

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 836**

51 Int. Cl.:

**A21D 13/00** (2006.01)

**A23L 1/304** (2006.01)

**A21D 2/02** (2006.01)

**A21D 2/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2005 E 11160003 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2338345**

54 Título: **Productos de panificación enriquecidos en calcio**

30 Prioridad:

**02.02.2004 US 770715**

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

**25.09.2014**

73 Titular/es:

**DELAU L.L.C. (100.0%)  
10101 Roosevelt Boulevard  
Philadelphia, PA 19154, US**

72 Inventor/es:

**DIBBLE, JAMES W.;  
LANG, KEVIN W. y  
MURPHY, GREGORY B.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 498 836 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**

Productos de panificación enriquecidos en calcio

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere generalmente a composiciones y métodos para enriquecer alimentos con calcio. Más específicamente, la presente invención se refiere a suspensiones de carbonato cálcico en soluciones acuosas ácidas que son útiles para enriquecer el contenido en calcio de productos de panadería, particularmente productos panificados con levadura.

**Antecedentes de la invención**

10 El calcio es un nutriente esencial y el mineral más abundante en el organismo humano. El calcio desempeña un papel vital en la formación de dientes y huesos sanos, en la coagulación de la sangre, en la contracción muscular, en la función nerviosa y función cardíaca. Además de estos beneficios, se ha sugerido recientemente que el calcio reduce el riesgo de recurrencia de pólipos del colon. Véase Baron J.A. et al. New England Journal of Medicine 1999; 340: 101-107.

15 Lo que es más importante, el calcio reduce el riesgo de pérdida ósea ocasionado por la osteoporosis tanto en hombres como en mujeres, una afección que afecta a más de 44 millones de individuos sólo en los Estados Unidos. Se calcula que, con un envejecimiento de la población en los Estados Unidos, la cifra llegará a más de 61 millones en el año 2020. Esta crisis de salud creciente es en gran parte resultado de una dieta deficitaria en calcio.

20 En reconocimiento de los beneficios del calcio, los médicos recomiendan altas ingestas de calcio diarias a personas de todos los grupos de edades. Por ejemplo, la Academia Nacional de Ciencias ("NAS"), Instituto de Medicina recomienda las ingestas de calcio diarias mostradas a continuación.

Ingesta de Referencia Dietética (IRD) de Calcio del Instituto Nacional de Ciencias, Instituto de Medicina, para Hombres y Mujeres		
Edad	IRD	
1-3 años	500 mg	
4-8 años	800 mg	
9-18 años	1.300 mg	
19-50 años	1.000 mg	
51 años en adelante	1.200 mg	

De manera similar, en adultos, la Cantidad Diaria Recomendada en los Estados Unidos ("CDREU") de calcio es de 800 a 1.400 mg.

25 Sin embargo, se ha estimado, que la mitad de todos los americanos no consumen suficientes cantidades de calcio. Lo que es más preocupante, el 80 % de las mujeres, el grupo con mayor riesgo de desarrollar osteoporosis, no consume suficiente calcio. Además, las estimaciones revelan que sólo el 20 % de las chicas y el 50 % de los chicos entre las edades de 9 y 19 años toman la ingesta diaria recomendada de calcio. Esto es particularmente preocupante ya que el 90 % de la masa ósea humana se desarrolla a los 17 años. De esta manera, el consumo de calcio adecuado durante estos años es crítico para prevenir la aparición de la osteoporosis en etapas posteriores.

30 Para muchos individuos, es difícil satisfacer la gran ingesta diaria de calcio sugerida por los médicos sólo a partir de fuentes dietéticas. Este déficit de calcio se debe en parte al bajo contenido en calcio de los alimentos que comprenden la dieta típica. Los comprimidos complementarios de multivitaminas y calcio representan una alternativa importante al calcio de la dieta. Sin embargo, la mayoría de los comprimidos multivitamínicos disponibles en el comercio proporcionan sólo del 10 al 20 % de la dosis de calcio recomendada. Los comprimidos complementarios de calcio proporcionan más calcio, normalmente de 500 a 600 mg. Para satisfacer las recomendaciones, se deben consumir diariamente dos comprimidos. Desgraciadamente, muy poca gente acata los regímenes de calcio complementario, debido en parte al hecho de que los comprimidos de calcio disponibles actualmente son muy grandes y difíciles o incómodos de tragar.

40 La leche está ampliamente reconocida como una buena fuente de calcio. Se deben consumir varios vasos de leche cada día para obtener suficiente calcio. Por ejemplo, los niños de 9 a 18 años deben consumir al menos cuatro vasos de leche diariamente para recibir la cantidad adecuada de calcio. Sin embargo, la popularidad de las bebidas carbonatadas ha dado como resultado una disminución en el consumo de leche entre los niños. Además, muchos individuos con intolerancia a la lactosa no pueden beber leche. Otros individuos optan por no beber leche debido a su alto contenido en grasas saturadas.

Los consumidores conscientes de la salud están exigiendo cada vez más fuentes de calcio alternativas a partir de productos dietéticos. Esto es evidente a partir de un estudio reciente realizado por Mintel's International que muestra un aumento en los productos de alimentación y bebidas vendidos en Norte América que anuncian el contenido en calcio. De acuerdo con ese estudio, el 32 % de los productos lácteos, incluyendo leche y quesos, el 27 % de las bebidas, y el 18 % de los aperitivos anuncian el contenido en calcio. En cambio, sólo el 5 % de los productos panificados indicó el contenido en calcio. Esto es desafortunado dado que los productos panificados y los cereales son la fuente de alimento más común en todo el mundo. Por ejemplo, el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos estima que se consumieron aproximadamente 90,72 kilos (200 libras) de harina y productos cereales por persona en los Estados Unidos en 2001, una cifra que ha estado creciendo de manera constante durante las tres décadas pasadas. En cambio, durante el mismo periodo, solo se consumieron 83,28 litros (22 galones) de leche per persona en los Estados Unidos. Sin duda, los productos panificados proporcionarían un vehículo ideal para la ingesta de calcio complementario en la dieta.

Desgraciadamente, el pan convencional representa una escasa fuente de calcio. El contenido mineral total del trigo generalmente varía del 1 al 2 % en peso. Los minerales presentes en el trigo se distribuyen principalmente en el salvado y están presentes en el endospermo, la fracción de trigo a partir de la cual se produce la mayoría de las harinas comerciales, a un grado mucho menor. Por ejemplo, el trigo contiene normalmente aproximadamente el 0,45 % en peso de calcio elemental. La fracción de salvado contiene aproximadamente el 0,128 % en peso de calcio elemental, mientras que las fracciones harinosas tales como harina, harina patente, y harina sin impurezas contienen menos del 0,03 % en peso de calcio. El pan fabricado con estas harinas convencionales contendrán obviamente sólo una pequeña fracción de la ingesta diaria de calcio recomendada.

En la industria panificadora es tradicional añadir fuentes de calcio a productos panificados como "acondicionadores de masa". Normalmente, se añade sulfato cálcico o carbonato cálcico a la masa para regular el pH y aumentar la fuerza electrolítica del agua blanda para prevenir la masa blanda o pegajosa. Dichos acondicionadores de masa cálcicos se añaden normalmente a la masa desde aproximadamente el 0,1 al 0,6 % en peso. Estos acondicionadores de masa cálcicos no están presentes en cantidades suficientes para contribuir de forma significativa al valor cálcico de los productos panificados resultantes.

