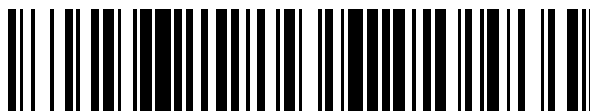


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 675**

51 Int. Cl.:

C08B 30/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2014 PCT/NL2014/050191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14158022**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2014 E 14716650 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2978775**

54 Título: **Almidón modificado térmicamente**

30 Prioridad:

27.03.2013 EP 13161413

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

26.03.2020

73 Titular/es:

**STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (100.0%)
Droevendaalsesteeg 4
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**ESSERS, MAURICE KAREL HUBERTINA;
NAGTEGAAL, RICARDO MARINUS ALBERTUS;
HÜBNER, FLORIAN y
VALLONS, KATLEEN JOZEFIEN RAFAELA**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

Observaciones:

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

ES 2 750 675 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 modificado térmicamente

5 **Campo de la invención**

[0001] La invención se refiere a la producción de almidón modificado térmicamente, que es un almidón con un comportamiento de viscosidad estable como resultado de un tratamiento térmico. Tales almidones térmicamente modificados encuentran uso en aplicaciones alimenticias.

10

Antecedentes

[0002] El almidón se usa ampliamente en la industria alimentaria, no solo por su contenido energético (carbohidratos), sino también como agente espesante o estabilizante. Sin embargo, los almidones nativos requieren tratamiento previo para tener el espesamiento requerido y las propiedades similares *in situ*. Los almidones modificados por reticulación química, como la reticulación de fosfato, tienen las propiedades *in situ* requeridas, como resistencia al cizallamiento, al ácido y al calor. Sin embargo, los consumidores demandan cada vez más el uso de ingredientes libres de productos químicos en los alimentos, a pesar de que algunas modificaciones químicas se consideran seguras.

15

20

[0003] La patente US 6.221.420 (EP0721471) describe un almidón inhibido térmicamente, es decir, un almidón modificado hidrotérmicamente al que se inhibe su regreso a su estado nativo. El producto se obtiene deshidratando el almidón a un nivel de agua inferior al 1%, seguido de un tratamiento térmico del almidón seco a aproximadamente 140 °C en un lecho fluidizado. Las patentes US 5.641.349 y US 6.010.574 lo divulgan de manera similar. El alcohol puede usarse para ayudar al secado, pero de lo contrario no juega ningún papel activo en el proceso de inhibición.

25

[0004] La patente EP 1799719 describe un proceso para producir almidón resistente acidificando almidón a una humedad del 3% a un pH 2,3, en presencia de aproximadamente un 4% de etanol, seguido de un calentamiento a 140 °C. Se ha documentado que este tratamiento produce un 57% de almidón resistente. Niveles inferiores y superiores de etanol dan como resultado rendimientos más bajos de almidón resistente.

30

[0005] De esta manera, existe la necesidad de proporcionar almidones modificados hidrotérmicamente con una viscoestabilidad mejorada y de procesos para producirlos de una manera más económica, especialmente en lo que respecta a los requisitos del equipo.

35

Descripción de la invención

[0006] Según la invención, se descubrió que un proceso para producir almidón inhibido térmicamente calentando un almidón alcalinizado entre 140 y 190 °C en presencia de agua da como resultado un producto viscoestable adecuado, por ejemplo, como espesante o estabilizador. El almidón se alcaliniza al añadir una solución de un álcali en un disolvente orgánico miscible en agua, como etanol, preferiblemente etanol acuoso. El proceso puede realizarse en equipos tradicionales, sin necesidad de lechos fluidizados o similares. Con el proceso de la invención, el experto en la materia ya no se limita a la compleja tecnología de lecho fluidizado necesaria para comercializar los procesos convencionales como se explica en los antecedentes de la invención. Además, el proceso según la invención es más rápido y menos propenso a presentar problemas mayores. Asimismo, el uso de aditivos, tales como tensioactivos, durante el tratamiento térmico no es necesario y preferiblemente se evita. El proceso permite períodos de calentamiento más cortos y da como resultado una menor coloración de los productos que la encontrada en un proceso sin adición de álcali en presencia del solvente miscible en agua. El proceso permite períodos de calentamiento más cortos y da como resultado una menor coloración de los productos que la encontrada en un proceso sin adición de álcali en presencia del solvente miscible en agua. Todas estas ventajas se han dilucidado en la prueba experimental más adelante, incluidos ejemplos comparativos que muestran los beneficios del proceso de la invención sobre los procesos convencionales de lecho fluidizado sin tratamiento con disolvente alcalino.

