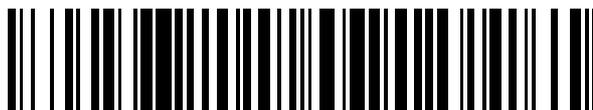


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 801**

51 Int. Cl.:

A61K 8/73 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

C08B 31/00 (2006.01)

C08B 35/00 (2006.01)

A23L 1/0522 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2002 E 02025633 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 1314743**

54 Título: **Almidón de tapioca bajo en amilosa y reticulado con adipato**

30 Prioridad:

21.11.2001 US 339615 P

22.10.2002 US 278215

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

15.01.2015

73 Titular/es:

CORN PRODUCTS DEVELOPMENT INC. (100.0%)

5 Westbrook Corporate Center

Westchester, IL 60154, US

72 Inventor/es:

JEFFCOAT, ROGER;

HANCHETT, DOUGLAS J. y

TAYAL, AKASH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 526 801 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Almidón de tapioca bajo en amilosa y reticulado con adipato

5 La presente invención se refiere al uso de un adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa en el que el almidón tiene un contenido de amilosa de menos del 10 % en peso en productos de papel, productos alimentarios, productos farmacéuticos, productos nutricionales, productos de cuidado personal, detergentes y productos espumados biodegradables, así como a composiciones que comprenden almidón de tapioca en las que al menos una porción del almidón en la composición está sustituido por dicho adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa.

15 El almidón, en general, contiene dos tipos de polímeros: amilosa que es esencialmente lineal y amilopectina que es ramificada. El almidón de tapioca, obtenido a partir de la mandioca, es conocido desde hace muchos años. El almidón de tapioca estándar tiene típicamente un contenido de amilosa de 20-23 % en peso, siendo el resto amilopectina. Se ha usado en una variedad de aplicaciones industriales, incluyendo fabricación de papel, productos alimentarios, farmacéuticos y productos de cuidado personal. Se usa a menudo en lugar de los almidones de maíz más tradicionales por una variedad de razones, incluyendo el bajo de contenido de proteína y el aroma insípido respecto al maíz.

20 Para satisfacer las necesidades crecientes de la industria alimentaria, el almidón se modifica a menudo mediante numerosas técnicas conocidas en la industria para cambiar las características de comportamiento del almidón no modificado. Aunque el almidón de tapioca nativo y sus derivados son adecuados para muchas aplicaciones, sería deseable tener un almidón de tapioca que fuera bajo en amilosa y tuviera por tanto propiedades diferentes que dieran como resultado una funcionalidad mejorada cuando se usa en aplicaciones industriales.

25 Los almidones bajos en amilosa son conocidos en la materia. El maíz bajo en amilosa, o ceroso, se ha usado durante muchos años para una variedad de aplicaciones. El almidón de arroz bajo en amilosa está aumentando su importancia, particularmente en Asia. El almidón de patata bajo en amilosa se ha dado a conocer también en el documento WO 92/11376.

30 Los almidones que se reticulan usando un reactivo químico bi- o polifuncional que es capaz de reaccionar con dos o más grupos hidroxilo diferentes en la misma o diferente molécula de almidón son también bien conocidos en la materia. Este tipo de modificación química controla el hinchamiento granular y produce un almidón que es tolerante al proceso, es decir, uno que puede tolerar condiciones de alta temperatura, alta cizalladura y/o ácidas.

35 Los adipatos de dialmidón preparados reticulando con reactivos de anhídrido adípico y acético mixto, y sus procedimientos de producción son también conocidos en la materia. El reactivo anhídrido mixto usado crea ligamientos éster orgánico que son relativamente estables en muchas condiciones de procesamiento típicas. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 2.461.139 (Caldwell, 8 de febrero de 1949).