El sulfato cálcico y el carbonato cálcico no pueden añadirse directamente a la masa en cantidades suficientemente grandes para contribuir al contenido en calcio del pan debido a limitaciones intrínsecas impuestas por la química de la masa. En el proceso de fermentación que se produce en panes con levadura, el pH desempeña un papel crítico en el control de la actividad de la levadura, la actividad amilolítica y el comportamiento del gluten. El pH del pan varía normalmente de aproximadamente 5,1 a aproximadamente 5,4. Para alcanzar estos niveles finales de pH, la masa debe tener un nivel de pH final tan bajo como de 4,5 a 5,2, sin embargo el pH debe disminuir incluso a un nivel más bajo durante el proceso de fermentación.

Por ejemplo, en la producción comercial típica de pan con levadura por el proceso de esponja-masa, el pH de los ingredientes de esponja mezclados inicialmente es de aproximadamente 5,3. Conforme avanza el proceso de fermentación, el pH disminuirá rápidamente durante las dos primeras horas de incubación. La disminución del pH es principalmente el resultado de los ácidos láctico, succínico y acético producidos por la fermentación. Durante las dos horas de fermentación posteriores, el pH se estabilizará a un valor final de aproximadamente 4,7. Cuando los ingredientes de masa restantes se añaden a la esponja, el pH volverá a aumentar rápidamente a su valor inicial de aproximadamente 5,3 debido a los efectos de dilución y tamponamiento de la harina añadida. La siguiente fermentación produce de nuevo una disminución del pH a un valor final de aproximadamente 5,0. Conforme la masa se hornea, la volatilización de los ácidos de fermentación hace que el pH aumente a un valor final de aproximadamente 5,4 en el producto panificado acabado. Algunos panes especiales, tales como el pan francés, pueden tener un pH tan bajo como de aproximadamente 3,8 a 4,0, requiriendo incluso disminuciones de pH más bajas durante el proceso de fermentación.

Las sales de calcio tales como carbonato cálcico, sulfato cálcico y citrato cálcico ejercen un efecto tamponante en la química de la masa reaccionando con los ácidos orgánicos producidos durante la fermentación. Incluso niveles relativamente bajos de estas sales de calcio impedirán que el pH disminuya durante la fermentación, interfiriendo con el funcionamiento de la levadura y alterando el sabor y la textura del producto panificado resultante. A niveles más altos, estas sales pueden dar como resultado una masa con un pH básico. A pesar de su baja solubilidad en agua, una solución acuosa saturada de carbonato cálcico tiene un pH de entre 9 y 10 a temperatura ambiente. De esta manera, el carbonato cálcico no puede añadirse directamente a la masa sin alterar el pH ácido característico de la mayoría de las masas de pan. Además, la solubilidad muy baja en agua del carbonato cálcico puede dar como resultado precipitados granulares cuando se añade a la masa en grandes cantidades. Por estas razones, no es adecuado enriquecer productos panificados añadiendo directamente a la masa sales de calcio tradicionales.

Hasta la fecha, los esfuerzos para aumentar el contenido en calcio del pan por otros métodos han tenido sólo un éxito limitado.

La Patente de Estados Unidos N° 5.108.764 de Craig desvela la adición gradual de carbonato cálcico en la masa en crecimiento por su valor nutritivo en la producción de galletas saladas con grasas reducidas o grasas no añadidas. La cantidad de carbonato cálcico añadida se describe como "menor".

La Patente de Estados Unidos Nº 6.126.982 de Maldonado desvela productos panificados que tienen un contenido en calcio aumentado producidos con harinas que tienen grandes cantidades de harinillas añadidas. Esa patente pretende proporcionar productos panificados que tienen hasta el 200 % de la dosis de calcio de la CDREU por ración. Sin embargo, la utilidad del método descrito por Maldonado se limita por la necesidad de añadir harinilla, ya que muchos panes comerciales requieren harinas muy purificadas.

La Patente de Estados Unidos Nº 5.514.387 de Zimmerman, et al. desvela galletas saladas y otros productos de panadería que proporcionan más del 10 % de la dosis de calcio de la CDREU. El proceso desvelado usa composiciones emulsionantes tales como combinaciones de polisorbato 60 y lactilato de estearoilo sódico para reducir la sensación de dureza y sequedad en la boca causadas por la adición de sales de calcio insolubles tales como carbonato cálcico. Se ha indicado que las galletas saladas fermentadas producidas por el método descrito en esta patente tienen valores de pH de entre 6,6 y 8,2, mucho más altos que los pH tolerables de un producto panificado horneado comercial típico.

Las Patentes de Estados Unidos Nº 4.859.473 y 5.066.499 de Arciszewski et al. desvelan la adición de carbonato cálcico en la fase de crecimiento de la masa en un proceso para preparar galletas dulces y saladas con bajo contenido en sodio. El carbonato cálcico se añade por su valor nutritivo en cantidades de hasta aproximadamente el 10 % en peso total. El pH resultante de los productos de panadería desvelados, entre 6,5 y 8, es más alto que el pH tolerable de la mayoría de los productos panificados horneados comerciales.

La Patente de Estados Unidos Nº 6.210.720 de Leusner, et al. desvela productos de masa de cereales ligeramente cocidos enriquecidos con al menos el 0,3 % de calcio. El proceso desvelado implica la adición de carbonato cálcico que tiene un tamaño de partícula medio pequeño y un agente secuestrante de calcio tal como sales de fosfato o ácido cítrico a una masa de cereales tradicional. El carbonato cálcico y el agente secuestrante de calcio se añaden a la masa junto con una mezcla húmeda. No se describe refuerzo de calcio de los productos panificados con levadura.

La Patente de Estados Unidos Nº 5.945.144 de Hahn, et al. desvela pasta enriquecida con calcio producida añadiendo sales de calcio, tales como citrato cálcico, a la masa de pasta antes de la extrusión. Los métodos descritos no serían aplicables para preparar productos panificados con levadura altamente enriquecidos con calcio.

La Patente de Estados Unidos Nº 5.260.082 de delValle, et al. desvela un aditivo de citrato cálcico para productos de panadería. El citrato cálcico se prepara haciendo reaccionar ácido cítrico con hidróxido cálcico o carbonato cálcico en solución acuosa seguido de secado por pulverización para producir cristales finos de citrato cálcico. Los cristales de citrato cálcico se añaden directamente a la esponja para producir productos panificados que se supone que tienen volumen, vida útil y uso en el microondas mejorados en comparación tanto con panes control que no tenían el aditivo como con productos panificados preparados con citrato cálcico disponibles en el comercio. La Patente de Estados Unidos Nº 5.260.082 no desvela la adición de citrato cálcico a los productos panificados por su valor nutricional.

Sería deseable enriquecer con calcio diversos productos panificados en suficientes cantidades para aportar la dosis de calcio diaria recomendada. Con este fin, sería deseable enriquecer el pan con carbonato cálcico, ya que el carbonato cálcico es la fuente de calcio elemental más abundante y rentable.

Por tanto un objetivo de la presente invención es proporcionar productos panificados enriquecidos con calcio, particularmente en forma de carbonato cálcico.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar productos panificados enriquecidos con calcio que tengan propiedades organolépticas, estructura de miga, volumen y sensación en la boca comparables a las de los panes convencionales.

Es un objetivo adicional de la invención proporcionar aditivos de calcio y métodos para enriquecidos productos panificados con aditivos de calcio.

