

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 033**

51 Int. Cl.:

A23G 3/20 (2006.01)

A23G 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2009 PCT/US2009/048796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2010 WO2010002723**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2009 E 09774174 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2306844**

54 Título: **Método de preparación de caramelo estable en medio ácido**

30 Prioridad:

03.07.2008 US 77951 P

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

04.07.2017

73 Titular/es:

**D.D. WILLIAMSON&CO., INC. (100.0%)
1901 Payne Street
Louisville, KY 40206, US**

72 Inventor/es:

**KREDER, GREGORY y
PARKER, OWEN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 557 033 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 de preparación de caramelo estable en medio ácido.

5 Antecedentes de la invención

El caramelo es uno de los componentes de color primario añadido a productos alimenticios. Debido a la amplia variedad de productos alimenticios, se requiere una amplia variedad de diferentes caramelos. Existen cuatro clasificaciones generales de caramelo. El color caramelo I, también conocido como caramelo simple o natural, se forma sin compuestos de amonio o de sulfito. El color caramelo II, también denominado como caramelo de sulfito cáustico, se forma con compuestos de sulfito y sin compuestos de amonio. El color caramelo III, también denominado como caramelo de amonio o de cerveza, como también caramelo de panadería o de confitería, se forma con compuestos de amonio y sin compuestos de sulfito: y finalmente color caramelo IV, también conocido como caramelo de sulfito y amonio, o caramelo de refrescos, o caramelo resistente a ácidos, usa tanto amonio como sulfito en la producción del caramelo. Debido a la estabilidad, el color caramelo I no debe usarse, por ejemplo, en un refresco y asimismo el color caramelo IV no se usaría en cerveza.

En cualquier color caramelo que use amonio como reactivo, existe un problema con la producción de 4-metilimidazol, también denominado como 4-Mel. Generalmente se prefiere formar un producto de caramelo que tenga tan poco 4-Mel como sea posible. El color caramelo I y II no requieren etapas especiales para eliminar 4-Mel ya que no se emplea amonio. Debido a que el método que se usa para formar el color caramelo III es diferente al método que se usa para preparar el color caramelo IV, no pueden aplicarse métodos para evitar la formación de 4-Mel en el color caramelo III a caramelos de clase IV.

Los documentos US 3385733 A, US 2767108 A, US 3214294 A, EP 0212049 A2, US 4614662 A, US 2582261 A, US 4416700A y US 2582261 A divulgan todos métodos de formación de caramelo.

Sumario de la invención

La invención proporciona un método de formación de caramelo de bisulfito de amonio que comprende mezclar un hidrato de carbono con un catalizador para formar una mezcla, posteriormente calentar dicha mezcla en un recipiente de reacción hasta una temperatura de al menos 120 °C (250 ° Fahrenheit), y mantener la temperatura de dicha mezcla para completar la formación del caramelo, donde el catalizador es bisulfito de amonio, caracterizado por que la mezcla se forma para que tenga un pH inicial inferior a 5; por que la mezcla se calienta en un recipiente de reacción cerrado, y por que el caramelo que se forma es un caramelo de clase IV que tiene una intensidad de color de al menos 0,200 y un contenido en 4-metilimidazol ("4-Mel") inferior a 25 ppm.

La presente invención se presupone en la realización de que el contenido de 4-Mel en el caramelo de clase IV puede reducirse mediante establecimiento del pH inicial de la solución reactiva en menos de 5 y, preferentemente, 4,5 o menos. La mezcla reactiva de hidrato de carbono, bisulfito de amonio, ácido y agua se calienta entonces en un recipiente cerrado hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para iniciar la reacción del caramelo. La velocidad de la reacción se controla entonces añadiendo posteriormente base de manera controlada para mantener un pH bajo deseado, pero no tan bajo como para permitir que se escape la reacción de caramelización.