40 Cuando se calienta una dispersión acuosa de almidón de tapioca nativo, los gránulos de almidón empiezan a hincharse, y la dispersión desarrolla una textura transitoria de tipo pomada que es importante para conferir palatabilidad y espesamiento a los sistemas. Sin embargo, durante el proceso de cocción de almidones nativos, este estado textural cambia rápidamente a un estado gomoso elástico en que se rompen los gránulos hinchados. Pequeñas variaciones en el tiempo de cocción, temperatura y concentración, así como cizalladura y pH, son suficientes para efectuar esta transformación. La reticulación actúa fortaleciendo los gránulos al reforzar los puentes de hidrógeno que son responsables de mantener los gránulos intactos y por tanto se usa para superar la sensibilidad extrema de los gránulos de almidón hinchado a las condiciones de manejo y procesamiento.

50 Sorprendentemente, se ha determinado ahora que los almidones de tapioca bajos en amilosa reticulados con adípico/acético tienen una tolerancia al proceso superior en comparación con almidones de tapioca estándares reticulados de forma similar así como almidones de maíz estándares y cerosos reticulados de forma similar.

55 La presente invención se refiere al uso de un adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa en el que el almidón tiene un contenido de amilosa de menos del 10 % en peso en productos de papel, productos alimentarios, productos farmacéuticos, productos nutricionales, productos de cuidado personal, detergentes y productos espumados biodegradables y de composiciones que contienen al menos una porción de dicho adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa.

60 La figura 1 exhibe la distribución de peso molecular relativa por GPC de almidones de tapioca estándares y bajos en amilosa.

La figura 2 exhibe la viscosidad de Brabender de adipatos de dialmidón preparados a partir de almidones de tapioca estándares y bajos en amilosa, almidón de maíz y almidón de maíz ceroso.

65 La presente invención se refiere al uso de un adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa en el que el

almidón tiene un contenido de amilosa de menos del 10 % en peso en productos de papel, productos alimentarios, productos farmacéuticos, productos nutricionales, productos de cuidado personal, detergentes y productos espumados biodegradables y de composiciones que contienen al menos una porción de dicho adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa.

5 Almidón bajo en amilosa, como se usa en la presente memoria, pretende significar un almidón o harina que tiene un contenido de amilosa sustancialmente menor que el del almidón de tapioca estándar, particularmente de menos del 10 %, más particularmente de menos del 5 %, lo más particularmente de menos del 3 % de amilosa en peso.

10 El almidón de tapioca bajo en amilosa puede obtenerse mediante el procedimiento de la solicitud de EE.UU. número 09/832.626 o deriva de plantas de mandioca bajas en amilosa que pueden encontrarse en la naturaleza, obtenerse mediante técnicas de cultivo y cultivo cruzado estándares u obtenerse mediante translocación, inversión, transformación o cualquier otro procedimiento de ingeniería genética o cromosómica, incluyendo variaciones de los mismos, mediante el que se obtengan las propiedades del almidón de esta invención. Además, el almidón extraído
15 de una planta crecida por mutaciones artificiales y variaciones de la composición genérica anterior que pueden producirse mediante procedimientos estándares conocidos de cultivo de mutación es también aplicable a la presente memoria. El almidón sustancialmente puro puede extraerse de la raíz de una planta de mandioca baja en amilosa. La extracción puede ser mediante cualquier procedimiento conocido en la materia incluyendo, pero sin limitación, pulverizar la raíz y separar el almidón de los componentes restantes mediante extracción con agua.

20 El almidón de tapioca bajo en amilosa nativo se reticula usando reactivos de anhídrido mixto adípico y acético. Dichos reactivos y la reacción de reticulación son bien conocidos en la materia para elaborar adipatos de dialmidón usando otros almidones nativos. Por ejemplo, los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa pueden prepararse haciendo reaccionar almidón en una suspensión acuosa densa con un reactivo anhídrido mixto
25 adípico/acético. El acetilo unido del almidón resultante puede ajustarse por un especialista en la materia a cualquier nivel necesario para el grado de estabilidad deseado, particularmente en el intervalo de hasta 2,5 % de acetilo unido. La cantidad de anhídrido mixto adípico/acético usada en la reacción puede ajustarse también por un especialista en la materia, proporcionando el efecto de inhibición deseado (grado de reticulación) en el almidón resultante. Típicamente, la cantidad de anhídrido mixto usado es menor del 1 %.