### Sumario de la invención

De acuerdo con los objetivos anteriores, la presente invención proporciona productos de panadería, tales como productos panificados, que están altamente enriquecidos con calcio de acuerdo con la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se describen aspectos adicionales. En el presente documento también se desvelan aditivos de calcio y métodos para preparar dichos productos panificados enriquecidos con calcio.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las suspensiones de carbonato cálcico en soluciones acuosas ácidas preparadas en las condiciones desveladas en el presente documento pueden añadirse a la masa para aumentar el contenido en calcio sin influir de modo adverso en las propiedades de la masa. Sin desear ligarse a ninguna teoría, se cree que los aditivos existen como una fina suspensión de carbonato cálcico en polvo en un medio ácido proporcionado por ácidos solubles inorgánicos u orgánicos. Esto es inesperado ya que se sabe que el carbonato cálcico completamente solubilizado en agua reacciona con ácidos para formar sales de calcio, dióxido de carbono y agua. Dicha reacción se pone de manifiesto por la evolución de las burbujas de dióxido de carbono en soluciones apropiadamente preparadas de estos ingredientes. De esta manera se esperaría que la eliminación de dióxido de

carbono condujera a finalizar la reacción. Esto es, el carbonato cálcico insoluble, que está en equilibrio con el carbonato cálcico soluble, se consumiría finalmente en presencia de una cantidad estequiométrica de ácido. La solución resultante de sales de calcio sería sólo ligeramente menos básica que el carbonato cálcico, pero todavía estaría por encima del pH de la mayoría de las masas.

5 Sin embargo, cuando se preparan aditivos de calcio de acuerdo con los presentes métodos, a temperatura ambiente, sólo hay una evolución intensa inicial de gas, que se disipa después de algunos minutos. La evolución  
 10 intensa inicial de gas se caracteriza normalmente por la formación de espuma por encima de la superficie de la solución acuosa indicando que alguna cantidad de carbonato cálcico ha reaccionado con ácido. Después de que la reacción inicial disminuye, normalmente después de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente cinco  
 15 minutos, se observa sólo una pequeña cantidad de gas evolucionado y la mayoría de carbonato cálcico permanece como una suspensión en agua. Tras la disipación de la formación de espuma inicial, el pH de la solución empieza a estabilizarse. La evolución residual del gas se caracteriza por un burbujeo visible en la superficie de la solución acuosa y normalmente disminuye en intensidad durante los siguientes cinco a diez minutos. Después de la disipación de la espuma, el pH de la solución permanece relativamente estable durante algunos minutos y  
 20 posiblemente una hora o más. La relativa estabilidad del pH y la disipación de la espuma después de la reacción inicial indican que las composiciones de la presente invención comprenden suspensiones de carbonato cálcico relativamente estables que experimentan reacción con el ácido sólo a una velocidad baja. Se observará, sin embargo, que la formación de sales de carbonato cálcico en cantidades de bajas a moderadas no es perjudicial para la realización práctica de la invención siempre que el pH de la solución permanezca lo suficientemente ácido de tal manera que las propiedades de la masa no se vean adversamente afectadas tras la adición del aditivo de calcio.

Los aditivos de calcio descritos en el presente documento son muy manejables en una escala industrial y pueden transferirse convenientemente a un mezclador de masa por conductos y similares. Por los métodos del presente documento, el experto en la materia puede seleccionar las proporciones de reactivos y los tiempos de reacción para producir una suspensión de carbonato cálcico que tenga un pH que se corresponda con el pH de cualquier masa deseada.  
 25

En el presente documento se describen aditivos de calcio para masa de pan que comprenden una solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico y carbonato cálcico en polvo suspendido en la solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico. La proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1. El pH de la solución acuosa es de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5. El ácido preferido es ácido cítrico.  
 30

En el presente documento también se describe un método para preparar un aditivo de calcio para masa que comprende las etapas de: (a) proporcionar una solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico; (b) proporcionar carbonato cálcico en polvo suspendido en la solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico; (c) mezclar la suspensión resultante de carbonato cálcico en una solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico a una velocidad de mezclador suficientemente alta para mantener una suspensión sustancialmente homogénea de carbonato cálcico en polvo en la solución acuosa ácida; y (d) permitir que la solución acuosa alcance un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5. La proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1. En la práctica preferida el ácido es un ácido orgánico, y más preferentemente el ácido es ácido cítrico. El carbonato cálcico se proporciona preferentemente como un polvo que tiene un diámetro de partícula medio pequeño.  
 35  
 40

También se describe un método para enriquecer masa con calcio. El método comprende las etapas de: (a) proporcionar un aditivo de calcio que comprende (i) una solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico y (ii) carbonato cálcico en polvo suspendido en la solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico; en el que la proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1; y en la que el pH de la solución acuosa es de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5; y (b) incorporar el aditivo de calcio a una masa. En la práctica preferida el ácido es un ácido orgánico, y más preferentemente el ácido es ácido cítrico. También se proporciona masa enriquecida con calcio preparada de acuerdo con los métodos.  
 45  
 50

También se describe un método para enriquecer con calcio un pan de hamburguesa que comprende las etapas de: (a) proporcionar un aditivo de calcio que comprende (i) una solución acuosa de ácido cítrico y (ii) carbonato cálcico en polvo suspendido en la solución acuosa de ácido cítrico; en el que la proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido cítrico es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido cítrico es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1; y en la que el pH de la solución acuosa es de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5; y (b) proporcionar una masa de pan de hamburguesa que comprende harina de trigo, preferentemente harina patentada; y (c) incorporar el aditivo de calcio en la masa de pan de hamburguesa en una cantidad suficiente para proporcionar un pan de hamburguesa después de hornear que tiene un contenido en calcio elemental de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2,2 % en peso del pan de hamburguesa.  
 55  
 60

La invención proporciona productos panificados enriquecidos con calcio que comprenden calcio de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2,2 % en peso de acuerdo con la reivindicación 1. Los productos panificados de acuerdo con este aspecto de la presente invención comprenden harina que carece sustancialmente de salvado y de harinillas de trigo. El pH del pan es de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 6,5.

- 5 Este y otros aspectos de la presente invención pueden entenderse más claramente en referencia a la siguiente descripción detallada de la invención y a las reivindicaciones adjuntas.

### Descripción detallada de la invención

10 En la siguiente descripción de la invención, se ha de entender que los términos usados tienen sus significados habituales y acostumbrados en la técnica, salvo que se especifique de otra forma. Todos los pesos indicados en el presente documento se dan en términos de “% en peso” de la composición total, salvo que se especifique de otra forma. La frase “% en peso de harina” indica que el ingrediente se mide como un porcentaje del peso total de harina sola. La frase “calcio elemental” se refiere al elemento calcio en cualquier estado de oxidación, incluyendo  $\text{Ca}^{2+}$ . En consecuencia, cuando en el presente documento se hace referencia al “peso” del calcio elemental, esa frase se refiere al peso del elemento calcio, ya esté el calcio en forma de una sal u otra forma.

15 Los aditivos de calcio para masa de pan descritos en el presente documento comprenden una solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico y carbonato cálcico en polvo suspendido en la disolución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico. La proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1. El pH de la solución acuosa es de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5. El aditivo de calcio comprende agua en una proporción en peso de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1 en una realización y de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 3:1 en otra realización. Los aditivos de calcio más preferidos comprenden agua en una proporción en peso de aproximadamente 1,8:1 basada en el peso combinado de carbonato cálcico y ácido. En una realización preferida, la proporción de carbonato cálcico con respecto a ácido en el aditivo de calcio varía de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 6:1 en peso. Los aditivos de calcio preferidos tienen un pH de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,5 y más preferentemente de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5,6.

30 Cualquier ácido compatible con productos alimentarios puede usarse en la práctica de la presente invención. El ácido puede ser un ácido orgánico o uno inorgánico. Los ácidos inorgánicos útiles incluyen, pero sin limitación, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Los ácidos más preferidos de acuerdo con la presente invención son ácidos orgánicos, y más preferentemente, ácidos carboxílicos orgánicos. Los ácidos orgánicos apropiados incluyen, pero sin limitación, ácido fórmico, ácido acético, ácido etanólico, ácido adípico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido ascórbico, ácido glicólico, ácido mevalónico, ácido málico, ácido tartrónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico y ácido succínico. Los ácidos carboxílicos actualmente preferidos para su uso en el presente documento incluyen ácido cítrico, ácido fumárico, ácido láctico y ácido málico. Un ácido especialmente preferido es el ácido cítrico.

