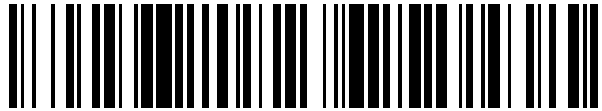


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 754**

51 Int. Cl.:

**A23L 1/236** (2006.01)

**C07H 15/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2008** **E 08167680 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015** **EP 2055197**

54 Título: **Método para la cristalización evaporativa de maltitol**

30 Prioridad:

**30.10.2007 FR 0758704**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.09.2015**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)**  
**62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**BARATA, MANUEL;**  
**DUFLOT, PIERRICK;**  
**GHARSALLAOUI, ADEM y**  
**MATHLOUTHI, MOHAMED**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 544 754 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 la cristalización evaporativa de maltitol

La invención se refiere a un procedimiento de cristalización del maltitol caracterizado por que la cristalización se lleva a cabo por evaporación al vacío en un tiempo muy corto.

5 La invención se refiere muy particularmente a un procedimiento que consiste en evaporar una solución de maltitol muy rica en maltitol, inicialmente subsaturada, de manera de llevarla a la sobresaturación en la zona metaestable del maltitol a la temperatura medida en vacío parcial.

La siembra se realiza entonces con cristales de siembra de maltitol cuyo tamaño y dispersión en la solución sobresaturada se controlan.

10 La invención consiste a continuación en mantener constante el estado de sobresaturación en maltitol durante todo el período de crecimiento de los cristales mediante el control de las condiciones de temperatura, de la agitación por bombeo de los vahos en el transcurso de la evaporación y de la alimentación de jarabe de maltitol a cristalizar.

La invención permite por tanto obtener en menos de 2 horas cristales de maltitol cuya distribución granulométrica está perfectamente controlada.

15 El maltitol (1,4-O- $\alpha$ -D-glucopiranosil-D-glucitol) es un poliol obtenido por hidrogenación de la maltosa.

La ausencia de extremo reductor en la molécula del maltitol le confiere una estabilidad elevada tanto en el plano térmico como en el plano químico.

Menos calórico que la sacarosa, posee propiedades organolépticas semejantes a las de ese azúcar. Al no ser cariogénico se utiliza en un gran número de aplicaciones tanto alimentarias como farmacéuticas.

20 La única forma cristalina conocida hasta ahora para el maltitol es la forma anhidra, descrita en la patente US 4.408.041.

No fue en efecto hasta 1983, fecha de la publicación de esa patente, que la sociedad HAYASHIBARA describía por primera vez la producción de cristales de maltitol.

25 Anteriormente, ese poliol había sido considerado siempre como un producto no cristizable. Ese postulado erróneo encuentra en realidad su origen en el hecho de que la cristalización del maltitol a partir de una solución sobresaturada no es tan fácil de controlar como en el caso de otros polioles como por ejemplo el manitol o el eritritol. Por otra parte, las soluciones de maltitol contenían gran cantidad de impurezas constituidas por polioles de grado y polimerización superior o igual a 3.

30 Ciertas características propias del maltitol, como en particular su solubilidad, son asimismo el comienzo de las dificultades constatadas.

En el sentido de la invención, se entiende por «solubilidad del maltitol» la concentración de maltitol de una solución saturada que está en equilibrio con el maltitol en estado sólido.

35 La «sobresaturación en maltitol» de una solución de maltitol, a una determinada temperatura, se define en el sentido de la invención como el cociente entre la masa de maltitol y la masa de agua de la solución, llevado al cociente entre la masa de maltitol y la masa de agua de la solución saturada en estado puro.

La curva de solubilidad del maltitol así como la curva de límite del grado de sobresaturación (indicada como  $\sigma$ ) en función de la temperatura traducen clásicamente el comportamiento del maltitol en solución y dividen el dominio de las concentraciones en función de la temperatura en tres zonas:

- 1) por debajo de la saturación ( $\sigma < 1$ ) donde la concentración no es posible,
- 40 2) entre  $\sigma = 1$  y  $\sigma = 1,08$ , zona metaestable donde se pueden producir la nucleación y el crecimiento, y
- 3) por encima de  $\sigma = 1,08$ , zona lábil donde la nucleación espontánea, el crecimiento y la amorfización pueden tener lugar de manera no controlada.

45 La zona metaestable de un determinado compuesto se caracteriza clásicamente por el nacimiento espontáneo de gérmenes cristalinos que pueden crecer o desaparecer, donde los gérmenes que allí se forman son no uniformes y de geometrías irregulares.