30 Los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa resultantes tienen propiedades y funcionalidad que son únicas y deseables en muchas aplicaciones. Los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa tienen una viscosidad máxima que es mayor que la de los almidones de tapioca, maíz o maíz ceroso estándares que se han modificado de la misma manera. En condiciones ácidas, la degradación de la viscosidad es mínima y ocurre
35 lentamente después de alcanzar la viscosidad máxima. Esto es indicativo de la tolerancia al proceso en sistemas de bajo pH tales como relleno de pastel de cereza o preparados de fruta. Sin embargo, el inicio y elevación al máximo de la viscosidad de los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa son similares a los de los adipatos de dialmidón de tapioca estándares. Adicionalmente, los adipatos de dialmidón bajos en amilosa alcanzan rápidamente la viscosidad máxima. Dichos perfiles de viscosidad son altamente deseables en muchas aplicaciones industriales.

40 Los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa actualmente dados a conocer pueden modificarse adicionalmente para potenciar sus propiedades y funcionalidad. En particular, los adipatos de almidón pueden modificarse físicamente, tal como mediante la inhibición térmica descrita en el documento WO 95/04082 (publicado el 9 de febrero de 1995) o por cizalladura.

45 Los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa pueden también pregelatinizarse. Se dan a conocer procesos ejemplares para preparar almidones pregelatinizados en los documentos US 4.280.851 (Pitchon, *et al.*), US 4.465.702 (Eastman, *et al.*), US 5.037.929 (Rajagopalan), US 5.131.953 (Kasica, *et al.*) y US 5.149.799 (Rubens). Los procedimientos convencionales para pregelatinizar almidón son bien conocidos por los especialistas en la
50 materia y se describen en artículos tales como el capítulo XXII- "Production and Use of Pregelatinized Starch", Starch: Chemistry and Technology, Vol. III - Industrial Aspects", R.L. Whistler y E.F. Paschall, Editores, Academic Press, Nueva York 1967.

55 Los adipatos de almidón de tapioca bajos en amilosa pueden purificarse mediante cualquier procedimiento conocido en la materia para retirar los aromas anómalos y colores que son nativos en el almidón o se crean durante los procesos de modificación de almidón. Se dan a conocer los procesos de purificación preferidos para tratar los presentes almidones en el documento de EE.UU. de nº de serie 07/832.838 presentado el 7 de febrero de 1992 por Kasica, *et al.* Las técnicas de lavado alcalino, para almidones pretendidos para uso en forma granular o pregelatinizada, son también útiles y se describen en la familia de patentes representada por el documento US
60 5.187.272 (Bertalan, *et al.*). La purificación puede realizarse en el almidón de tapioca nativo bajo en amilosa antes de reticular o en el adipato de dialmidón.

65 Un especialista en la materia es capaz de usar cualquier modificación individual o combinación de modificaciones conocidas en la materia para obtener las propiedades y funcionalidad deseadas del almidón. Estas modificaciones son bien conocidas en la materia y las propiedades y funcionalidad del almidón resultante variarán dependiendo, entre otros, del tipo de modificación empleado, el grado de modificación y las condiciones de reacción.

Los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa de la presente invención pueden usarse en una variedad de aplicaciones industriales, incluyendo sin limitación productos de papel, productos alimentarios, productos farmacéuticos y nutricionales, productos de cuidado personal y otros productos industriales.

5 Productos de papel pretenden incluir, sin limitación, papel, cartoncillo, cartón de revestimiento, corrugado, cartón, bolsas y sobres.