35 En la práctica de la invención, el carbonato cálcico se proporciona como un polvo que tiene un diámetro de partícula medios de aproximadamente 0,05  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, el diámetro de partícula medio del carbonato cálcico en polvo es de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . Como se usa en el presente documento, el símbolo “ $\mu\text{m}$ ” se refiere a micrómetros.

40 En la técnica se conocen bien polvos de carbonato cálcico que tienen diversos diámetros de partícula medio que están disponibles en el comercio. Por ejemplo, están disponibles polvos de carbonato cálcico de calidad alimenticia y de calidad USP que tienen diámetros de partícula medios que varían de 0,7 a 20  $\mu\text{m}$  de proveedores tales como OYMA, Inc. (Alpharetta, Georgia), J.M Huber Corp. (Atlanta, Ga.) y Minerals Technologies Inc. (Nueva York, NY). Los polvos de carbonato cálcico adecuados incluyen, pero sin limitación, aquellos disponibles en OYMA, Inc. bajo las marcas comerciales OYMA-Cal FG 15, OYMA-Cal USP 15, OYMA-Cal LL OC FG 15 BTH, OYMA-Cal LL USP 15, OYMA-Cal LL USP 15 BTH, OYMA-Cal FG-10AZ, OYMA-Cal FG-6AZ y OYMA-Cal USP-4AZ.

45 Mientras que los aditivos de calcio descritos en el presente documento se emplean preferentemente para enriquecer el contenido en calcio de productos de panadería, en particular panes con levadura, se contempla que estos aditivos también serán útiles para enriquecer el contenido en calcio de diversos productos alimentarios.

50 Se proporciona un método para preparar un aditivo de calcio para masa. Este método comprende las etapas de: (a) proporcionar una solución acuosa de un ácido inorgánico o uno orgánico; (b) proporcionar carbonato cálcico en polvo suspendido en la solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico; en la que la proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1; (c) mezclar la suspensión resultante de carbonato cálcico en una solución acuosa de un ácido inorgánico o uno orgánico a una velocidad de mezclador suficientemente alta para mantener el carbonato cálcico en polvo como una suspensión sustancialmente homogénea en la solución acuosa; y (d) permitir que la

solución acuosa alcance un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5. El carbonato cálcico se proporciona preferentemente como un polvo que tiene un diámetro de partícula medio pequeño como se describe anteriormente. En una realización preferida, la relación de carbonato cálcico a ácido, preferentemente ácido cítrico, en el aditivo de calcio varía de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 6:1 en peso. En una realización, la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. En otra realización, la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1, a aproximadamente 3:1. Los aditivos de calcio preferidos comprenden agua en una proporción en peso de aproximadamente 1,8:1 basada en el peso combinado del carbonato cálcico y el ácido. Los aditivos de calcio preferidos tienen un pH de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,5 y más preferentemente de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5,6.

Para combinar el agua, el carbonato cálcico y el ácido cítrico puede usarse cualquier recipiente de mezcla. Preferentemente, el recipiente de mezcla es el cuenco de mezcla de un mezclador mecánico tal como un mezclador Hobart. Sin embargo, se contempla que el agua, el carbonato cálcico y el ácido cítrico puedan combinarse primero en un recipiente y posteriormente transferirse al cuenco de mezcla de un mezclador adecuado. El carbonato cálcico, el ácido cítrico y el agua pueden añadirse en cualquier orden o añadirse simultáneamente al recipiente de mezcla. Preferentemente, el recipiente de mezcla se carga primero con agua. Se ha descubierto que conviene emplear un recipiente de mezcla que sea aproximadamente dos veces el volumen del agua añadida o más ya que la reacción intensa inicial puede dar como resultado la formación de espuma o burbujeo intenso que aumenta el volumen total del material en el cuenco de mezcla hasta un 100 %. Se contempla que diversos agentes anti-espumantes, tales como silicona, pueden ser útiles en la práctica de la presente invención para mitigar los efectos de la formación de espuma.

En la práctica de la presente invención puede usarse cualquier mezclador que proporcione suficiente agitación para mantener el carbonato cálcico como una suspensión sustancialmente homogénea en la solución acuosa. Preferentemente, el mezclador es un mezclador de alta velocidad. Como se usa en el presente documento, la frase "mezcla de alta velocidad" se refiere a velocidades de mezcla capaces de crear un vórtice profundo. A bajas velocidades de agitación, el carbonato cálcico puede precipitar o sedimentar en la solución acuosa, dando como resultado una suspensión sustancialmente no homogénea. Está en el conocimiento del experto en la materia seleccionar un mezclador y condiciones de mezcla apropiados.

Después de añadir los ingredientes e iniciar la mezcla de alta velocidad, se observa una evolución inicial intensa del gas. En ausencia de agentes anti-espumantes, la reacción inicial normalmente produce una espuma, que aumenta el volumen de la mezcla de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 100 %. Dependiendo de la selección del ácido, la espuma se disipa normalmente después de aproximadamente uno o dos minutos y produce un burbujeo de moderado a intenso. El burbujeo de moderado a intenso disminuye después de algunos minutos, normalmente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 minutos. Después de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 minutos, sólo se observa una pequeña cantidad de gas evolucionado y la mayoría del carbonato cálcico permanece como una suspensión en agua. La duración de la producción inicial intensa de burbujas de dióxido de carbono dependerá de diversos factores tales como, por ejemplo, temperatura, velocidad de mezcla, diámetro de partícula medio del carbonato cálcico, volumen de agua utilizado, selección de ácido y de la proporción de carbonato cálcico con respecto a ácido. Está en la experiencia de la técnica modificar estos y otros parámetros para controlar la duración de la evolución inicial intensa de gas. Normalmente, después de aproximadamente 4 a 10 minutos, la velocidad del mezclador se disminuye preferentemente. La velocidad del mezclador se ajusta preferentemente para mantener la mezcla como una suspensión sustancialmente homogénea. Se entenderá que la reducción en la velocidad del mezclador es meramente una cuestión de conveniencia, ya que se ha descubierto que es más fácil manipular la suspensión a velocidades de mezcla más bajas. Esto es, se ha descubierto que es ventajoso transferir el aditivo de calcio a través de conductos y similares a velocidades de agitación más bajas. El pH de la solución permanece relativamente estable durante algunos minutos, normalmente diez minutos, y posiblemente durante una hora o más. El experto en la materia puede ajustar el tiempo de la reacción y la velocidad de mezcla para lograr una mezcla que tenga un pH deseado.

Se proporciona un método para enriquecer masa con calcio. El método comprende las etapas de: (a) proporcionar un aditivo de calcio que comprende (i) una solución acuosa de un ácido inorgánico o uno orgánico y (ii) carbonato cálcico en polvo suspendido en la solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico; en la que la proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1; y en la que el pH de la solución acuosa es de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5; y (b) incorporar el aditivo de calcio en una masa. En una relación preferida, la proporción de carbonato cálcico con respecto a ácido, preferentemente ácido cítrico, en el aditivo de calcio varía de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 6:1 en peso. En una realización, la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. En otra realización, la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 3:1. Los aditivos de calcio preferidos comprenden agua en un peso de aproximadamente 1,8:1 basado en el peso combinado de carbonato cálcico y ácido. Los aditivos de calcio preferidos tienen un pH de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,5 y más preferentemente desde aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5,6. En la práctica preferida, el carbonato cálcico, el ácido cítrico y el agua se mezclaron durante

aproximadamente 5 a aproximadamente 10 minutos antes de añadir a la masa. El tiempo exacto de mezcla puede variar dependiendo de factores tales como la cantidad de materiales y de la velocidad de mezcla. Preferentemente, la solución debería mezclarse lo suficiente para que la evolución del gas disminuya sustancialmente, pero no tanto como para que la solución desarrolle un pH básico.