Para el maltitol, el límite de sobresaturación de la zona metaestable es  $\sigma = 1,08$  (SCHOUTEN et al. 1999, Carbohydrate Research, 322, 298-302). Este valor es relativamente débil con relación al de los otros azúcares, y

torna el control de la cristalización particularmente delicado.

La solubilidad acuosa del maltitol es de importancia fundamental para determinar la sobresaturación que representa la fuerza motriz que rige el crecimiento del cristal.

5 Entre todos los factores susceptibles de influir en la solubilidad acuosa del maltitol, la temperatura se considera el factor que presenta el efecto más notable (OHNO et HIRAO, 1982, Carbohydrate Research, 108, 163-171).

En efecto, la solubilidad del maltitol crece significativamente con la temperatura. A título indicativo, su solubilidad pasa de 132,5 g por 100 ml de agua a 8,5 °C, a 567,3 g por 100 ml de agua a 90 °C (*artículo de A. GHARSALLAOUI et al. en prensa en Food Biophysics*).

10 La puesta en práctica de esas reglas básicas en los procedimientos de cristalización del maltitol descritos en el estado anterior de la técnica no ha dado lugar hasta el presente más que a éxitos moderados.

En efecto, la cristalización es una operación unitaria compleja que hace intervenir numerosos factores no siempre conocidos y controlados.

15 Igualmente hay que señalar que la forma final de un cristal depende en gran medida de las condiciones de cristalización. Las impurezas pueden asimismo modificar la forma (o hábito) del cristal, como las formas prismáticas y bipiramidales del cristal de maltitol en presencia de diferentes concentraciones de maltotriitol, descritas por la sociedad solicitante en su patente EP 905.138.

Las impurezas tienen también muchas otras incidencias sobre la cristalización, incluso impedir la completamente.

20 Por otra parte, si la cristalización no es controlada, se puede incluso obtener un producto amorfo cuya estructura puede evolucionar hacia un estado más estable. Esta «transición vítrea» depende de la estructura y de las condiciones ambientales de temperatura y humedad.

En general, la cristalización se considera como un proceso físico que pone en práctica sistemáticamente dos mecanismos básicos: la nucleación y el crecimiento de los cristales.

25 Los dos fenómenos se producen en la solución sobresaturada, y con respecto al modo de obtención de la solución sobresaturada, se distinguen diferentes modos de cristalización: los procedimientos térmicos en los cuales se realiza la sobresaturación por enfriamiento, evaporación o combinación de ambos, y los procedimientos con agregado de un cosolvente o de un aditivo que modifique las propiedades del sistema.

Cuando la solubilidad del compuesto a cristalizar aumenta rápidamente con la temperatura, el enfriamiento puede constituir el procedimiento adecuado para la cristalización, y es a menudo en efecto el procedimiento más utilizado.

30 La solución se enfría hasta un cierto nivel de sobresaturación. La creación de interfases (o gérmenes cristalinos) se puede obtener por un enfriamiento brusco o lento, o en la mayoría de los casos, por una siembra.

La elección depende de hecho de la naturaleza del soluto y de los cristales deseados.

35 El agrandamiento de los cristales se produce generalmente por disminución gradual de la temperatura. En este tipo de procedimiento, el perfil de temperatura es por tanto el factor primordial de control. La diferencia de temperatura entre la masa en vías de cristalización y el líquido de enfriamiento no debe ser muy elevada, a riesgo de ver formarse sobre la superficie metálica del intercambiador térmico que sirve para el enfriamiento un depósito sólido denominado «costra» o «blindaje», que crea una resistencia complementaria a la transferencia.

A nivel industrial, la cristalización por enfriamiento del maltitol no está por otra parte limitada por la velocidad de crecimiento de los cristales, sino por la capacidad de enfriamiento de la solución puesta a cristalizar.

40 En el caso del maltitol, la fase de cristalización por enfriamiento es a menudo precedida por una concentración por evaporación, que permite la obtención y luego el mantenimiento de la sobresaturación

Parece así que un rendimiento aceptable no puede ser obtenido en una sola etapa so pena de obtener un producto de pureza reducida.

En el caso del maltitol, se opera generalmente en varias etapas, el agua madre proveniente de la primera cristalización, después de la separación de los cristales, sirve para alimentar una nueva cristalización.

45 Una alternativa a esta etapa de cristalización por agotamiento puede ser el tratamiento del agua madre por cromatografía, generalmente en lecho móvil simulado.