10 Productos alimentarios pretende significar cualquier producto comestible e incluye, sin limitación, cereales, panes y productos de panadería, queso y productos de imitación de queso, condimentos, golosinas, aderezos incluyendo aderezos fluidos y aderezos aplicables con cuchara, rellenos de pastel incluyendo rellenos de fruta y crema, salsas incluyendo salsas blancas y salsas basadas en leche tales como salsas de queso, salsas de carne, jarabes de imitación y ligeros, pudines, natillas, yogures, cremas agrias, pastas, bebidas incluyendo bebidas basadas en leche, almíbares, sopas y alimento para bebés.

15 Productos farmacéuticos y nutricionales pretende incluir excipientes farmacéuticos, comprimidos incluyendo comprimidos efervescentes, almidones y polvos para espolvorear y productos prebióticos.

20 Productos de cuidado personal pretende incluir, sin limitación, desodorantes y antitranspirantes, fijadores capilares incluyendo pulverizadores, geles, espumas, lociones y pomadas, jabones y limpiadores, maquillaje incluyendo sombra de ojos, polvos, bases y coloretes, champús y acondicionadores y colutorios, refrescantes bucales y pastas de dientes.

25 Otros productos industriales pretende incluir, sin limitación, detergentes y productos espumados biodegradables incluyendo relleno suelto, láminas y figuras.

30 Los adipatos de dialmidón de tapioca bajos en amilosa pueden usarse generalmente a cualquier nivel deseado, siendo la cantidad dependiente de la funcionalidad para obtener. En general, el almidón se usará en una cantidad de 1 a 95 %, particularmente de 5 a 60 %, más particularmente en una cantidad de 10 a 40 % en peso del producto.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar y explicar adicionalmente la presente invención y no deberían tomarse como limitantes en ningún aspecto. Todos los porcentajes usados son en peso/peso.

En los ejemplos siguientes, las muestras de tapioca usadas son como sigue:

35 Tapioca = almidón de tapioca estándar disponible comercialmente en la National Starch and Chemical Company (Bridgewater, NJ, EE.UU.).

40 LATS = almidones de tapioca bajos en amilosa producidos genéticamente introduciendo el gen GBSS en modo anticodificante y usando FEC a partir del cual se regeneran plantas de mandioca.

Maíz = almidón de maíz estándar disponible comercialmente en la National Starch and Chemical Company (Bridgewater, NJ, EE.UU.).

45 Ceroso = almidón de maíz ceroso disponible comercialmente en la National Starch and Chemical Company (Bridgewater, NJ, EE.UU.).

Ejemplo 1 - Contenido de amilosa

50 a. Se determinó el contenido de amilosa por titulación potenciométrica. Se calentaron aproximadamente 0,5 g de una muestra de almidón en 10 ml de cloruro de calcio concentrado (aproximadamente al 30 % en peso) a 95 °C durante 30 minutos. Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente, se diluyo con 5 ml de una solución de acetato de uranilo al 2,5 %, se mezcló bien y se centrifugó durante 5 minutos a 2000 rpm. Se filtró entonces la muestra dando una solución transparente. Se determinó la concentración de almidón polariméricamente usando una celda polarimétrica de 1 cm. Se tituló directamente entonces una alícuota de la muestra (normalmente 5 ml) con una solución de yodo 0,01 N estandarizada registrando el potencial usando un electrodo de platino con un electrodo de referencia de KCl. Se midió la cantidad de yodo necesaria para alcanzar el punto de inflexión directamente como yodo unido. Se calculó la cantidad de amilosa suponiendo que 1,0 g de amilosa se unirá a 200 mg de yodo. Se muestran los resultados de la titulación potenciométrica en la tabla I.

60 Tabla I

Almidón básico	Contenido de amilosa (%)
Tapioca	20 %
LATS	2,7 %

Como puede determinarse por la tabla I, los almidones de tapioca bajos en amilosa contienen significativamente menos amilosa que los almidones de tapioca estándares.