Los objetos y las ventajas de la presente invención se apreciarán adicionalmente en vista de la siguiente descripción detallada y los dibujos en los que:

Descripción detallada

El caramelo de clase IV se forma mediante reacción de un hidrato de carbono con bisulfito de amonio y agua en un pH inicial inferior a 5 y, preferentemente, inferior a 4,5. Puede usarse una amplia variedad de diferentes fuentes de hidrato de carbono para poner en práctica la presente invención. Éstas pueden incluir sacarosa y glucosa. El uso de glucosa tiene la ventaja de reducir la cantidad de amonio requerida en la reacción que disminuye de ese modo la cantidad de 4-Mel producido finalmente. Generalmente, la fuente de hidrato de carbono tendrá un alto equivalente de dextrosa, generalmente de 70-85, y una graduación Baumé de aproximadamente 70-80. Una fuente típica de hidrato de carbono es glucosa derivada de maíz o trigo, que generalmente tiene un DE de 80. El catalizador empleado en la presente invención es bisulfito de amonio. Generalmente, el bisulfito de amonio se obtiene en una solución acuosa que contiene el 60-70 % de bisulfito de amonio. Las soluciones de bisulfito de amonio tienen diversas proporciones de amonio con respecto a sulfito. Generalmente, una proporción molar de 1 amonio con respecto a 3 sulfitos proporciona una solución estable. Generalmente cualquier exceso de sulfito está presente como ácido sulfuroso. La solución de bisulfito de amonio tiene normalmente un pH que oscila desde 5,3 hasta 5,9, generalmente de aproximadamente 5,5.

La mezcla reactiva inicial incluirá también un ácido en una cantidad eficaz para establecer el intervalo de pH deseado, tal como se discute a continuación. Generalmente se prefiere un ácido inorgánico y, en particular, uno que no aportará un regusto al caramelo formado. Los ácidos adecuados son ácido sulfúrico, ácido sulfuroso,

metabisulfito de sodio y ácidos de base fosforosa, en particular ácido fosforoso y ácido fosfórico. El ácido fosfórico es un componente de grado alimenticio generalmente aceptado que no proporciona un regusto.

5 Para iniciar la reacción, la fuente de hidrato de carbono se mezcla con agua. El agua simplemente garantiza que el producto final tenga un peso específico deseado. Como alternativa, puede añadirse agua al final de la reacción. La solución de hidrato de carbono estará generalmente en aproximadamente 65,56 °C (150 °F) para evitar la cristalización de los azúcares.

10 Se añade ácido en una cantidad suficiente para establecer el pH deseado de la mezcla de hidrato de carbono y catalizador antes de calentar la mezcla por encima de aproximadamente 65,56 °C (150 °F), en otras palabras, antes de la reacción de caramelización. El pH deseado debe ser inferior a 5, más particularmente inferior a 4,5, siendo particularmente adecuado un intervalo de 2-4 para su uso en la presente invención.

15 El bisulfito de amonio se añade al hidrato de carbono. La cantidad de bisulfito de amonio añadida en una base sólida oscila desde el 4 % hasta el 32 %, en particular del 17-32 % para un color de intensidad doble. La cantidad de bisulfito de amonio sólido por sólido de hidrato de carbono se ajusta para efectuar la formación de color. Las concentraciones más altas del catalizador conducen a un color caramelo más intenso.

20 Todos estos componentes se mezclan juntos en un recipiente de reacción de acero inoxidable. El recipiente de reacción incluye un agitador interno y serpentines de vapor. Después de que los componentes anteriores se hayan combinado en el recipiente de reacción, la mezcla se calienta hasta 82,22 °C (180 °F) y se cierra herméticamente el recipiente de reacción. La mezcla se calienta adicionalmente hasta aproximadamente 121,11 °C (250 °F) en presión autógena.