También se puede hacer proceder combinando una etapa de evaporación y una etapa de enfriamiento introduciendo

la solución caliente en una cámara a presión reducida.

Eso produce la vaporización espontánea («flash»), permitiendo la reducción de presión progresiva mantener la sobresaturación. A partir de un cierto valor de sobresaturación, se procede al enfriamiento.

5 Los primeros polvos semicristalinos de maltitol comercializados se prepararon por una técnica denominada de «amasado», que consiste en formar una masa con una solución deshidratada de maltitol con una riqueza que podría llegar al menos a 90% por adición de cristales de siembra de azúcares o de polioles. Un procedimiento de ese tipo se describe por ejemplo en las patentes JP 57-47680 y JP 58-158145.

10 También se ha propuesto en la patente US 4.408.401, preparar mezclas pulverulentas cristalinas, denominadas «azúcar total», por atomización de soluciones precristalizadas o masas cocidas. Éstas se obtienen por enfriamiento muy lento de una solución acuosa sobresaturada en maltitol, que contiene por otra parte grandes cantidades de polioles como sorbitol, maltotriitol, maltotetraitol y otros polioles de grado de polimerización superior.

Ese enfriamiento muy lento, y ese agregado de cristales de siembra de maltitol son en efecto, en ese procedimiento, necesarios para la aparición y el crecimiento de los cristales de maltitol.

15 Sin embargo, ese «azúcar total» está lejos de ser suficientemente cristalina, porque necesita de todas maneras ser secada previamente, durante más o menos 40 minutos, pero también ser madurada durante 10 horas.

De todas maneras, su estabilidad frente al vapor de agua es mediocre, y a menudo hay que lamentar que se forma una masa durante el almacenamiento.

20 La sociedad solicitante, a través de sus patentes EP 185.595 y EP 189.704 ha contribuido a aportar una primera solución a esas dificultades al proponer la preparación de polvos cristalinos de maltitol muy ricos, mediante la puesta en práctica de procedimientos basados en el empleo de técnicas de fraccionamiento por cromatografía continua.

Esos procedimientos permiten obtener a un costo competitivo polvos con una pureza superior al 99%, mediante la cristalización en solución acuosa del maltitol presente en la fracción cromatográfica particularmente rica en ese poliol.

25 Las técnicas denominadas «amasado» por una parte y de cristalización en solución acuosa por otra parte, han sido consideradas durante largo tiempo como los únicos procedimientos empleados industrialmente para producir maltitol cristalizado.

No obstante, a nivel industrial, la etapa más difícil de dominar sigue siendo el control del tamaño y de la forma de los cristales.

30 La cristalización del maltitol genera en efecto polvos por atrición en los cristalizadores de gran capacidad, por enfriamiento o en el transcurso del secado.

35 La presencia de cristales finos, la falta de homogeneidad de la granulometría y de la aptitud natural para la higroscopicidad del maltitol han llevado a los especialistas en el campo de la cristalización de los polioles a buscar un método de cristalización capaz de asegurar una estabilidad prolongada frente al vapor de agua y la temperatura en las condiciones habitualmente practicadas en el almacenamiento, el transporte y el acondicionamiento del maltitol cristalizado en polvo.

Junto con las técnicas conocidas como «amasado» y de cristalización por enfriamiento en solución acuosa, se han trabajado entonces los procedimientos de cristalización por evaporación.

Pero la mayor parte de esos trabajos dirigidos a cristalizar el maltitol han utilizado procedimientos clásicos demasiado largos, que mezclan la evaporación y el enfriamiento.

40 En efecto, a menudo se trató de asegurar la maduración de los cristales en un amasado, retomado para ser secado y triturado sin tener en cuenta las consecuencias mecánicas como la ruptura de los cristales, la formación de polvos y el aumento de la higroscopicidad. Se pueden citar por ejemplo:

- 45 • la solicitud de patente US 2006/0078662 que enseña la fabricación de maltitol sin siembra. La solución se concentra previamente por evaporación hasta una humedad residual de 4,5 a 6%, después se enfría a una temperatura de 10 a 20 °C. La solución concentrada y enfriada alimenta por último una extrusora.

El producto obtenido después de la trituración presenta una granulometría demasiado dispersa entre 50 y 500 µm, con una humedad residual de 0,2 a 0,8%, característica de un producto inestable, y un punto de fusión comprendido entre 144 y 148 °C, característico de un producto de escasa pureza (el punto de fusión del maltitol puro está comprendido entre 146 y 147 °C).