40

45

50

55

[0007] Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso para producir almidón inhibido térmicamente que comprende las fases de:

- (i) proporcionar almidón con un contenido de agua inferior al 10% en peso de almidón seco;
- (ii) añadir una solución alcalina de un disolvente orgánico miscible en agua, con un punto de ebullición del disolvente orgánico inferior al punto de ebullición del agua; con la cantidad de solvente orgánico miscible en agua entre 1% en peso y 150% en peso, sobre el peso del almidón seco, con la cantidad de álcali entre 0,0005-0,5 meq por g de almidón seco y con la cantidad resultante de agua por debajo del 12% en peso de almidón seco;
- (iii) calentar el almidón entre 140 y 190 °C en presencia de agua;
- (iv) enfriar y opcionalmente procesar adicionalmente el almidón.

60

65

- 5 [0008] El almidón que se utilizará en el proceso de la invención puede ser cualquier tipo común de almidón, que incluye almidón de maíz, patata, tapioca, arroz, trigo, etc. El almidón puede contener al menos, por ejemplo, 70% (p/p) de amilopectina. El almidón puede pregelatinizarse, pero se prefiere que sea nativo, es decir, que no esté pregelatinizado. El almidón puede ser derivado, por ejemplo, acilado (acetilado u otro), hidroxilalquilado (hidroxipropilado u otro), alquilado (metilado u otro), octenil-succinilado, ligeramente oxidado (para producir grupos aldehído y/o carboxilo), o una combinación de estas derivaciones. Sin embargo, los almidones no derivados se prefieren como almidones inhibidos térmicamente.
- 10 [0009] El contenido de agua inicial del almidón en la fase (i) del proceso de la invención es típicamente inferior al 10% en peso, preferiblemente inferior al 6% en peso, más preferiblemente inferior al 4% en peso, de la manera más preferible inferior al 2% en peso, en base al peso de almidón seco.
- 15 [0010] Una característica importante del proceso de la invención es el uso de un disolvente miscible en agua. Los disolventes miscibles en agua adecuados incluyen alcoholes inferiores, donde "inferior" significa que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Metanol, etanol, metoxietanol, propanol, isopropanol y butanoles isoméricos son ejemplos adecuados. Preferiblemente, el disolvente orgánico miscible en agua tiene un punto de ebullición que no excede el punto de ebullición del agua. Para fines alimenticios, el solvente es preferiblemente de grado alimenticio. Los más preferidos son los alcoholes C₁-C₄, preferiblemente los alcoholes C₁-C₃, especialmente etanol e isopropanol, más particularmente etanol. El disolvente puede recuperarse ventajosamente durante el proceso. De hecho, se permitirá preferiblemente que el disolvente se evapore antes o durante las fases iniciales de la inhibición (iii).
- 20 [0011] La cantidad de disolvente orgánico miscible en agua que se utilizará en la fase (ii) se encuentra normalmente entre 1 y 150% en peso, basado en el peso del almidón seco. Cantidades más altas no afectan negativamente al resultado final, pero no proporcionan ventajas adicionales para compensar la mayor cantidad de productos químicos utilizados. La cantidad de disolvente orgánico es preferiblemente de al menos 3% en peso, más preferiblemente entre 5 y 120% en peso. Los rangos especialmente preferidos se sitúan entre 10 y 75% en peso, y los más preferidos entre 15 y 50% en peso, en base al peso de almidón seco.