5 Los aditivos de calcio pueden añadirse a los ingredientes de la masa de cualquier manera. Por ejemplo, los aditivos de calcio pueden incorporarse directamente en el cuenco de mezcla que contiene los ingredientes de la masa. De forma alternativa, los aditivos de calcio pueden bombearse al cuenco de mezcla que contiene los ingredientes de la masa a través de conductos y similares. Se prevé que los aditivos de calcio serán muy adecuados en aplicaciones a gran escala industrial como las utilizadas en panaderías comerciales.

10 Los aditivos de calcio pueden añadirse a cualquier tipo de masa. Preferentemente, la masa comprende un agente de fermentación. Se contempla que la masa pueda comprender cualquier agente de fermentación conocido en la técnica incluyendo, pero sin limitación, agentes de fermentación químicos y bacterianos. En la práctica preferida, el agente de fermentación es levadura.

15 Los aditivos de calcio se añaden preferentemente a la masa de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10 % en peso basado en el peso de la masa. Más preferentemente, los aditivos de calcio se añaden de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 6 % en peso basado en el peso de la masa. En la práctica más preferida, los aditivos de calcio se añaden de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 6 % en peso basado en el peso de la masa.

20 Los aditivos de calcio pueden emplearse en cualquiera de los métodos conocidos para preparar masa de pan, incluyendo pero sin limitación, el método de "masa recta", el método de "masa esponja", el método de "mezcla continua", el método de "esponja líquida", el método de "fermento líquido" y el método de "masa sin tiempo". El método de masa esponja es el método preferido en las panaderías comerciales.

25 En el método de masa esponja, se prepara una cantidad de masa, denominada "esponja", que sirve como un pre-fermento. La esponja se combina con los ingredientes de pan en equilibrio en una etapa posterior. En un proceso típico, la esponja se forma mezclando sobre la mitad de la harina, la mayoría de si no toda la levadura, y una cantidad de agua suficiente para endurecer la masa, durante aproximadamente cuatro minutos en un mezclador de masa convencional. Después la esponja se deja fermentar durante aproximadamente de tres a cinco horas dependiendo de la cantidad de harina incorporada a la esponja. La esponja fermentada se mezcla con los ingredientes en equilibrio en un mezclador de masa. Después la masa resultante se deja fermentar durante un periodo adicional de aproximadamente quince minutos a una hora antes de hornear. Se entenderá que este procedimiento es meramente representativo y que cualquier variación y modificación de este método se contempla que está en la habilidad del experto en la materia.

30 En un método de masa esponja, como con cualquier método que implique una fase de pre-fermentado, el aditivo de calcio se añade preferentemente a la masa en lugar de a la esponja. Sin embargo, se contempla que el aditivo de calcio pueda añadirse a la esponja antes de que la harina restante se combine con la esponja. Además, se pueden añadir porciones del aditivo de calcio tanto a la esponja como a la masa final. Si se emplea un método de fermento líquido, se prefiere añadir el aditivo de calcio durante la fase de mezcla de la masa después de haber añadido el fermento.

35 En una realización, el pH final de la masa es de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 6,0. En otra realización, el pH final de la masa es de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 5,8. En otra realización más, el pH final de la masa es de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 5,4.

La masa puede contener cualquier tipo de harina. Las harinas preferidas son aquellas tradicionalmente usadas para preparar productos panificados. Las harinas más preferidas de acuerdo con la presente invención son aquellas usadas para preparar panes blancos, bollos y molletes, tales como harina patente y harina patente sin impurezas.

45 El término "harina" como se usa en el presente documento incluye, pero sin limitación, harina patente, harina multiuso, harina blanqueada, harina para pan, harina para tartas, harina para galletas dulces, harina para galletas saladas, harina de trigo duro, harina enriquecida, harina farina, harina Graham, harina de repostería, harina de arroz, harina de centeno, harina con levadura, sémola, harina sin blanquear, harina de trigo, harina de trigo integral, sémola de trigo, sémola de maíz, harina de maíz, sémola de trigo duro, sémola de centeno, sémola de avena, harina de avena, sémola de soja, harina de soja, sémola de sorgo, harina de sorgo, sémola de patata y harina de patata.

50 Las harinas preferidas para su uso son harina patente, harina patente sin impurezas, harina multiuso, harina farina y harina blanqueada. Las harinas más preferidas son las usadas convencionalmente para preparar panes blancos, bollos y molletes. Las harinas más preferidas de acuerdo con la invención tienen contenidos en gluten de aproximadamente el 6 a aproximadamente el 14 % en peso. En una realización, estas harinas preferidas comprenden el 100 % en peso del contenido de harina total de la masa. En otras realizaciones, las harinas preferidas comprenden el 99, 98, 97, 96, 95, 94, 93, 92, 91 o 90 % en peso del contenido de harina total de la masa.

55 En una realización la masa comprende harina que carece sustancialmente de harinillas de trigo. Como se usa en el presente documento, la harina que "carece sustancialmente de harinillas de trigo" contiene menos de

aproximadamente el 5 % en peso de harinillas de trigo. En otra realización la masa comprende harina que carece sustancialmente de salvado. Como se usa en el presente documento, la harina que “carece sustancialmente de salvado” contiene menos de aproximadamente el 5 % en peso de salvado.

5 Aunque que la descripción anterior se refiere a masa fabricada con harina, la divulgación no es tan limitada. Se entenderá que la masa puede prepararse con alternativas a la harina. Pueden prepararse productos de “tipo pan” que no contengan harina o que carezcan sustancialmente de harina. Dichos productos de tipo pan pueden prepararse con masa sin harina que comprenda, por ejemplo, gluten y grano. Un producto de tipo pan que “carezca sustancialmente” de harina tendrá un contenido en harina menor de aproximadamente el 10 % en peso basado en los ingredientes secos totales, y preferentemente tendrá un contenido en harina menor de aproximadamente el 5 %  
10 en peso basado en los ingredientes secos totales.

Además de la harina, la masa puede contener cualquier ingrediente conocido en la técnica para su uso en productos panificados, incluyendo pero sin limitación, sal, grasa y aceite, azúcar, manteca, mantequilla, leche, leche en polvo, alimentos con levadura, huevos y gomas vegetales.

15 También se proporciona masa enriquecida con calcio preparada de acuerdo con los métodos. La masa puede ser cualquier tipo de masa conocida en la técnica, incluyendo pero sin limitación, masa de pan, masa de rosquillas, masa de pasta, masa de cereales, masa de galletas saladas, masa de galletas dulces, masa de tarta, masa de repostería y masa de pizza.

La presente invención proporciona productos de panadería enriquecidos con calcio que comprenden calcio desde aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2,2 % en peso de acuerdo con la reivindicación 1. En una realización, los productos de panadería enriquecidos con calcio comprenden calcio de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 1,8 % en peso. En otra realización, los productos de panadería enriquecidos con calcio comprenden calcio de aproximadamente el 0,8 % en peso a aproximadamente el 1,2 % en peso. En otra realización adicional, los productos de panadería enriquecidos con calcio comprenden calcio de aproximadamente el 0,9 % a aproximadamente el 1,2 % en peso. En otra realización más, los productos de panadería enriquecidos con calcio comprenden calcio de aproximadamente el 1,0 % a aproximadamente el 1,2 % en peso. Se entenderá que la frase “que comprende calcio de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 1,2 % en peso” se refiere al peso de calcio elemental en lugar de al peso de una sal de calcio.  
20  
25

Los productos de panadería de acuerdo con la presente invención comprenden harina que carece sustancialmente de salvado y de harinillas de trigo. Los productos de panadería pueden comprender harina patente.