- 5
- la solicitud de patente internacional WO 2005/014608 describe la preparación de un jarabe rico en maltosa (de 70 a 80% en base seca) enriquecido por separación cromatográfica (contenido de maltosa superior a 92% en base seca), después hidrogenado catalíticamente antes de la concentración, seguido de solidificación o cristalización y secado. El cristal de maltitol presenta una materia seca de 98,5% para una riqueza en maltitol superior o igual a 97%.
- Pero cuando la cristalización se utiliza para purificar la solución de maltitol a la salida de la cromatografía, es sobre todo a través de múltiples etapas largas, pesadas y fastidiosas.
- 10
- La patente EP 139573 consiste en una evaporación «flash» de superficie y un reciclaje continuo de la solución de maltitol que se vuelve a calentar en el exterior del evaporador en un intercambiador térmico utilizando las calorías del vapor comprimido.
- Se retira una parte de la solución con los cristales para separar dichos cristales de las aguas madres que enseguida se reciclan. Se recogen los cristales en parte por decantación en una pierna del cristizador.
- 15
- Sin embargo, este método implica múltiples operaciones unitarias (evaporación instantánea, compresión de vapor, intercambio de calor, decantación) que no lo hacen particularmente atractivo ni industrialmente rentable.
- La solicitud de patente internacional WO 02/04473 cubre finalmente la preparación de cristales de maltitol por un procedimiento de cristalización evaporativa conducido en condiciones de laboratorio, calcado de los procedimientos de cristalización puestos en práctica clásicamente en refinería azucarera.
- 20
- Este método consiste sobre todo en una cristalización evaporativa llevada adelante con impurezas agregadas a un jarabe de maltosa hidrogenado que contiene un extenso espectro de oligómeros residuales.
- Esta solicitud de patente WO 02/4473 describe la obtención de maltitol cristalizado con un rendimiento de 50 a 80% de maltitol y de 60 a 70% de materia seca. Esos rendimientos se obtienen luego de la cristalización evaporativa, por la diferencia de materias secas entre las aguas madres y los cristales.
- 25
- Tales concentraciones de materias secas no pueden ser transportadas en condiciones industriales, teniendo en cuenta las dificultades que ocasionarían en las etapas de bombeo y de centrifugación.
- Por otra parte, la cristalización por evaporación no se utiliza sola; es necesario combinarla con una etapa de enfriamiento.
- De hecho, sólo el cebador de la cristalización se prepara por evaporación, la cristalización propiamente dicha se realiza clásicamente por enfriamiento en 30 horas.
- 30
- Se constata sobre todo que las sobresaturaciones practicadas son demasiado elevadas para poder controlar eficazmente el tamaño o la forma de los cristales obtenidos.
- Se debe recordar que el límite de la zona metaestable del maltitol es  $\sigma = 1,08$ , y que las sobresaturaciones mencionadas en esa solicitud de patente WO 02/4473 se sitúan en la zona lábil, que por definición es incontrolable.
- 35
- Por último, los rendimientos mal definidos se refieren más a la masa de crema de maltitol retenida en la centrífuga que a un verdadero rendimiento en cristales.
- De todo lo anterior, resulta que existe una necesidad no satisfecha de disponer de un procedimiento de cristalización del maltitol que permita controlar el tamaño de los cristales de maltitol y su forma, sin que sea necesario poner en práctica etapas largas, pesadas, difíciles y complejas.
- 40
- La sociedad solicitante ha tenido el mérito de conciliar todos esos objetivos que hasta el momento se consideraban difícilmente conciliables al proponer un procedimiento de cristalización evaporativa del maltitol notablemente rápido, que se basa en el control de la calidad de los cristales de siembra y de las condiciones de solubilidad del maltitol y de la sobresaturación de la solución de maltitol durante todo el crecimiento de los cristales.
- La presente invención se refiere así a un procedimiento de preparación de cristales de maltitol por cristalización evaporativa, caracterizado por el hecho que consiste en:
- 45
- a) preparar una solución de maltitol de al menos 85% de riqueza en maltitol en base seca, preferentemente comprendida entre 89% y 99% de riqueza en maltitol en base seca, todavía más preferentemente comprendida entre 93% y 95% de riqueza en maltitol en base seca,
  - b) concentrar al vacío dicha solución de maltitol en el cristizador evaporativo de manera de obtener un jarabe

de maltitol cuyo grado de sobresaturación en maltitol se sitúe en la zona metaestable del maltitol,

c) sembrar la solución sobresaturada en maltitol con cristales de siembra de maltitol en forma dispersa,