- 25 [0012] Preferiblemente, la solución alcalina que se usará en la fase (ii) contiene cualquier hidróxido o alcóxido o compuesto de alcalinidad comparable que sea soluble o al menos fácilmente dispersable en el disolvente miscible en agua, en particular en etanol, o en una forma acuosa de este. Se prefieren los hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinos y alcalinotérreos (por ejemplo, etanolatos), tales como hidróxido o alcóxido de Li, Na, K, Rb, Cs, Mg o Ca. Son más preferidos el hidróxido de sodio o de potasio. La cantidad de álcali disuelto en el disolvente miscible en agua se encuentra preferiblemente entre 0,001 y 0,5 meq por g de almidón seco, que corresponde a 0,001-0,5 mmol por g de almidón seco en el caso de hidróxidos o alcóxidos de metales alcalinos. Las cantidades más preferidas de álcali son 0,01-0,1 meq por g de almidón seco.
- 30 [0013] La solución alcalina también puede contener agua, si se desea, para aumentar la solubilidad del álcali en el disolvente miscible en agua. Se prefiere que la solución contenga menos del 60% en peso de agua (= menos del 54% en volumen de agua), más preferiblemente menos del 40% en peso (menos del 35% en volumen) de agua. Lo más preferible es que la solución alcalina contenga entre 1 y 30% en peso (1,2-25% en volumen) de agua, en particular entre 3 y 15% en peso (2,5-12% en volumen) de agua. La cantidad de agua que se genera formalmente por reacción de álcali (iones de hidróxido) con el alcohol (para formar alcóxidos) no se cuenta dentro de la cantidad de agua de la solución de alcohol. La solución alcalina se puede preparar al disolver álcali sólido en el disolvente orgánico (acuoso o anhidro), pero es más conveniente prepararla añadiendo una solución alcalina acuosa concentrada (por ejemplo, 1 M de NaOH) en el disolvente orgánico. Una forma particularmente ventajosa de agregar la solución alcalina es pulverizar la solución sobre el almidón, lo que permite una distribución efectiva mediante la utilización de volúmenes relativamente bajos de la solución.
- 35 [0014] En la práctica, el almidón, cuando se trata con la solución alcalina, siempre contendrá al menos pequeñas cantidades de agua, que se consideran pertinentes para el proceso de inhibición. Se prefiere que el almidón, al final de la fase (ii), es decir, al entrar en el proceso de inhibición (fase (iii)), contenga al menos 0,1% en peso de agua. La cantidad de agua se puede ajustar según el contenido de álcali y la temperatura. La cantidad total de agua en el almidón pretratado, antes del tratamiento térmico, debe estar por debajo del 12% en peso de almidón seco, o más bien menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 8% en peso, más preferiblemente menos del 4% en peso, de la manera más preferible entre 0,2 y 2% en peso.
- 40 [0015] Después del pretratamiento, se permite que el almidón reaccione con agua en condiciones alcalinas a alta temperatura durante un tiempo suficiente para iniciar el proceso de inhibición (reticulación), evitando la despolimerización. Sin desear limitarse a una teoría específica, los inventores creen que el inicio de la reticulación da como resultado la producción de restos ácidos, lo que provoca una disminución del pH. Esta disminución del pH debería ocurrir preferiblemente en condiciones alcalinas para prevenir o reducir los procesos de degradación catalizados por ácido. Esta disminución del pH debería ocurrir preferiblemente cuando los inventores creen que se proporcionan condiciones óptimas al usar una nueva combinación de la cantidad de álcali, agua y el uso del disolvente. Asimismo, los inventores creen que el agua juega un papel en el mecanismo
- 45
50
55
60
65

de inhibición y que la combinación del disolvente y el álcali da como resultado condiciones óptimas para la reacción de inhibición.