25 Esto iniciará la reacción de caramelización, que a su vez provocará que el pH disminuya. Si la reacción continúa de una manera no controlada incluso a 121,11 °C (250 °F), existe una fuerte posibilidad de que la reacción se vuelva, de hecho, incontrolada y se forme una masa sólida de caramelo insoluble. Sin embargo, la reacción debe continuarse durante suficiente tiempo para obtener un color caramelo con un color suficientemente intenso.

30 Por consiguiente, una vez que la temperatura alcanza 121,11 °C (250 °F), se añade base bajo presión para controlar la velocidad de reacción. Generalmente, la base se inyecta en el recipiente de reacción en una cantidad eficaz para controlar la velocidad de la formación de color. Las bases adecuadas incluyen hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio y mezclas de los mismos. Éstas se añaden en solución (KOH 40-50 %, NaOH 32-50 %, NH₄OH 20-33 %) durante de 30 a 45 minutos. La temperatura de reacción se mantiene a 121,11 - 137,78 °C (250-280 °F) hasta que se desarrolle el color deseado. La temperatura de reacción debe mantenerse en 137,78 °C (280 °F) o menos para evitar una velocidad de formación de color excesiva.

40 Tan pronto como el color deseado se forme (generalmente 90 minutos después de cerrar herméticamente el recipiente), se interrumpe la reacción, se enfría rápidamente y los componentes se transfieren a un tanque frío abierto donde puede añadirse agua si es necesario. El pH se ajusta entonces hasta 2,4 - 3,4 con base.

45 El color caramelo puede ser de una amplia variedad de diferentes intensidades, dependiendo de la temperatura en la duración de cocción y la concentración del catalizador. Por ejemplo, un color caramelo que tiene una intensidad de 0,100, también denominado como un caramelo de intensidad simple, puede formarse usando tiempos de cocción más cortos. Los caramelos de intensidad doble que tienen intensidad de color de 0,205 a 0,250 con bajo contenido en 4-Mel pueden conseguirse también fácilmente.

50 El método anterior reduce la formación de 4-Mel, manteniendo el contenido en 4-Mel inferior a 20 ppm, y generalmente inferior a 15 ppm, e incluso 5 ppm o menos. Particularmente con un caramelo de intensidad simple, el contenido en 4-Mel será inferior a 5. La estabilidad en almacenamiento es también un problema con el color caramelo. Tal como se describe a continuación, el color caramelo formado tiene una estabilidad en almacenamiento excelente.

55 La presente invención se apreciará adicionalmente en vista de los siguientes ejemplos detallados.

Ejemplo 1

60 En una primera realización de la presente invención, el contenido en amonio del bisulfito de amonio se reduce y la concentración de SO₂ aumenta. Normalmente, en la producción de caramelo de clase IV, el contenido en SO₂ de la solución de bisulfito de amonio es inferior al 46 %, y el contenido en amonio es superior al 14 %, proporcionando un pH de 5,5 o mayor. De acuerdo con este ejemplo, el contenido en amonio de la solución de bisulfito de amonio se redujo hasta aproximadamente el 13,2 % con un contenido en dióxido de azufre de aproximadamente el 47,5 % siendo el resto agua. Se combinaron cuarenta libras de jarabe de maíz con 5,20 kg (11,47 lbs) del bisulfito de amonio y 4,08 kg (9 lbs) de agua. Esto se calentó durante tres horas y 15 minutos desde una temperatura inicial de 65 60 °C (140 grados Fahrenheit) en presión atmosférica hasta 121,11 °C (280 grados) en 413,7 kPa (60 psi). La mezcla reactiva se enfrió rápidamente. El peso específico inicial era 1,352 y el pH inicial era 4,65. El peso específico

final es 1,272 y el caramelo formado tenía las siguientes características:

Tabla 1

Color	
@610	0,230
@560	0,374
@510	0,604
pH	3,20
Viscosidad (30C)	58 cPs (este ensayo es para determinar la vida útil del propio producto)
Turbidez y gel	aprobado
	165 minutos+ (este ensayo es para determinar la estabilidad en ácido fosfórico.)
4-Mel	16 ppm
SO2	768 ppm
Resinificación	20 horas (esto es un ensayo de la vida útil.)

