ejemplo, mientras que para ciertas reacciones, el tiempo de residencia puede ser 4 minutos, para otras, puede ser 30 minutos.

40 En uso, la paleta o paletas transportarán el substrato de almidón desde una entrada en un extremo del reactor hasta una salida en el otro extremo de una manera del tipo de flujo de tapón continuo. Como se apreciará por la persona experta, el término "continuo" tal como se usa aquí se desea que distinga el método presente de un procedimiento del tipo discontinuo.

45 A medida que se transporta desde su entrada en un extremo del reactor hasta su salida en el otro, el almidón se calentará hasta una temperatura de entre 50 y 220°C. En la práctica, esta temperatura se mide como la temperatura del producto a la salida del reactor. Preferentemente, estará entre 80 y 220°C, más preferentemente entre 100 y 180°C, incluso más preferentemente entre 100 y 160°C.

55

Otros parámetros de reacción, tales como humedad, pH y presión, se pueden controlar también. Los medios apropiados para controlar estos parámetros serán conocidos por la persona experta. A modo de ejemplo, sin embargo, la humedad se puede controlar regulando la cantidad de líquido introducido y/o extraído del reactor. La extracción de humedad se puede conseguir vía una sola salida de humedad o, por ejemplo, usando un ventilador extractor de humedad. El pH se puede controlar con el uso de tampones. Los tampones se pueden introducir en el reactor con uno cualquiera o más del sustrato de almidón, el reactivo o el gas. Se pueden introducir también separadamente. Según una realización, los tampones se usarán para asegurar que la reacción se lleva a cabo en condiciones alcalinas. La presión se puede controlar, por ejemplo, con el uso de válvulas en las salidas del reactor (por ejemplo, en la salida de producto y en la salida de gas y/o humedad) que previenen el desprendimiento de gas (es decir, aire, vapor de agua, etc.) hasta que se ha alcanzado cierta presión.

Como se mencionó anteriormente, el reactor comprende una entrada para el sustrato de almidón. También comprende una entrada de gas colocada tal que el sustrato de almidón y el gas se introducen en el reactor en sentidos opuestos. Por supuesto, las entradas de sustrato y gas no tienen necesariamente que estar en lados geoméricamente opuestos del reactor, con tal de que estén suficientemente separadas y con un ángulo tal que, en uso, el flujo de sustrato y el flujo de gas se mueven contracorriente uno respecto del otro.

La entrada de gas puede ser de cualquier tipo, permitiendo, por ejemplo que el gas se bombee dentro del reactor o que sea absorbido por él. Ciertamente, según una realización, la reacción se puede llevar a cabo a vacío. Según esta realización, el reactor comprenderá una salida de gas y/o humedad, colocada sustancialmente opuesta a la entrada de gas y que comprende preferentemente uno o más medios para incrementar la extracción de gas y/o humedad, tal como un ventilador extractor. También según esta realización, la entrada de gas no será más de, por ejemplo, una abertura o una válvula de un solo sentido. De este modo, cuando se extrae gas en un extremo del reactor, se absorberá en el otro extremo, creando por ello un flujo en contracorriente de gas y sustrato de almidón a través del reactor.

Un flujo en contracorriente conduce a mejor mezcla del sustrato de almidón con cualquier reactivo eventual y mejor control de tiempos de residencia (debido a que se evita que el sustrato pase demasiado rápidamente a través del reactor). Además, debido a la turbulencia resultante, cada partícula de sustrato entrará en contacto más a menudo con la pared del reactor calentada conduciendo a una reacción más homogénea. Lo que es más, la temperatura de la partícula se incrementará más rápidamente acelerando de este modo la velocidad de reacción y por lo tanto disminuyendo el tiempo de reacción. Los flujos en contracorriente proporcionan también un método eficiente para transportar reactivos a través del reactor mientras se mantienen las partículas de sustrato en un estado fluidizado (y por lo tanto evitando que se depositen y/o peguen a la pared del reactor). Esto da como resultado una eficiencia de reacción incrementada y, consecuentemente, costes reducidos. Además, evita los usuales inconvenientes asociados al uso de reactores discontinuos y a los reactores continuos de la técnica anterior (por ejemplo, operatividad).