5 [0016] El tratamiento térmico se realiza a una temperatura entre 140 y 190 °C. Preferiblemente, la temperatura mínima es de al menos 150 °C. Preferiblemente, la máxima no es superior a 180 °C, más preferiblemente es 170 °C o inferior. La temperatura óptima se puede elegir junto con el tiempo de reacción, como se describe a continuación.

10 [0017] La duración del tratamiento térmico depende de las condiciones y el equipo del tratamiento. El tratamiento térmico total de la fase (iii) puede variar de un minuto a varias horas, por ejemplo de 15 minutos a 6 horas, preferiblemente de 30 minutos a 3 horas. Por ejemplo, a una temperatura de 140 °C, el tiempo mínimo para la fase (iii), es decir, hasta que haya tenido lugar una disminución suficiente del pH, será de 30 minutos, preferiblemente de al menos 45 minutos a, por ejemplo, 4 horas, mientras que a 160° puede ser de 15 minutos, más preferiblemente de al menos 30 minutos a, por ejemplo, 2,5 horas. Los tiempos de proceso más cortos son una ventaja particular de la presente invención. Las fases (ii) y (iv) se pueden realizar a diferentes temperaturas o en otras condiciones diferentes, como la presión.

20 [0018] El tratamiento térmico en la fase (iii) se continúa hasta que se ha logrado la viscoestabilidad, en particular en combinación con una alta viscosidad durante el período de mantenimiento y una alta viscosidad final. La viscosidad indica el grado requerido de inhibición (reticulación). La viscosidad se define según la invención como la propiedad de la viscosidad del almidón que, cuando alcanza un pico de viscosidad al calentarse a 90 °C, no disminuye sustancialmente después del pico cuando el almidón se mantiene a 90 °C y posteriormente se enfría. En general, el calentamiento del almidón (hasta, por ejemplo, 90 °C) produce un aumento de la viscosidad hasta que se alcanza un valor máximo (viscosidad máxima, VM), después de lo cual puede producirse una disminución (viscosidad de descomposición, VD) hasta se alcanza un punto mínimo (viscosidad mínima, Vm = VM-VD); al enfriarse, la viscosidad puede aumentar (viscosidad de retroceso: VR), hasta que se alcance un valor final (viscosidad final, VF = VM + VR). En otras palabras, la viscosidad se consigue cuando $[VD/VM] \times 100 = [(VM-Vm) / VM] \times 100 = \text{cero}$.

30 [0019] Como se usa en este caso, la viscosidad se mide mediante un viscosímetro rotativo Micro Visco-Amylo-Graph, de Brabender GmbH & Co. (DE), en una concentración definida en agua, que, para el maíz ceroso, es del 5,8% en peso en la presente invención. Además, la viscosidad máxima como referencia para la viscosidad durante el período de retención es la viscosidad máxima del almidón nativo del mismo origen usando el mismo tratamiento de calentamiento (90 °C, seguido de retención y enfriamiento), a la misma concentración.

35 [0020] Hasta ahora, la técnica anterior no ha tenido éxito a la hora de producir un almidón no modificado químicamente que tenga la combinación de propiedades de viscosidad y viscoestabilidad, especialmente una alta viscosidad durante la fase de retención y la viscosidad de retroceso, del almidón reticulado químicamente (por ejemplo, modificado por trimetafosfato de sodio (SMTP) o cloruro de fosforilo). El almidón reticulado químicamente tiene la capacidad de ser viscoestable durante la fase de retención después de pegar el almidón, a niveles de viscosidad más altos, comparables al nivel de la viscosidad máxima del almidón nativo. El proceso de la invención permite que estas características coincidan, pero convenientemente sin la necesidad de reticuladores químicos y con tiempos de proceso reducidos.