5 d) llevar a cabo la cristalización manteniendo constante el grado de sobresaturación en maltitol en la zona metaestable del maltitol mediante el control de las condiciones de temperatura, de la agitación fuerte por bombeo de los vahos de evaporación y de la alimentación de jarabe de maltitol a cristalizar,

e) recuperar los cristales así obtenidos. El procedimiento de cristalización por evaporación según la invención consiste en evaporar la solución de maltitol hasta la sobresaturación, luego en sembrar y mantener un grado de sobresaturación constante a fin de realizar un agrandamiento de los cristales de siembra.

10 La primera etapa consiste en la preparación de una solución de maltitol de al menos 85% de riqueza en maltitol en base seca, preferentemente comprendida entre 89% y 99% de riqueza en maltitol en base seca, todavía más preferentemente comprendida entre 93% y 95% de riqueza en maltitol en base seca.

La noción de riqueza debe ser entendida en la presente invención como correspondiente al porcentaje de maltitol expresado en peso seco/seco con relación al conjunto de carbohidratos presentes en la composición cristalina de maltitol.

15 Esos carbohidratos pueden ser polioles tales como en particular el sorbitol, los polioles de grado de polimerización (o DP) de 3 y los polioles de DP 4. Habitualmente, esta riqueza se mide por cromatografía líquida de alto rendimiento.

La preparación de la solución de maltitol se efectúa por cualquier método conocido por los expertos.

20 Por ejemplo, se pueden seguir las enseñanzas de la patente EP 905.138 de la cual la sociedad solicitante es titular, controlando las etapas de los procedimientos descritos de manera que el jarabe de maltitol contenga al menos 85% de riqueza en maltitol en base seca, de preferencia contenga entre 89% y 99% de riqueza en maltitol en base seca, todavía más preferentemente contenga entre 93% y 95% de riqueza en maltitol en base seca y un contenido de maltotriitol inferior o igual a 1% en base seca, de preferencia inferior o igual a 0,5% en base seca.

25 La segunda etapa del procedimiento según la invención consiste en concentrar al vacío la solución de maltitol así preparada de manera de obtener un jarabe de maltitol cuyo grado de sobresaturación en maltitol se sitúe en la zona metaestable del mismo.

La concentración de la solución de maltitol se realiza por evaporación del agua de dicha solución, evaporación asegurada por aporte de vapor saturado a través de un intercambiador térmico colocado ya sea dentro del cristizador evaporativo o en un bucle de recirculación.

30 Para crear una sobresaturación de la solución de maltitol así obtenida, es necesario actuar sobre la solución de manera que la concentración de maltitol sobrepase su solubilidad y conduzca así a un jarabe inicial que presente una sobresaturación comprendida entre 1,04 y 1,08, situada en la zona metaestable del maltitol.

La sociedad solicitante ha determinado que esos valores de sobresaturación se obtuvieron, para una solución de maltitol de riqueza comprendida entre 93 y 95%, a una temperatura de cocción comprendida entre 75 y 85 °C y en un vacío parcial comprendido entre 20 y 30 kPa.

35 Como se ejemplificará a continuación, si la consigna está regulada a 22 kPa, eso corresponde a una temperatura de cocción de 76 °C

La cantidad de agua a evaporar se determina por cálculo, a partir de la concentración inicial de maltitol.

40 La tercera etapa del procedimiento según la invención consiste, después de haber alcanzado un valor de sobresaturación comprendido entre 1,04 y 1,08, por ejemplo un valor de 1,05 o de 1,07, en sembrar la solución sobresaturada en maltitol con cristales de siembra de maltitol en forma dispersa.

Esta siembra se realiza con cristales de maltitol de tamaño medio, medido por granulometría láser, comprendido entre 10 y 50 µm, de preferencia comprendido entre 20 y 30 µm, más preferentemente del orden de 25 µm.

45 Esos tamaños se determinan con un granulómetro de difracción LÁSER tipo LS 230 de la empresa BECKMAN-COULTER, equipado con un módulo de dispersión de polvo (vía seca), siguiendo el manual técnico y las especificaciones del fabricante.

El intervalo de medida del granulómetro de difracción LÁSER tipo LS 230 es de 0,04 µm a 2000 µm.