El gas usado para crear la contracorriente puede ser cualquier gas pero preferentemente será aire, vapor de agua, nitrógeno, dióxido de carbono, un gas inerte, oxígeno controlado o una mezcla de dos o más de ellos. Puede incluir reactivos tales como oxidantes (por ejemplo, ozono), aminas, agentes neutralizantes o aditivos capaces de modificar o controlar las condiciones de reacción. Por ejemplo, puede incluir un tampón tal como NH_3 o SO_2 . El gas se puede calentar también antes de entrar en el reactor. Preferentemente, el gas tendrá una velocidad de flujo a través del reactor de 0,2-10 m/s, más preferentemente de 0,2-2 m/s, incluso más preferentemente de 0,2-1 m/s.

El reactor puede comprender una o más entradas adicionales para la introducción, si se desea, de uno o más reactivos (enzima, catalizador, etc.). El uso de un reactivo no siempre es necesario ya que la modificación puede consistir simplemente en una modificación física (por ejemplo, por calentamiento). Sin embargo, si se usa un reactivo, se puede seleccionar, por ejemplo, de uno cualquiera o más de: un agente hidrolizante (tal como α -amilasa, β -amilasa, glucoamilasa o pululanasa), un agente de oxidación (tal como hipoclorito o persulfato de sodio), un ácido tal como un agente de dilución ácido (por ejemplo, H_2SO_4 o H_3PO_4) o un agente de dextrinización (tal como HCl), un agente de alquilación, un agente de esterificación (tal como anhídrido acético, acetato de vinilo o anhídrido de *n*-octenil-succinato), un agente de eterificación (tal como óxido de propileno), un agente de reticulación (tal como oxiclورو de fósforo), trimetafosfato de sodio o anhídrido mixto de ácido acético y adípico) u otros compuestos reactivos tales como urea, proteínas o compuestos de fosfato tales como polifosfatos. Esta no es por supuesto una lista exhaustiva ya que la selección de un reactivo dependerá del tipo de modificación a conseguir. Una persona experta será capaz de escoger qué reactivo o reactivos se deben usar a la vista del tipo de reacción a efectuar.

Por ejemplo, si se desea incrementar la solubilidad de almidón, el reactivo puede ser un ácido mineral (tal como H_2SO_4 o H_3PO_4), un ácido orgánico (tal como ácido cítrico), un peróxido (tal como peróxido de hidrógeno y/o un agente de oxidación (tal como hipoclorito o perclorato de sodio). Se ha encontrado ciertamente que, usando el método de la presente invención, se pueden producir almidones altamente solubles de un modo económico a escala industrial. En particular, el método de la presente invención se puede usar para producir almidones o derivados de almidón que son 70-100%, preferentemente 75-100% solubles en agua fría (es decir, solubles en agua que tiene una temperatura de no más de 50°C).

Los reactivos, si se usan, se pueden añadir en la forma de una disolución, polvo o gas y en cantidades de 0,001-20% en peso (basado en el peso total de almidón). Preferentemente, se añadirán en cantidades de 0,001-10% en peso e, incluso más preferentemente, en cantidades de 0,01-3% en peso. De nuevo, la persona experta será capaz de determinar la concentración apropiada de reactivo necesario dependiendo, por ejemplo, de la cantidad de substrato a modificar, el nivel deseado de modificación, la naturaleza y concentración del reactivo usado, etc.

Como se advirtió anteriormente, cualquier reactivo o reactivos eventuales se pueden introducir en el reactor vía una o más entradas separadas de las usadas para el substrato de almidón. Por ejemplo, si el reactivo está en la forma de un gas, se introducirá preferentemente en el reactor vía la entrada de gas. Alternativamente, el reactivo y el almidón se podrían introducir vía la misma entrada. De este modo el reactivo y el almidón se pueden mezclar dentro del reactor o, en una realización preferida, se pueden mezclar antes de ser introducidos en el reactor. Por consiguiente, el método de la presente invención puede contener una etapa inicial que comprende formar una premezcla combinando reactivo y substrato de almidón. La premezcla se puede introducir a continuación (como substrato de almidón) en el reactor vía una sola entrada.