45 [0021] Se prefiere que el pH inicial, es decir, el pH al comienzo de la fase (iii), esté entre 9 y 10,5. Además, se prefiere que el pH durante la fase (iii) no disminuya por debajo de 6, que esté más preferiblemente en el intervalo de 7-8 al final de la reacción de la fase (iii).

50 [0022] Se descubrió que era ventajoso si al menos la primera parte del tratamiento térmico se lleva a cabo con la eliminación activa del vapor de agua. Esto se puede lograr mediante un reactor que tenga circulación forzada, por ejemplo usando un soplador de aire, o usando presiones subatmosféricas, por ejemplo, por debajo de 0,2 bar (vacío). Una forma de realización alternativa implica el uso de vapor sobrecalentado para el tratamiento térmico del almidón.

55 [0023] El proceso de la invención da como resultado un almidón inhibido térmicamente, que tiene una viscosidad aumentada y estable en comparación con el almidón nativo, como resultado de la reticulación del almidón. La viscoestabilidad durante la fase de retención es de al menos 80%, preferiblemente de al menos 90%, especialmente de al menos 95% de la viscosidad máxima del almidón nativo correspondiente. En otras palabras, el índice de viscoestabilidad es menor que 20, preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5%, en particular aproximadamente cero (<2%). En comparación con la viscosidad final del almidón nativo correspondiente, la viscosidad final de los almidones modificados obtenidos por el proceso de la invención es de al menos 190%. Por ejemplo, donde el almidón de maíz ceroso nativo tiene una viscosidad máxima de 600 mPas y una viscosidad final de 480 mPas, según lo medido en la prueba de gelatinización (pegado) utilizando el viscosímetro rotativo Micro Visco-Amylo-Graph de Brabender estándar a 5,8% en peso de almidón en agua (90 °C, 25 °C), la viscosidad final de los almidones modificados de la invención es de al menos 840 mPas, preferiblemente de al menos 900 mPas, más preferiblemente de al menos 960 mPas, etc.

[0024] Después del tratamiento térmico (fase (iii)), el proceso de la invención puede comprender además una fase (iv) de lavado y secado del almidón tratado térmicamente. Otros tratamientos posteriores pueden incluir el ajuste del pH o la mezcla con otros ingredientes.

[0025] El proceso de la invención se puede llevar a cabo en equipos convencionales, tales como un dextrinizador, un horno, un secador de placas, un mezclador Loedige o un reactor de paletas, preferiblemente en combinación con medios de eliminación de agua, tales como un soplador o un dispositivo de vacío. Por lo tanto, no se prefiere el uso de equipos más complejos, como los reactores de lecho fluidizado. El amplio espectro de equipos y los tiempos de reacción más cortos que se pueden usar con el proceso de la invención permiten ampliar el proceso fácilmente, en contraste con el proceso convencional que utiliza tecnología de lecho fluidizado y requiere tiempos de reacción prolongados.

[0026] Los almidones modificados térmicamente (o inhibidos, o reticulados moderadamente) pueden usarse adecuadamente en aplicaciones en las que se requieren viscosidades aumentadas y estables. De esta manera, el almidón se puede usar como espesante o para proporcionar una textura pulposa a los productos alimenticios. Los almidones se pueden usar en sopas, jugos, salsas, relleno de frutas, budines, alimentos para bebés y alimentos fritos. Los almidones producidos según la invención tienen la ventaja importante de no ser modificados químicamente y, por lo tanto, tienen una aceptabilidad más amplia, tanto legal como en la aceptación del consumidor.

[0027] La invención también se refiere al uso de los almidones tratados hidrotérmicamente, como se describe aquí, como un aditivo alimentario, como espesantes y estabilizadores, por ejemplo, a niveles de entre 0,1 y 5% en peso, sobre el peso seco total del producto alimenticio particular. Dichos productos alimenticios, que contienen los almidones tratados como se definen aquí, también son una forma de realización de la invención. En un aspecto, la invención se refiere a un almidón inhibido térmicamente, que no está modificado químicamente, y que tiene una viscosidad final de al menos 190% de la viscosidad final del almidón nativo correspondiente tras dicho enfriamiento.