30 En una realización, el pH del producto de panadería enriquecido con calcio es de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 6,0. En otra realización el pH del producto de panadería enriquecido con calcio es de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 5,8. En otra realización aún, el pH del producto de panadería enriquecido con calcio es de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 5,4.

Los productos de panadería de acuerdo con la presente invención son preferentemente productos panificados. Los productos de panadería de acuerdo con este aspecto de la invención pueden ser productos panificados con levadura o sin levadura. Los aditivos y métodos descritos en el presente documento son particularmente útiles en la preparación de productos panificados con levadura.  
35

Los productos de panadería de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitación, pan blanco, pan de trigo, tortitas, molletes y bollos, panes especiales/artesanales, pan de centeno, variedades de grano entero, rosquillas, pasta, aperitivos basados en grano, cereales, galletas saladas, galletas dulces, tartas, magdalenas, pasteles, panqueques, bases de pizza, donuts, daneses, complementos nutricionales basados en grano y aperitivos salados tales como lacitos, nachos, patatas de maíz y de patata.  
40

Los productos de panadería proporcionados por la presente invención tienen una textura, estructura de miga, sabor y “sensación en la boca” sustancialmente idénticos a los productos de panadería que no tienen calcio añadido. Los productos de panadería no tienen una textura “granulada” que es característica de altos niveles de carbonato cálcico insoluble.  
45

Los productos panificados preferidos de acuerdo con la presente invención son panes de hamburguesa. En consecuencia, en el presente documento se describe un método para enriquecer con calcio un pan de hamburguesa. El método comprende las etapas de: (a) proporcionar un aditivo de calcio que comprende (i) una solución acuosa de ácido cítrico y (ii) carbonato cálcico en polvo suspendido en la solución acuosa de ácido cítrico; en el que la proporción en peso de carbonato cálcico con respecto a ácido cítrico es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 7:1 y la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido cítrico es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1; y en el que el pH de la solución acuosa es de aproximadamente 3 a aproximadamente 6,5; (b) proporcionar una masa de pan de hamburguesa que comprende harina de trigo, preferentemente harina patente; y (c) incorporar el aditivo de calcio en la masa de pan de hamburguesa.  
50  
55

En una realización, la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido

cítrico en el aditivo de calcio es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. En otra realización, la proporción en peso de agua con respecto al peso combinado de carbonato cálcico y ácido cítrico es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 3:1. Los aditivos de calcio preferidos de acuerdo con la presente realización comprenden agua en una proporción en peso de aproximadamente 1,8:1 basado en el peso combinado del carbonato cálcico y ácido cítrico.

La masa de pan de hamburguesa preparada de acuerdo con estos métodos comprenderá preferentemente harina de trigo. En una realización preferida, la harina de trigo es harina patente. La harina de trigo comprenderá preferentemente aproximadamente el 99, 98, 97, 96, 95, 94, 93, 92, 91 o 90 % en peso del contenido de harina total de la masa de pan de hamburguesa. Aunque la harina patente es la harina preferida, se pueden sustituir otras harinas altamente purificadas, tales como harina patente sin impurezas, por harina patente. El aditivo de calcio se incorpora en la masa de pan de hamburguesa en una cantidad suficiente para proporcionar un pan de hamburguesa tras hornear que tiene un contenido en calcio elemental de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2,2 % en peso del pan de hamburguesa. En otra realización, el pan de hamburguesa tras hornear tiene un contenido en calcio elemental de aproximadamente el 0,8 % a aproximadamente el 1,8 % en peso del pan de hamburguesa. En otra realización adicional, el pan de hamburguesa tras hornear tiene un contenido en calcio elemental de aproximadamente el 0,9 % a aproximadamente el 1,2 % en peso del pan de hamburguesa. En una realización adicional, el pan de hamburguesa tras hornear tiene un contenido en calcio elemental de aproximadamente el 1,0 % a aproximadamente el 1,2 % en peso del pan de hamburguesa. El carbonato cálcico en polvo es preferentemente uno que tiene un diámetro de partícula medio pequeño. Los polvos de carbonato cálcico preferidos tienen diámetros de partícula medios de aproximadamente 0,05  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferentemente de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Los polvos de carbonato cálcico más preferidos de acuerdo con la presente realización tienen diámetros de partícula medios de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .

Se entenderá que determinados intervalos citados en el presente documento no deben considerarse que limiten la divulgación a los términos descritos. Por ejemplo, se entenderá que el intervalo “de 3,0 a 6,0” describe todos los valores intermedios y es equivalente a la descripción “3,0, 4,0, 5,0 y 6,0” o “3,0, 3,1, 3,2, 3,3... 5,7, 5,8, 5,9 y 6,0”. Los valores intermedios dentro de cada intervalo citado se describen de forma explícita o intrínseca por la descripción del intervalo más amplio. De forma similar, se entenderá que la descripción de un intervalo describe de forma intrínseca más intervalos limitados en el mismo. La frase “aproximadamente” pretende modificar todos los valores dentro del intervalo.

### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el uso de diversos ácidos inorgánicos y orgánicos en la práctica de la presente invención. En cada uno de los siguientes experimentos, se suspendieron 25 g de carbonato cálcico en polvo (OYMA Cal Carb LL FG 15 PDR) en 60 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado de cristal graduado de 150 ml equipado con una barra de agitación magnética recubierta de teflón. La velocidad de agitación se ajustó para proporcionar un vórtice profundo. Después, se añadieron 5 g de ácido a la suspensión y el pH de la fase acuosa se midió cada minuto usando un peachímetro Orion 420A+. La Tabla I proporciona el pH de cada solución durante un periodo de 10 minutos después de la adición de ácido a la solución.

Tabla I.

El pH de las Suspensiones de Carbonato Cálcico en Diversos Ácidos					
	Cítrico	Fumárico	Láctico	Málico	Fosfórico
Tiempo (minutos)	pH	pH	pH	pH	pH
0	3,32	5,10	2,82	3,28	3,11
1	4,00	5,32	5,32	4,08	4,36
2	4,29	5,21	5,30	4,44	5,42
3	4,45	5,25	5,31	4,65	5,54
4	4,58	5,31	5,35	4,82	5,58
5	4,68	5,32	5,39	4,92	5,59
6	4,76	5,41	5,42	5,00	5,59
7	4,82	5,48	5,43	5,07	5,61
8	4,88	5,47	5,44	5,12	5,62
9	4,92	5,47	5,44	5,16	5,63
10	4,95	5,47	5,44	5,20	5,65

En cada caso, puede observarse que después de un aumento inicialmente rápido en el pH después de la adición de

5 cada ácido, el pH se vuelve relativamente estable en estas condiciones. Por ejemplo, el aumento de pH desde el minuto segundo al décimo varía de 0,14 para el ácido láctico a 0,76 para el ácido málico. Resulta obvio, a partir de los datos de la Tabla I, que el carbonato cálcico reacciona inicialmente con cada ácido para formar alguna cantidad de sal de calcio como se pone de manifiesto por la rápida subida de pH. Sin embargo, después de aproximadamente uno o dos minutos, la reacción se detiene y el pH de las suspensiones acuosas de carbonato cálcico se vuelve relativamente estable en estas condiciones. En cada caso, la solución permanece ácida después de 10 minutos y es por lo tanto adecuada para añadir a la masa de pan, en particular a la masa de pan que comprende un agente de fermentación.

10 En cada caso, después de la adición de ácido, se observó burbujeo intenso. El burbujeo intenso se puso de manifiesto por la formación de espuma que dio como resultado un aumento en el volumen total del material en el vaso de precipitado. Esto es, la superficie de la solución dejó de verse debido a la presencia de espuma por encima de la superficie.