Las condiciones operativas de velocidad del tornillo bajo la tolva y de intensidad de vibración de la canaleta de dispersión se determinan de manera que la concentración óptica esté comprendida entre 4% y 12%, idealmente de

8%.

Los resultados se calculan en % en volumen, y se expresan en  $\mu\text{m}$ .

5 Los cristales de maltitol utilizados como cristales de siembra se dispersan en una solución de maltitol saturada, o en polietilenglicol, principalmente PEG 300, solvente alimentario que tiene una viscosidad relativamente alta que permite la dispersión y la separación de los cristales generalmente aglomerados a causa de su pequeño tamaño.

La dispersión de los cristales de siembra, gracias al vacío parcial y a la temperatura elevada, permite minimizar la aglomeración y la formación de maclas.

10 La cantidad de cristales de siembra introducida se calcula en función del tamaño teórico de los cristales a obtener según la fórmula (f) siguiente (según ROGE et MATHLOUTHI, en AVH Association, 12º Simposio - Reims, marzo de 2005):

$$\frac{m_c}{m_s} = \left( \frac{L_c}{L_s} \right)^3$$

donde:

nucleación espontánea), la fase de crecimiento de los cristales y se realiza en vacío parcial mantenido constante.

15 La evaporación se realiza de manera tal de obtener en el cristalizador evaporativo una agitación fuerte y bien controlada de la solución sobresaturada de maltitol.

El agua que se evapora de dicha solución va a crear en efecto un fenómeno de bombeo que agita fuertemente la solución.

20 Ese fenómeno permite agitar la solución con una amplitud mucho más grande que la que sería generada por una agitación mecánica.

El agua evaporada es entonces eliminada del cristalizador evaporativo o condensada en el interior del cristalizador evaporativo.

La materia seca de la solución a la entrada del cristalizador evaporativo se ajusta asimismo de manera de obtener la cantidad de vapor saturado necesaria y suficiente para el bombeo.

25 Por otra parte, se debe destacar que la agitación fuerte inducida por ese control de la evaporación permite una homogeneidad de las transferencias de calor y de materia que terminan en, como vamos a demostrar, un crecimiento de los cristales controlado y una reducción de la nucleación espontánea, generatriz de granos finos que son la causa de los problemas de formación de masa generalmente constatados en el estado de la técnica.

30 La sociedad solicitante recomienda por otra parte realizar esta cuarta etapa del procedimiento según la invención por pasos sucesivos, estando cada paso constituido ya sea:

- por una fase de concentración por evaporación externa, seguida de,
- una fase de reposo denominada de condensación (evaporación interna), a concentración global constante, como se ejemplificará a continuación.

35 Las fases de concentración por evaporación de la masa cocida se denominan «subida de cocción». Permiten compensar la baja de la sobresaturación del agua madre de maltitol inducida por el crecimiento de los cristales.

La cristalización evaporativa se lleva a cabo durante un tiempo total de al menos 2 horas, de preferencia comprendido entre 30 y 90 minutos, todavía más preferentemente comprendido entre 40 y 70 minutos.

40 Al leer y entender de la sociedad solicitante, jamás se ha descrito en el estado de la técnica un procedimiento de cristalización del maltitol tan rápido. El tiempo de cristalización es así de 10 a 40 veces más corto que el tiempo necesario para la cristalización por enfriamiento.

En cuanto a la temperatura de cocción se mantiene constante entre 70 y 85 °C, de preferencia entre 72 y 80 °C.

La quinta y última etapa del procedimiento según la invención consiste en recuperar el maltitol cristalizado.

El lavado de los cristales se realiza por cualquier método conocido por los expertos.

Los cristales obtenidos se analizan en cuanto a la forma, el tamaño y la distribución granulométrica.

El hábito cristalino se determina a la vez por microscopías óptica y electrónica.

5 Para la microscopía óptica, los cristales se depositan en una copela de vidrio y se examinan bajo un binocular NIKON provisto de un objetivo que tiene un aumento máximo de 250. Una cámara se une a un sistema de obtención de imágenes en un ordenador.

Las imágenes que adquieren con 256 niveles de gris, y tienen una resolución de 752 x 548 píxeles. La iluminación de la muestra es asegurada por fibras ópticas que proporcionan una luz fría favorable para el mantenimiento de la muestra en su estado inicial.

10 Para la microscopía electrónica, las observaciones se realizan con ayuda de un microscopio electrónico de barrido FEI tipo QUANTA 200 FEG.