Si el reactivo se va a añadir al substrato de almidón antes de ser introducido en el reactor, la etapa de mezcla se puede llevar a cabo en una cámara de mezcla unida al reactor. De este modo, el reactor descrito hasta ahora puede ser parte de una unidad más grande ("unidad de reactor") que comprende componentes tanto aguas arriba como aguas abajo. Los componentes aguas arriba podrían incluir, por ejemplo, la cámara de mezcla ya mencionada unida al reactor o una cámara pre-modificación (por ejemplo, si el substrato de almidón necesita sufrir una modificación inicial antes de ser introducido dentro del reactor, por ejemplo, por cocción o tratamiento hidrotérmico) mientras que los componentes aguas abajo podrían incluir, por ejemplo, una cámara de secado, un recipiente de almacenamiento aislado (en el que se podría mantener la temperatura del producto extendiendo por ello efectivamente el tiempo de reacción), un elemento de reciclado o uno o más reactores adicionales. Según una realización, la unidad en su conjunto puede incluir más de un reactor según la presente invención (por ejemplo, si son necesarias varias modificaciones diferentes o si se desea un mayor tiempo de residencia). De este modo, el producto que sale de un reactor se puede pasar (directa o indirectamente) a uno o más reactores individuales. Cuando hay más de un reactor según la presente invención, estarán preferentemente dispuestos en serie.

Una posible unidad de reactor, según la presente invención, se ilustra en la Figura 1 en la que (1) representa un reactor de contracorriente, (2) representa un reactor de acabado, (3) representa el motor de rotación del eje, (4) representa un separador de polvo, (5) representa un condensador y (6) representa un intercambiador de calor. El substrato de almidón se introduce en el reactor vía una entrada (a). Se introduce gas (con o sin reactivo y/o agua añadida en (f)) vía la entrada (c) y sale del reactor vía la salida (d). A continuación puede abandonar el reactor vía la unidad de reactor vía el escape (k) o reciclarse al intercambiador de calor vía la entrada (j). El producto de almidón modificado abandona el reactor vía la salida (b). Después de un procesado adicional opcional, el producto abandona el reactor (2) vía la salida (e). El condensado se descarga del condensador vía la salida (g). Alternativamente, el polvo recogido en (4) se puede reciclar al reactor en las entradas (h) y/o (i).

La presente invención proporciona también el uso de un reactor o unidad de reactor como se describe para la modificación (hidrólisis, degradación, esterificación, eterificación, tratamiento por calor y humedad, etc.) de almidón o derivados de almidón.

La invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1 – Método de producir almidón de baja viscosidad y baja solubilidad:

Se mezclaron 150 kg de almidón de maíz (C☆Gel 03402 de Cerestar) con 11,5% de humedad, 479,7 ml de HCl de (Sigma-Aldrich) 11,7 N y 15,5 l de agua en un mezclador Lödige durante aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se introdujo a continuación, con un flujo continuo de 150 kg/h, en un turborreactor de planta piloto que tiene múltiples paletas con una velocidad del extremo de 9,3 m/s (y colocada a 2 cm de la pared del reactor). Se introdujo simultáneamente una contracorriente de aire calentado a 150°C a 0,5 m/s. El substrato se transportó a través del reactor con un movimiento del tipo de flujo de tapón y tenía un tiempo de residencia en el reactor de aproximadamente 4 minutos. La temperatura de la camisa del reactor se mantuvo a aproximadamente 185°C tal que el producto de almidón llegó a una temperatura de 117°C (medida a la salida del reactor). La viscosidad Brookfield y la solubilidad del producto obtenido a la salida del reactor se midieron usando los métodos descritos a continuación. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Viscosidad Brookfield (30% ds; 40°C)	Solubilidad
155 mPas	17%

Como se puede ver de estos resultados, el producto de almidón obtenido tenía una viscosidad de la pasta significativamente menor (a pesar de un relativamente alto contenido de sustancia seca (ds)) que el almidón sin tratar y una baja solubilidad.

Substancia seca

El porcentaje de substancia seca se determinó secando una muestra de 5 g durante 4 horas a 120°C a vacío. Substancia seca, % = $100 - [(pérdida\ de\ peso,\ g \times 100) / (\text{peso de la muestra, g})]$

Solubles

5 Una muestra de 2.000 g se pesó y transfirió a un matraz de Kohlrausch seco de 200 ml. El matraz se llenó parcialmente con agua a 25°C y se agitó vigorosamente hasta que la muestra estaba completamente en suspensión. La suspensión se diluyó a continuación hasta todo el volumen. El matraz se tapó y agitó suavemente mientras se sumergía en un baño de agua a 25°C durante un tiempo total de 1 hora.