15 En el caso del ácido cítrico, la formación de espuma duró aproximadamente un minuto después de la adición del ácido. El volumen total en el vaso de precipitado aumentó aproximadamente el 12 % durante este tiempo. Después de aproximadamente 2 minutos, la espuma se había disipado y el volumen en el vaso de precipitado volvió al valor inicial. Después de cinco minutos, apenas había burbujeo y la superficie del líquido era totalmente visible.

20 Cuando se añadió ácido fumárico a una suspensión acuosa de carbonato cálcico, los resultados fueron similares a los observados con ácido cítrico. La formación inicial de espuma que dio como resultado un aumento en el volumen total en el vaso de precipitado de aproximadamente el 12 % disminuyó después de aproximadamente cuatro minutos. Después de cinco minutos, la superficie de la solución era totalmente visible y sólo se observó burbujeo moderado.

25 En el caso del ácido láctico, la formación de espuma aumentó el volumen en el vaso de precipitado aproximadamente un 75 % después de la adición del ácido. Después de aproximadamente dos minutos, la espuma había disminuido a aproximadamente el 12 % por encima del volumen inicial de la solución y se mantuvo relativamente constante hasta aproximadamente cuatro minutos después de la adición del ácido. Después de aproximadamente ocho minutos, la formación de espuma se había disipado sustancialmente y el burbujeo se hizo visible en la superficie de la solución.

30 Cuando se añadió ácido málico a una suspensión acuosa de carbonato cálcico, la formación de espuma duró aproximadamente 20 segundos y aumentó el volumen en el vaso de precipitado aproximadamente un 38 %. Después de un minuto, la formación de espuma se había disipado ampliamente y el volumen en el vaso de precipitados era aproximadamente un 12 % mayor que su valor inicial. Después de dos minutos, el volumen había vuelto a su valor inicial y no estaba presente formación de espuma. El burbujeo era visible en la superficie de la solución después de dos minutos, disminuyendo gradualmente en magnitud hasta que sólo se observó burbujeo mínimo después de ocho minutos.

35 El ácido fosfórico se comportó de forma similar a los ácidos orgánicos; sin embargo, la formación inicial de espuma era más sustancial, dando como resultado un 100 % de aumento del volumen del material en el vaso de precipitado después de aproximadamente diez segundos como resultado de la formación de espuma intensa. Después de aproximadamente 30 segundos a un minuto, la formación de espuma disminuyó dando como resultado una suspensión que tenía un volumen aproximadamente 12 % mayor que el valor inicial. Después de cuatro minutos, la superficie del líquido era visible y se observó muy poco burbujeo.

## 40 Ejemplo 2

45 Este ejemplo proporciona un aditivo de calcio. Se añadieron 30 l de agua al cuenco de mezcla de un mezclador Hobart. El cuenco de mezcla tenía un diámetro de 45,72 cm (18 pulgadas) teniendo lados rectos de 91,44 cm (36 pulgadas) con un fondo cónico y un volumen de 60 l. Se añadieron al agua 12,106 g de carbonato cálcico en polvo (OYMA Cal Carb LL OC FG 15) que tiene un diámetro de partícula medio de 15 µm y 2,422 g de ácido cítrico. Los ingredientes se mezclaron durante 5 minutos a una velocidad de mezclador "alta". La velocidad de mezclador se seleccionó para formar un vórtice profundo. En el caso del mezclador Hobart empleado, se descubrió que, para proporcionar un vórtice profundo, era adecuada una velocidad de mezclador de 1.440 revoluciones por minuto. La formación inicial de espuma duró aproximadamente de uno a dos minutos y posteriormente dio paso al burbujeo que disminuyó después de aproximadamente cuatro a cinco minutos. Después de aproximadamente cinco minutos, la velocidad de mezclador se redujo a aproximadamente 720 revoluciones por minuto y el pH de la solución se midió usando un peachímetro STD. El pH de la solución fue de aproximadamente 5. Después de unos 5 minutos más, el pH de la solución se midió de nuevo y se descubrió que era de aproximadamente 4,8. El aditivo de calcio tenía la consistencia de una suspensión acuosa uniforme de carbonato cálcico en polvo fino.

## 55 Ejemplo 3

Este Ejemplo proporciona un pan blanco enriquecido con calcio fabricado usando el aditivo de calcio del Ejemplo 2. El pan se fabricó con la técnica de esponja y masa usando los ingredientes indicados en la Tabla II. En este Ejemplo, el aditivo de calcio se añadió a la masa en lugar de a la esponja.

TABLA II

Ingrediente	Espanja <sup>1</sup>	Masa	Total	% en Peso de Harina	% en Peso
Harina <sup>2</sup>	700,00	300,00	1000,00	100,00	53,46 %
Agua	437,00	117,00	554,00	55,40	29,62 %
HFCS <sup>3</sup>		182,00	182,00	18,20	9,73 %
Levadura <sup>4</sup>	14,00	6,00	20,00	2,00	1,07 %
Aceite Vegetal <sup>5</sup>	12,54	37,00	49,54	4,95	2,65 %
Sal <sup>6</sup>	2,50	17,50	20,00	2,00	1,07 %
SSL <sup>7</sup>	3,00	0,00	3,00	0,30	0,16 %
Datem <sup>8</sup>		1,00	1,00	0,10	0,05 %
Emulsionante <sup>9</sup>		5,00	5,00	0,50	0,27 %
Aditivo de calcio <sup>10</sup>		31,00	31,00	3,10	1,66 %
Propionato cálcico <sup>11</sup>		1,10	1,10	0,11	0,06 %
Gluten <sup>12</sup>		4,00	4,00	0,40	0,21 %

<sup>1</sup>Todos los pesos se proporcionan en gramos; <sup>2</sup>harina patente de ADM; <sup>3</sup>sirope de maíz de alto contenido en fructosa de AE Staley; <sup>4</sup>de Fleischmann; <sup>5</sup>aceite de soja de Riceland Foods; <sup>6</sup>Sal US; <sup>7</sup>estearoil-2-lactilato comercializado con el nombre de Emplex por American Ingredients; <sup>8</sup>ésteres de monoglicéridos de ácido diacetiltartárico comercializados con el nombre de Panodan por Danisco; <sup>9</sup>Max Soft 90 de American Ingredients; <sup>10</sup>la composición de aditivo de calcio descrita en el Ejemplo 2; <sup>11</sup>de Fleischmann; <sup>12</sup>gluten de trigo vital de Manildra

5 El pan blanco enriquecido con calcio preparado en este Ejemplo se fabricó con harina patente que tenía un contenido proteico del 11 % en peso. Las fuentes de cada ingrediente indicado en la Tabla II son las mismas en todos los Ejemplos indicados a continuación. El pan resultante contenía 330 mg de calcio elemental para cada tamaño de porción de 60 g. El pan tenía una textura, estructura de miga, sabor y “sensación en la boca” sustancialmente idénticos al pan blanco.

**Ejemplo 4**

10 Este Ejemplo proporciona otro pan blanco enriquecido con calcio fabricado usando el aditivo de calcio del Ejemplo 2. El pan se fabricó con la técnica de esponja y masa usando los ingredientes indicados en la Tabla III. En este Ejemplo, el aditivo de calcio se añadió a la esponja.

TABLA III

Ingrediente	Espanja <sup>1</sup>	Masa	Total	% en Peso de Harina	% en Peso
Harina	700,00	300,00	1000,00	100,00	53,46 %
Agua	437,00	117,00	554,00	55,40	29,62 %
HFCS		182,00	182,00	18,20	9,73 %
Levadura	14,00	6,00	20,00	2,00	1,07 %
Aceite Vegetal	12,54	37,00	49,54	4,95	2,65 %
Sal	2,50	17,50	20,00	2,00	1,07 %
SSL	3,00	0,00	3,00	0,30	0,16 %
Datem		1,00	1,00	0,10	0,05 %
Emulsionante		5,00	5,00	0,50	0,27 %
Aditivo de Calcio <sup>2</sup>	31,00	0,00	31,00	3,10	1,66 %
Propionato Cálcico		1,10	1,10	0,11	0,06 %
Gluten		4,00	4,00	0,40	0,21 %

<sup>1</sup>Todos los pesos se proporcionan en gramos.