Los cristales se observan bajo una tensión de 2 a 5 kV. Las fotografías se captan en el microscopio con un aumento de 50 a 350 veces y después se agrandan en el momento de la impresión.

15 Los cristales obtenidos por cristalización de una solución de maltitol que contienen menos de 1% de maltotriitol presentan una forma bipiramidal, como la sociedad solicitante lo enseña en su patente EP 905.138.

El tamaño de los cristales determinado por granulometría láser, está comprendido entre 50 y 550  $\mu\text{m}$ , preferentemente está comprendido entre 150 y 400  $\mu\text{m}$ , más preferentemente está comprendido entre 150 y 350  $\mu\text{m}$ .

20 La sociedad solicitante ha constatado que, de manera destacable, la distribución granulométrica de los cristales de maltitol obtenidos es del tipo Gaussiana, con un coeficiente de variación que no supera el 60%, de preferencia que no supera un valor comprendido entre 45 y 55%.

25 Se debe notar asimismo que el procedimiento de cristalización evaporativa según la invención, aplicado a soluciones de maltitol de 93%, que presentan del orden de 0,5% de maltotriitol, conduce rápidamente a cristales de formas bipiramidales una distribución granulométrica muy estrecha permite obtener un polvo de maltitol fluido, con excelente vaciabilidad, y que no plantea ningún problema de formación de masa en condiciones de conservación que varían dentro de grandes intervalos de temperatura (de 15 a 30 °C) y de humedad relativa (45 a 75%).

El rendimiento de la cristalización es finalmente relativamente elevado, comprendido entre 55 y 65%, expresado en peso seco de los cristales recuperados en la masa cocida sobre el peso seco de dicha masa cocida.

La invención se comprenderá mejor al leer el ejemplo siguiente que se desea ilustrativo y no limitativo.

### Ejemplo

30 La cristalización consiste en evaporar una solución de maltitol hasta una concentración de maltitol situada dentro de los límites de la zona metaestable, después en sembrar y mantener una sobresaturación dentro de dichos límites a fin de realizar un agrandamiento de los cristales de siembra.

35 La cristalización se lleva a cabo en un cristizador evaporativo industrial provisto de un agitador colocado en una cavidad central, constituida por un recipiente de 6 m<sup>3</sup> de volumen. Un intercambiador de calor tubular, de forma cilíndrica, es alimentado por vapor de agua saturado. El vapor es producido gracias a una caldera, a la presión de 1 bar (100 kPa). La temperatura de cocción es controlada continuamente.

El vacío parcial se obtiene con ayuda de una bomba de anillo líquido provista de un manóstatos de membrana. La consigna se mantiene a 22 kPa lo que corresponde una temperatura del vaho comprendida entre 72 y 74 °C y una temperatura de cocción de 76 °C.

40 La subida de cocción se efectúa por evaporación hacia el exterior de los vahos, hasta lograr la materia seca de sobresaturación.

Entonces se alternan las fases de evaporación del agua con las fases de condensación interna del agua a fin de controlar la sobresaturación y sobre todo la fuerte agitación por bombeo de los vahos durante la cristalización.

Se introduce un complemento de vapor saturado vivo si es necesario para mantener la agitación de la masa cocida.

45 La temperatura al final de la cocción es de 80 °C. La granulación se asegura por introducción en la cocción de cristales de maltitol calibrados (del orden de 25  $\mu\text{m}$ ) y dispersados en PEG 300 en cantidad suficiente para impedir la decantación de los cristales de siembra.



## ES 2 544 754 T3

La cristalización se efectúa en vacío parcial (22 kPa) y se descompone de la manera siguiente:

- concentración de la solución por evaporación para obtener una sobresaturación igual a 1,07. La cantidad de agua a evaporar se determina por cálculo, a partir de la concentración inicial.
- 5 - cuando se alcanza la sobresaturación deseada, siembra por introducción de una cantidad de cristales de siembra calibrados, cantidad calculada según la fórmula (f) mencionada antes.

El período que sigue a esa granulación está compuesto por varias fases de evaporación entrecortadas por períodos de reposo, como se indica en las tablas siguientes.

- 10 La cristalización por pasos dura 54 minutos, y la temperatura está comprendida entre 76 y 80 °C. A continuación se efectúa la recuperación de los cristales. Dos lavados consecutivos con agua permiten recuperar un polvo de cristales secos y fluidos después de la centrifugación y el secado de los cristales.

Tabla I: composición de la solución de maltitol que se va a cristalizar en condiciones de cristalización.