10 Después de agitar, la suspensión se filtró a través de papel Whatmann no. 2V. Se midieron 50,0 ml del filtrado y se transfirieron a un plato de evaporación pesado. El filtrado se evaporó a continuación hasta sequedad en un baño de vapor de agua y se secó en un horno a vacío durante 1 hora a 100°C. El residuo se enfrió en un desecador y se pesó con una precisión de 1 gramo.

El porcentaje de solubles se determinó según la siguiente fórmula: $\text{solubles, \% d.b.} = (\text{peso del residuo, g} \times 100) / [(50\ \text{ml}/200\ \text{ml}) \times (\text{peso de la muestra, g}) \times (\text{d.s., \%}/100)]$

15 Viscosidad Brookfield

Se pesaron 180 g de la muestra a 30% d.s. en un vaso de preparación de acero inoxidable de 1 l. Se añadió agua al vaso hasta que el peso total de la muestra llegó a 600 g. El agua y la muestra se mezclaron a continuación con una varilla de plástico hasta que se obtuvo una suspensión homogénea. Se introdujo a continuación una paleta en el vaso, se cubrió el vaso y la paleta se conectó a un agitador sobre un baño de agua hirviendo. La agitación a 250 rpm comenzó inmediatamente. Después de exactamente 30 min, se retiró el vaso del baño de agua hirviendo y el contenido se transfirió rápidamente a un vaso de vidrio de 600 ml.

20 El vaso de vidrio se colocó en un baño de refrigeración (en el que el agua se mantiene a 15-20°C). La suspensión se agitó usando una varilla de agitación de plástico junto con un termómetro hasta que se alcanzó una temperatura de 40°C. A continuación se midió la viscosidad (en mPas) en un viscosímetro Brookfield de la serie RVT equipado con un husillo no. 2. La medida se efectuó a 40°C y 100 rpm.

25 Ejemplo 2 – Método de producir almidón de baja viscosidad y alta solubilidad:

Se mezclaron 150 kg de almidón de maíz (C☆Gel 03402 de Cerestar) con 11,5% de humedad, 312,4 ml de HCl de (Sigma-Aldrich) 11,7 N y 15,6 l de agua en un mezclador Lödige durante aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se introdujo a continuación, con un flujo continuo de 150 kg/h, en un turborreactor de planta piloto que tiene múltiples paletas con una velocidad del extremo de 5,0 m/s (y colocadas a 2 cm de la pared del reactor). Se introdujo simultáneamente una contracorriente de aire calentado a 150°C a 0,5 m/s. El sustrato se transportó a través del reactor con un movimiento del tipo de flujo de tapón y tenía un tiempo de residencia en el reactor de aproximadamente 30 minutos. La temperatura de la camisa del reactor se mantuvo a aproximadamente 185°C tal que el producto de almidón llegó a una temperatura de 125°C (medida a la salida del reactor). La viscosidad Brookfield y la solubilidad del producto obtenido a la salida del reactor se midieron usando los mismos métodos descritos anteriormente (excepto que se usó una muestra de 270 g a 45% d.s. para la medida de la viscosidad). Se obtuvieron los siguientes resultados.