<sup>2</sup>La composición de aditivo de calcio descrita en el Ejemplo 2.

15 El pan blanco enriquecido con calcio preparado en este Ejemplo se fabricó con harina patente que tenía un contenido proteico del 11 % en peso. El pan resultante contenía 330 mg de calcio elemental para cada tamaño de porción de 60 g. El pan tenía una textura, estructura de miga, sabor y “sensación en la boca” sustancialmente

idénticos al pan blanco.

### Ejemplo 5

5 Este Ejemplo proporciona un pan blanco enriquecido con calcio fabricado usando el aditivo de calcio del Ejemplo 2. El pan se fabricó con la técnica de masa recta usando los ingredientes indicados en la Tabla IV. En este Ejemplo, todos los ingredientes, incluyendo el aditivo de calcio, se combinaron para formar la masa.

TABLA IV

Ingrediente	Total	% en Peso de Harina	% en Peso
Harina	1000,00	100,00	53,46 %
Agua	554,00	55,40	29,62 %
HFCS	182,00	18,20	9,73 %
Levadura	20,00	2,00	1,07 %
Aceite Vegetal	49,54	4,95	2,65 %
Sal	20,00	2,00	1,07 %
SSL	3,00	0,30	0,16 %
Datem	1,00	0,10	0,05 %
Emulsionante	5,00	0,50	0,27 %
Aditivo de Calcio <sup>2</sup>	31,00	3,10	1,66 %
Propionato Cálcico	1,10	0,11	0,06 %
Gluten	4,00	0,40	0,21 %

<sup>1</sup>Todos los pesos se proporcionan en gramos.

<sup>2</sup>La composición de aditivo de calcio descrita en el Ejemplo 2.

10 El pan blanco enriquecido con calcio preparado en este Ejemplo se fabricó con harina patente que tenía un contenido proteico del 11 % en peso. El pan resultante contenía 330 mg de calcio elemental para cada tamaño de porción de 60 g. El pan tenía una textura, estructura de miga, sabor y "sensación en la boca" sustancialmente idénticos al pan blanco.

### Ejemplo 6

15 Este Ejemplo proporciona un pan blanco enriquecido con calcio fabricado usando el aditivo de calcio del Ejemplo 2. El pan se fabricó con la técnica de masa sin tiempo usando los ingredientes indicados en la Tabla V.

TABLA V

Ingrediente	Total	% en Peso de Harina	% en Peso
Harina	1200,00	100,00	54,23 %
Agua	613,00	51,08	27,70 %
HFCS	219,00	18,25	9,90 %
Levadura	47,00	3,92	2,12 %
Aceite Vegetal	47,00	3,92	2,12 %
Sal	22,00	1,83	0,99 %
SSL	3,50	0,29	0,16 %
Datem	1,20	0,10	0,05 %
Emulsionante	12,00	1,00	0,54 %
L-Cisteína	4,00	0,33	0,18 %
Aditivo de Calcio <sup>2</sup>	36,50	3,04	1,65 %
Propionato Cálcico	1,40	0,12	0,06 %
Gluten	6,00	0,50	0,27 %

<sup>1</sup>Todos los pesos se proporcionan en gramos.

<sup>2</sup>La composición de aditivo de calcio descrita en el Ejemplo 2.

El pan blanco enriquecido con calcio preparado en este Ejemplo se fabricó con harina patente que tenía un contenido proteico del 11 % en peso. El pan resultante contenía 330 mg de calcio elemental para cada tamaño de porción de 60 g. El pan tenía una textura, estructura de miga, sabor y “sensación en la boca” sustancialmente idénticos al pan blanco.

5 **Ejemplo 7**

Este Ejemplo proporciona otro pan blanco enriquecido con calcio fabricado usando el aditivo de calcio del Ejemplo 2. El pan se fabricó con la técnica de “esponja líquida” usando los ingredientes indicados en la Tabla VI. Esta técnica es similar a la técnica de masa esponja, sin embargo, la mayoría de la harina se añade en la fase de masa. En este Ejemplo, el aditivo de calcio se añadió en la fase de masa.

10

TABLA VI

Ingrediente	Esponja <sup>1</sup>	Masa	Total	% en Peso de Harina	% en Peso
Harina	506,00	694,00	1200,00	100,00	54,35 %
Agua	486,00	127,00	613,00	51,08	27,77 %
HFCS		219,00	219,00	18,25	9,92 %
Levadura	29,00	18,00	47,00	3,92	2,13 %
Aceite Vegetal	12,54	34,11	46,65	3,89	2,11 %
Sal	5,01	16,47	21,48	1,79	0,97 %
SSL		3,50	3,50	0,29	0,16 %
Datem		1,20	1,20	0,10	0,05 %
Emulsionante		12,00	12,00	1,00	0,54 %
Aditivo de Calcio <sup>2</sup>	0,00	36,50	36,50	3,04	1,65 %
Propionato Cálcico		1,40	1,40	0,12	0,06 %
Gluten		6,00	6,00	0,50	0,27 %

<sup>1</sup>Todos los pesos se proporcionan en gramos.

<sup>2</sup>La composición de aditivo de calcio descrita en el Ejemplo 2.

El pan blanco enriquecido con calcio preparado en este Ejemplo se fabricó con harina patente que tenía un contenido proteico del 11 % en peso. El pan resultante contenía 330 mg de calcio elemental para cada tamaño de porción de 60 g. El pan tenía una textura, estructura de miga, sabor y “sensación en la boca” sustancialmente idénticos al pan blanco.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un producto de panadería enriquecido con calcio que comprende del 0,1 % al 2,2 % en peso de calcio elemental basado en el peso de dicho producto de panadería, comprendiendo dicho producto de panadería un ácido soluble inorgánico u orgánico y carbonato cálcico que tiene un diámetro de partícula medio desde 0,05  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ , en donde el producto de panadería tiene un pH de 3,0 a 6,5 y tiene un sabor, una textura y una estructura de miga que son sustancialmente idénticos a la misma calidad de un producto de panadería de otro modo idéntico que no ha sido enriquecido con calcio; y en donde el producto de panadería comprende harina que carece sustancialmente de salvado y de harinillas de trigo.
- 10 2. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 en donde el producto de panadería tiene un pH de 3,0 a 6,0.
3. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 que tiene un pH de 4,0 a 5,8.
4. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 que tiene un pH de 5,0 a 5,4.
5. El producto de panadería enriquecido con calcio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el producto panificado se selecciona del grupo que consiste en: un pan blanco, un pan de hamburguesa y un mollete.
- 15 6. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 que comprende del 0,5 % al 1,8 % en peso de calcio.
7. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 que comprende del 0,8 % al 1,2 % en peso de calcio.
- 20 8. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 que comprende del 0,9 % al 1,2 % en peso de calcio.
9. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 que comprende del 1,0 % al 1,2 % en peso de calcio.
10. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 en el que dicho carbonato cálcico tiene un diámetro de partícula medio de 1 micra a 25 micras.
- 25 11. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 en el que dicho carbonato cálcico tiene un diámetro de partícula medio de 5 micras a 20 micras.
12. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1 en el que dicho carbonato cálcico tiene un diámetro de partícula medio de 10 micras a 15 micras.
- 30 13. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1, en el que el ácido es un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido fumárico, ácido láctico y ácido málico.
14. El producto de panadería enriquecido con calcio de la reivindicación 1, en el que el ácido es ácido cítrico.