Masa de la solución de maltitol	2000 kg
Concentración del jarabe de maltitol	58%
Riqueza en maltitol	93% en base seca
Contenido de maltotriitol	0,5% en base seca
Duración de la etapa inicial de concentración	18 min
Materia seca a la temp. de siembra	80%
Masa de los cristales de siembra	500 g en PEG 300
Temp. de siembra	76 °C
Tamaño medio de los cristales de siembra	25 µm
Sobresaturación de siembra	1,07
Presión	22 kPa
Cantidad de pasos de evaporación	3
Cantidad de pasos de condensación interna	3
Duración total de los pasos	54 min
Masa de agua evaporada	700 kg
Masa de agua condensada	875 kg
Cantidad de bombeo por vapor	~10 000 m <sup>3</sup> /h
Cantidad de bombeo de la agitación mecánica	~2000 m <sup>3</sup> /h
Temp. de detención de la cristalización	80 °C

Tabla II: detalle de los pasos de evaporación

Pasos sucesivos de	Ensayo N° 1
Evaporación/condensación	10 min
Condensación	5 min
Evaporación/condensación	8 min
Condensación	10 min
Evaporación/condensación	6 min
Condensación	15 min

Los pasos de condensación permiten vencer el enlentecimiento de la velocidad de cristalización que acompaña habitualmente a la disminución de la riqueza en maltitol de la solución en el momento de la cristalización.

5 Tabla III: caracterización de los cristales obtenidos

	Ensayo N° 1
Masa de los cristales obtenidos en el cristizador evaporativo	600 kg
Rendimiento	51,7% de MS
Tamaño medio	300 µm
Distribución granulométrica (coeficiente de variación)	52%
Forma de los cristales	Bipiramidales

La evaporación al vacío por el procedimiento según la invención permite reducir considerablemente el tiempo de cristalización con relación al procedimiento clásico por enfriamiento, y obtener cristales bipiramidales de tamaño homogéneo y de distribución granulométrica estrecha.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de cristales de maltitol por cristalización evaporativa, caracterizado por consistir en
- 5 a) preparar una solución de maltitol de al menos 85% de riqueza en maltitol en base seca, preferentemente comprendida entre 89% y 99% de riqueza en maltitol en base seca, todavía más preferentemente comprendida entre 93% y 95% de riqueza en maltitol en base seca,
- b) concentrar en vacío parcial comprendido entre 20 y 30 kPa dicha solución de maltitol, de riqueza comprendida entre 93 y 95%, a una temperatura de cocción comprendida entre 75 y 85%, en el cristalizador evaporativo de manera de obtener un jarabe de maltitol cuyo grado de sobresaturación en maltitol se sitúe en la zona metaestable del maltitol,
- 10 c) sembrar la solución sobresaturada en maltitol con cristales de siembra de maltitol en forma dispersa,
- d) llevar a cabo la cristalización durante un tiempo total de menos de 2 horas, manteniendo constante el grado de sobresaturación en maltitol en la zona metaestable del mismo mediante el control de la temperatura entre 70 y 85 °C, la agitación fuerte por bombeo de los vahos de evaporación, por pasos sucesivos constituidos por una fase de concentración por evaporación externa, luego una fase de reposo denominada de condensación (evaporación interna), a concentración global constante, y alimentación del jarabe de maltitol a cristalizar,
- 15 e) recuperar los cristales así obtenidos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la siembra se realiza con cristales de tamaño comprendido entre 10 y 50 µm, de preferencia comprendido entre 20 y 30 µm, más preferentemente del orden de 25 µm.
- 20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que los cristales de siembra de maltitol se dispersan en un solvente alimentario de viscosidad relativamente elevada elegido del grupo constituido por jarabe de maltitol saturado y polietilenglicol, principalmente PEG 300, de manera de impedir la formación de agregados o maclas.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la cristalización evaporativa se lleva a cabo por pasos de evaporación/condensación y de condensación durante un tiempo comprendido entre 30 y 90 minutos, de preferencia comprendido entre 40 y 70 minutos.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los cristales de maltitol obtenidos presentan una granulometría comprendida entre 50 y 550 µm, de preferencia comprendida entre 150 y 400 µm, más preferentemente comprendida entre 150 y 350 µm.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la distribución granulométrica de los cristales de maltitol obtenidos es del tipo Gaussiana, con un coeficiente de variación que no supera el 60%, de preferencia que no supera un valor comprendido entre 45 y 55%.