[0028] En una forma de realización preferida, el almidón es incoloro, obtenido ventajosamente limitando los tiempos de reacción de inhibición, ya que se hace factible utilizando el proceso según la invención. Un tratamiento térmico demasiado prolongado del almidón dará como resultado un color más oscuro (marrón), debido a la descomposición y a las reacciones secundarias. En la técnica, las impurezas resultantes son difíciles de eliminar, debido al hecho de que se incorporan parcialmente en la estructura de pirodextrina durante el tratamiento. Por consiguiente, estos almidones deben purificarse antes de su uso en alimentos. Con el proceso de la invención, se puede obtener un producto de almidón que muestra excelentes características de viscosidad con propiedades de color mejoradas (es decir, apariencia de blancura mejorada) en comparación con las obtenidas en la técnica. De este modo, evita la necesidad de fases de purificación extensivas posteriores para abordar problemas de color.

[0029] Los productos de la invención tienen preferiblemente una blancura aumentada (valor L*), es decir, para el almidón de maíz ceroso de al menos 90 y para el almidón de patata ceroso de al menos 80 en una escala de 0-100 (como se define, por ejemplo, por la CIE, la Comisión Internacional de la Iluminación), donde 100 representa la blancura absoluta. En la técnica se sabe que el almidón de patata inhibido sufre una disminución de la apariencia de blancura en comparación con el almidón de maíz inhibido, independientemente del método de inhibición, y cualquier mejora de al menos 80 para el almidón de patata inhibido, según lo obtenido por los inventores, ya se apreciaría en la técnica. La blancura se puede determinar comparando las emisiones de UV a una longitud de onda en el rango de 420-720 nm, y se evalúan en escalas de color que son utilizadas más ampliamente por la industria alimentaria, es decir, las escalas Hunter L, a, y CIE L*, a*, b*. Aquí se han seleccionado las escalas CIE. Se puede utilizar adecuadamente un colorímetro de reflectancia de HunterLab (Labscan II 0/45) o medidores de blancura disponibles de Kett. La excelente blancura permite que los productos de la invención se usen sin más purificación. En una forma de realización, el almidón inhibido tiene un valor de blancura L* de al menos 90.

[0030] En resumen, se puede obtener un almidón viscoestable con un alto nivel de viscosidad en las siguientes condiciones:

- La deshidratación tiene lugar a temperaturas entre 120 y 190 °C;
- La deshidratación se mejora mediante el uso de equipos capaces de eliminar eficazmente el agua (preferiblemente un sistema de vacío);
- El pH inicial está entre 9-10,5, que se establece tratando el almidón (seco, nativo) con una solución alcalina en un solvente orgánico;
- La inhibición (después de alcanzar una fase sustancialmente anhidra) debe tener lugar preferiblemente entre 140 y 180 °C; más preferiblemente alrededor de 160 °C o incluso por debajo de 160 °C.

Esto se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos, a continuación.

EJEMPLOS

Materiales

5 [0031] Los almidones utilizados fueron amablemente proporcionados por AVEBE e Ingredion.