- 5 Esta primera reacción se repitió alcanzando la presión máxima 386,1 kPa (56 psi), que proporciona un contenido en caramelo con características similares a las mostradas en el primer ciclo, pero con un contenido en 4-Mel de 7 ppm.

Ejemplo 2

- 10 En una segunda realización se forma el caramelo de clase IV mediante reacción de una mezcla de bisulfito de amonio, 4,26 kg (9,4 lbs) y metabisulfito de sodio 1,59 kg (3,5 lbs), (que es aproximadamente el 80 % del bisulfito de amonio, y el 20 % del metabisulfito de sodio basándose en el porcentaje de dióxido de azufre), 18,14 kg (40 lbs) de jarabe de maíz y 4,08 kg (9 lbs) de agua, alcanzado una temperatura máxima de 141,67 °C (287 grados F) y una presión máxima de 4,27,47 kPa (62 psi). El peso específico inicial era 1,369 y el pH inicial era 4,33. El caramelo
15 formado tenía un contenido en 4-MEI de 15 ppm. La concentración de SO₂ del producto final era 1064 ppm tal como se compara con 768 y 765 respectivamente en los dos primeros ejemplos. La resinificación del caramelo producido aumentó hasta 48 horas.

Ejemplo 3

- 20 Se mezclaron 22,68 kg (cincuenta libras) de glucosa derivada de maíz DE-80 con 5,90 kg (13 lbs) de agua y 6,80 kg (15 lbs) de bisulfito de amonio (solución al 70 %), y 0,86 kg (1,9 lbs) de ácido fosfórico (85 %) a 65,56 °C (150 °F) en un dispositivo de cocción. El peso específico inicial era 1,34 y el pH inicial era 3,79. El dispositivo de cocción se calentaba usando vapor y la válvula se cerró tras alcanzar 82,22 °C (180 °F). Los tiempos de cocción están
25 indicados en la tabla 2 a continuación. A 121,11 °C (250 °F) se añadieron 0,30 kg (0,65 lbs) de hidróxido de amonio (29,4 %) durante un periodo de 30 min. La reacción continuó a 137,78 °C (280 °F) durante un tiempo total de aproximadamente 2 horas. Tras enfriar rápidamente, el índice de color era 0,239 y el peso específico de 1,263 y el pH 1,50. El caramelo formado se combinó con 0,84 kg (1,85 lbs) de hidróxido de sodio (50 % de solución) y 0,45 kg (1 lb) de agua.

30

Tabla 2

Tiempo	Temp (°F)	Presión	Color (Cl)
9:10	150	0	
9:44	250	88	inyección iniciada
10:13	274	60	inyección completada 0,65 lbs (29,4 % de NH ₄ O
10:23	280	60	separación con vapor
10:30	280	60	
10:50	280	60	
11:05	280	60	
11:13	enfriamiento rápido	185	1,85 lbs de cáustico con 1,0 lbs de agua añadida

Tabla 2 (unidades SI)

Tiempo	Temp (°C)	Presión (kPa)	Color (Cl)
9:10	65,56	0	
9:44	121,11	607	inyección iniciada
10:13	134,44	414	inyección completada 0,30 kg (29,4 % de NH ₄ OH

ES 2 557 033 T3

Tiempo	Temp (°C)	Presión (kPa)	Color (CI)
10:23	137,78	414	separación con vapor
10:30	137,78	414	
10:50	137,78	414	
11:05	137,78	414	
11:13	enfriamiento rápido	1276	0,84 kg de cáustico con 0,45 kg agua añadida

El producto final tenía un índice de color de 0,228, peso específico de 1,2618, pH de 3,24, viscosidad de 30 cPs, un ensayo de mercaptano negativo, resinificación de 21 horas y contenido en 4-Mel de 10 ppm.