- 5 b. Se comprobaron los contenidos de amilosa por cromatografía de permeación en gel (GPC). Se prepararon las muestras para análisis suspendiendo de 4 a 8 mg de almidón en 4 g de dimetilsulfóxido (DMSO) que contiene nitrato de sodio 5 mM y calentando a 100 °C durante 2 horas. Se filtró la muestra si era necesario y se inyectó (300 µl) en un cromatógrafo GPC 150C (Waters Corporation, Amherst, MA). El cromatógrafo de permeación en gel utilizaba 4 columnas (columna de protección, columnas de tamaño de poro 10⁵, 10³ y 10² micrómetros (nominal), todas de Polymer Laboratories, Amherst, MA). La fase móvil era dimetilsulfóxido que contenía nitrato de sodio 5 mM. Se manejó el instrumento a una temperatura de 80 °C y se usó un caudal de 0,7 ml/minuto. Se calibraron las columnas con patrones de pululano (Showa Denko K.K., Japón) en el intervalo de peso molecular de 5.800 a 850.000. La figura 1 muestra la distribución de peso molecular relativa por GPC de los almidones de tapioca estándar y bajo en amilosa. Como puede determinarse a partir de la figura, el almidón de tapioca bajo en amilosa tiene significativamente más amilopectina como se observa por el pico a un log (peso molecular) relativo de aproximadamente 6,83. Adicionalmente, este es el único pico principal. En contraposición, el almidón estándar muestra un pico de amilosa adicional a un log (peso molecular) relativo de aproximadamente 6.

20 Ejemplo 2 - Preparación de adipatos de dialmidón

- 20 a. Se suspendieron 100 g de almidón de tapioca bajo en amilosa en 150 g de agua y se llevaron a una temperatura de 27 °C. Se ajustó entonces el pH de la suspensión densa a 8,0 usando una solución de NaOH al 3 %. Se mezcló el reactivo en un matraz separado usando anhídrido acético al 3,9 % (p/p) y anhídrido mixto adípico:acético 1:9 al 0,9 % (p/p) basando en el peso del almidón. Se añadió entonces esta mezcla a la suspensión densa de almidón a una velocidad controlada manteniéndose constante el pH a pH 8,0 hasta que se completó la reacción. Se ajustó entonces el pH a 6,0 usando solución diluida de HCl y se lavó y secó el almidón.
- 25 b. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2a usando almidón de tapioca.
- 30 c. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2a usando almidón de maíz.
- d. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2a usando almidón de maíz ceroso.

35 Ejemplo 3 - Viscosidad

- 35 Se midió la viscosidad de los almidones del ejemplo 2 usando un Visco/amylo/graph, modelo VA-1A (C.W. Brabender Instrument Co., Hackensack, NJ, USA07606). Se preparó una suspensión densa de almidón al 5 % en peso seco y se controló a pH 3 usando una solución tampón de ácido cítrico/citrato trisódico. Se calentó un peso de carga total de 460 g de 50 a 92 °C a una velocidad de 1,5 °C por minuto. Se mantuvo entonces la suspensión densa a 92 °C durante 30 minutos. Se midió la viscosidad en caliente calentando la pasta en el Visco/amylo/graph. Se muestran los resultados en la figura 2.
- 40