Viscosidad Brookfield (45% ds; 40°C)	Solubilidad
180 mPas	90%

40 Como se puede ver de estos resultados, el producto de almidón obtenido tenía una viscosidad de la pasta significativamente menor (a pesar de un alto contenido de substancia seca) que el almidón sin tratar. El producto tiene también una solubilidad mucho más alta.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para modificar almidón o derivados de almidón que comprende: introducir un flujo continuo de substrato de almidón, gas y, opcionalmente, uno o más reactivos, en un reactor, en el que el substrato de almidón tiene un contenido de humedad de entre 0 y 45% en peso, un tiempo de residencia en el reactor de entre 1 y 60 minutos y se calienta hasta una temperatura de entre 50° y 220°C, caracterizado por que el substrato de almidón y el gas se introducen en el reactor en sentidos opuestos y por que el reactor tiene un cuerpo tubular que comprende un eje de rotación en el que se dispone una o una pluralidad de paletas y en el que la una o una pluralidad de paletas transportarán el substrato de almidón desde una entrada en uno de los extremos del reactor hasta una salida en el otro extremo del reactor de una manera del tipo de flujo de tapón continuo, en el que la temperatura de entre 50° y 220°C se mide como temperatura del producto a la salida del reactor.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en el que las paletas tienen una velocidad lineal de la punta de entre 2 y 30 m/s.
- 15 3. Un método según la reivindicación 2, en el que las paletas tienen una velocidad lineal de la punta de entre 3 y 25 m/s.
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el substrato de almidón tiene un contenido de humedad de entre 1 y 30% en peso.
5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el substrato de almidón se selecciona de un almidón nativo, derivado de almidón, material almidonoso y mezclas de dos o más de ellos.
- 20 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el substrato de almidón se introduce en el reactor en forma de polvo.
7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el reactivo se selecciona de un agente hidrolizante, un agente de oxidación, un ácido, un agente de dextrinización, un agente de alquilación, un agente de esterificación, un agente de eterificación, un agente de reticulación y mezclas de dos o más de ellos.
- 25 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el reactivo se selecciona de un ácido mineral, un peróxido, un agente oxidante y mezclas de dos o más de ellos.
9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el uno o más reactivos se añaden en una cantidad entre 0,001 y 20% en peso.
- 30 10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el uno más reactivos se introducen en el reactor en forma de líquido, polvo o gas.
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que por lo menos uno del uno o más reactivos se añade al substrato de almidón antes de ser introducido en el reactor.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tiempo de residencia del almidón en el reactor está entre 2 y 45 minutos.
- 35 13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se mantiene a una temperatura entre 80° y 220°C.
14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas introducido en el reactor se selecciona de: aire, vapor de agua, nitrógeno, dióxido de carbono y una mezcla de dos o más de ellos.
- 40 15. Un método según la reivindicación 1 para preparar almidón altamente soluble que comprende: introducir un flujo continuo de substrato de almidón, gas y uno o más reactivos seleccionados de un ácido mineral, un peróxido y un agente oxidante, en un reactor, en el que el substrato de almidón tiene un contenido de humedad entre 1 y 30% en peso, un tiempo de residencia en el reactor de entre 2 y 45 minutos y se calienta hasta una temperatura de entre 80° y 220°C, caracterizado por que el substrato de almidón y el gas se introducen en el reactor en sentidos opuestos y por que el reactor tiene un cuerpo tubular que comprende un eje de rotación en el que se dispone una o una pluralidad de paletas y en el que la una o una pluralidad de paletas transportará el substrato de almidón desde una entrada en uno de los extremos del reactor hasta una salida en el otro extremo del reactor de una manera del tipo de flujo de tapón continuo, en el que la temperatura de entre 80° y 220°C se mide como temperatura del producto a la salida del reactor.
- 45 16. Un método según la reivindicación 15, en el que la reacción se lleva a cabo en condiciones alcalinas.
- 50 17. Un método según la reivindicación 15 o la reivindicación 16, en el que el almidón altamente soluble es de 70% a 100% soluble en agua que tiene una temperatura de no más de 50°C.

18. El uso de un reactor para la modificación de almidón o derivados de almidón según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, teniendo dicho reactor un cuerpo tubular que comprende:

- un eje de rotación en el que está dispuesta una o una pluralidad de paletas; y

5 - por lo menos dos entradas, una para la introducción de un sustrato de almidón y, opcionalmente, uno o más reactivos, y una para la introducción de un gas, caracterizado por que las entradas están colocadas tal que el almidón y el gas se introducen en el reactor en sentidos opuestos;

y en el que, en uso, la una o una pluralidad de paletas transportará el sustrato de almidón desde una entrada en un extremo del reactor hasta una salida en el otro extremo del reactor de una manera del tipo de flujo de tapón continuo.

10 19. El uso según la reivindicación 18, en el que la paleta o paletas tienen una velocidad lineal de la punta de entre 2 y 30 m/s.

20. El uso según la reivindicación 19, en el que la paleta o paletas tienen una velocidad lineal de la punta de entre 3 y 25 m/s.

15 21. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20 para la hidrólisis, degradación, oxidación, degradación ácida, dextrinización, blanqueo, eterificación, esterificación, reticulación, alquilación o acetilación de almidón y/o derivados de almidón.

Figura 1/1