5 Ejemplo 4

Se combinaron 22,68 kg (cincuenta libras) de glucosa de maíz DE-80 con 4,54 kg (10 lbs) de agua, 7,08 kg (15,6 lbs) de bisulfito de amonio (solución al 70 %) y, posteriormente, 0,68 kg (1,5 lbs) de ácido fosfórico al 85 %. Esto se combinó en un dispositivo de cocción a 65,56 °C (150 °F). El peso específico inicial era 1,363 y el pH inicial era 4,11. Esto se calentó tal como se muestra en la siguiente tabla. A 82,22 °C (180 °F) se cerró la válvula. A 121,11 °C (250 °F) se inició la adición de hidróxido de amonio, 0,29 kg (0,63 libras) combinado con 0,23 kg (0,5 lb) de agua y se completó durante un periodo de 30 min, tal como se muestra en la tabla. La reacción se continuó, tal como se muestra, y se enfrió rápidamente.

15

Tabla 3

Tiempo	Temp (°C)	Presión kPa	Material
7:52	150	0	
7:58	180		válvula cerrada
8:20	250	34	inyección iniciada
9:10	280	60	inyección completada
9:15	280	60	
9:25	280	60	
9:35	280	60	
9:41	280	60	
9:41	enfriamiento rápido		2,5 lbs de KOH; 4 1/2 lbs de agua

Tabla 3 (unidades SI)

Tiempo	Temp (°F)	Presión	Material
7:52	65,56	0	
7:58	82,22		válvula cerrada
8:20	121,1	234	inyección iniciada
9:10	137,78	414	inyección completada
9:15	137,78	414	
9:25	137,78	414	
9:35	137,78	414	
9:41	137,78	414	
9:41	enfriamiento rápido		1,13 kg de KOH; 2,04 kg de agua

El producto final tenía un índice de color de 0,254, peso específico de 1,272, y un pH de 1,48. Esto se combinó con 1,13 kg (2,5 lbs) de hidróxido de potasio (45 %) y 2,04 kg (4,5 lbs) de agua para conseguir un peso específico de 1,272; un índice de color de 0,243, un pH de 2,72; una resinificación de 21 horas; un contenido en 4-Mel de 16 ppm.

Estos ejemplos demuestran que la presente invención permite conseguir contenidos en 4-Mel inferiores a 20, mientras se consigue un índice de color en exceso de 0,200, preparando de ese modo caramelo de intensidad doble.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de formación de caramelo de bisulfito de amonio que comprende mezclar un hidrato de carbono con un catalizador para formar una mezcla, posteriormente calentar dicha mezcla en un recipiente de reacción hasta una temperatura de al menos 120 °C (250 °Fahrenheit), y mantener la temperatura de dicha mezcla para completar la formación del caramelo, donde el catalizador es bisulfito de amonio, **caracterizado por que** la mezcla se forma para que tenga un pH inicial inferior a 5; **por que** la mezcla se calienta en un recipiente de reacción cerrado y **por que** el caramelo que se forma es un caramelo de clase IV que tiene una intensidad de color de al menos 0,200 y un contenido en 4-metilimidazol (“4-Mel”) inferior a 25 ppm.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho pH inicial se establece en menos de 4,5.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde dicho pH inicial se establece añadiendo un ácido a dicha mezcla.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde se añade base a dicha mezcla durante el calentamiento para ralentizar la formación de color y evitar la formación de caramelo insoluble.
- 20 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho hidrato de carbono es glucosa.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, donde dicha glucosa se selecciona del grupo que consiste en jarabe de maíz y jarabe de trigo y mezclas de los mismos.
- 25 7. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho ácido se añade a dicho hidrato de carbono antes de la adición de dicho bisulfito de amonio.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho caramelo tiene un contenido en 4-Mel inferior a 15 ppm.
- 30 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho pH inicial se establece en de 2-4.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, metabisulfito de sodio y mezclas de los mismos.