- 45 Como puede observarse en la figura 2, el adipato de dialmidón de tapioca bajo en amilosa tiene una viscosidad máxima que es mayor que la de los almidones de tapioca, maíz o maíz ceroso estándares que se han modificado de la misma manera. En condiciones ácidas, la degradación de la viscosidad es mínima y ocurre lentamente después de alcanzar la viscosidad máxima. Esto es indicativo de la tolerancia al proceso en sistemas a bajo pH. El inicio y elevación hasta el máximo de la viscosidad del adipato de dialmidón de tapioca bajo en amilosa son similares a los del adipato de dialmidón de tapioca estándar, pero los adipatos de dialmidón bajos en amilosa alcanzan rápidamente la viscosidad máxima.
- 50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa en el que el almidón tiene un contenido de amilosa de menos del 10 % en peso en productos de papel, productos alimentarios, productos farmacéuticos, productos nutricionales, productos de cuidado personal, detergentes y productos espumados biodegradables.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el almidón tiene un contenido de amilosa de menos del 5 % en peso.
- 10 3. Uso según la reivindicación 1, en el que el almidón tiene un contenido de amilosa de menos del 3 % en peso.
4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el producto comprende el adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa en una cantidad de 1 a 95 % en peso.
- 15 5. Una composición que comprende almidón de tapioca, en la que al menos una porción del almidón de la composición está sustituido por un adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa, en la que el almidón tiene un contenido de amilosa de menos del 10 %.
- 20 6. Una composición según la reivindicación 5, que comprende el adipato de dialmidón de tapioca acetilado bajo en amilosa de la reivindicación 1, en la que la composición se selecciona del grupo que consiste en productos de papel, productos alimentarios, productos farmacéuticos, productos nutricionales, productos de cuidado personal, detergentes y productos espumados biodegradables.

FIGURA 1

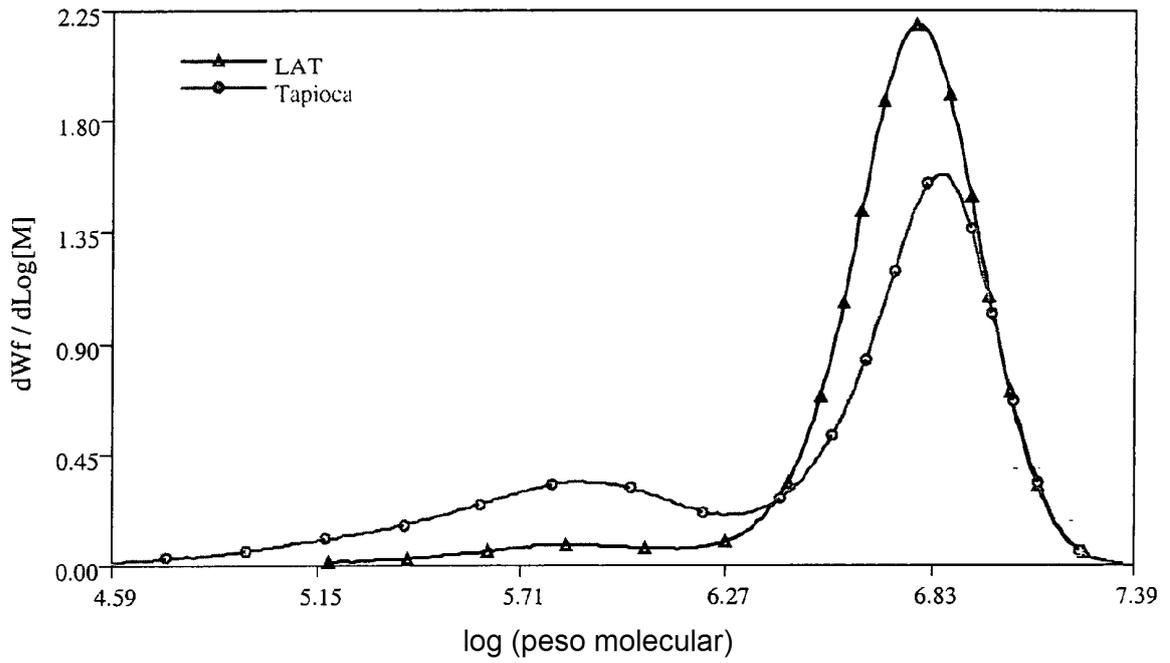


FIGURA 2