- Almidones nativos:
- Almidón de maíz ceroso Amioca PWD (almidón nacional)
- Almidón de patata ceroso Eliane (AVEBE)

10

Métodos analíticos:

[0032] Se usaron los siguientes métodos analíticos:

- 15 - Método de contenido de humedad: balance de humedad infrarroja (Mettler)
- Perfil de pegado:
Equipo: se utilizó un viscosímetro rotativo Micro Visco-Amylo-Graph, de Brabender. Dependiendo del tipo de almidón (almidón de maíz versus almidón de patata) utilizado, se siguió el siguiente procedimiento:

20 **Almidón de maíz viscográfico del procedimiento neutral de Brabender**

[0033] Se mezclaron 6,38 g de muestras de almidón seco con 103,62 g de agua desmineralizada en una copa Brabender y se colocaron en el equipo de medida. La temperatura de Brabender se ajustó a 35 °C y la velocidad de agitación a 250 rpm. Dentro de un marco de tiempo de 11 minutos, la temperatura se elevó a 90 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 5 min. A continuación, la pasta de almidón se enfrió a 35 °C en 11 min. Después de 5 minutos a 35 °C, se completó la medición. La medición se realizó a 235 cmg.

25

Almidón de patata viscográfico del procedimiento neutral de Brabender

30 [0034] Se mezclaron 5,5 g de muestras de almidón seco con 104,5 g de agua desmineralizada en una copa Brabender y se colocaron en el equipo de medición. La temperatura de Brabender se ajustó a 35 °C y la velocidad de agitación a 250 rpm. Dentro de un marco de tiempo de 11 min la temperatura se elevó a 90 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 5 min. A continuación, la pasta de almidón se enfrió a 35 °C en 11 min. Después de 5 minutos a 35 °C se terminó la medición. La medición se realizó a 235 cmg.

35

Viscosidad de descomposición

[0035] La viscosidad de descomposición se define de la siguiente manera;

40
$$((\text{viscosidad máxima} - \text{viscosidad después de 5 minutos})/\text{viscosidad máxima}) * 100$$

[0036] **El pH** se midió en una suspensión de almidón sólido seco al 20% en agua desmineralizada mediante un medidor de pH (METHROM).

45 **Ejemplos 1-6: Proceso de tratamiento e inhibición según la invención.**

[0037] El proceso de inhibición según la invención se llevó a cabo después de pretratar el almidón según el método A o B, como se especifica a continuación:

50 **Método de pretratamiento del almidón A**

[0038] Primero se preparó una solución de etanol alcalino disolviendo 280 mg (7 mmol) de NaOH en 200 g de etanol, en condiciones de reflujo. El almidón (maíz ceroso) se secó a un nivel de humedad de aproximadamente el 2% (Rotavapor, 16 h, a 60 °C al vacío). Se añadieron 12,5 g de la solución de etanol alcalino a 17,9 g de almidón de maíz ceroso previamente secado; la cantidad de álcali agregada al almidón da como resultado un pH de aproximadamente 10, cuando el almidón se dispersa nuevamente en agua.

55

[0039] Este método de pretratamiento se aplicó al almidón inhibido en los experimentos 1-3, donde se añadió una cantidad adicional de agua (0,5 a 0,75 g).

60

Método de pretratamiento del almidón B

[0040] Primero se preparó una solución de etanol alcalino disolviendo 280 mg (7 mmol) de NaOH en 200 g de etanol, en condiciones de reflujo. Se suspendieron 100 g de almidón de maíz ceroso en 500 ml de abs. de alcohol y se sometió a reflujo durante 3 horas. A continuación, se filtró la suspensión a través de un filtro de

65

papel (N° 4., Whatman International, Inglaterra) y se recuperó el almidón en la torta del filtro. La torta se secó durante 2 horas a 60 °C en un horno de secado (Memmert, Alemania). Posteriormente, se determinó el nivel de humedad final (equilibrio IR).

Se añadieron 12,5 g de la solución de etanol alcalino a 17,5 g de maíz ceroso previamente secado (nivel de humedad 0%).

[0041] Este método de pretratamiento se aplicó al almidón y después se inhibió en los ejemplos 4 - 6.

Proceso de inhibición

[0042] El almidón alcalinizado obtenido en el pretratamiento, según el método A o B anterior, se colocó en un plato en un horno a 165 °C o 150 °C durante un periodo de tiempo especificado. La reacción de inhibición se detuvo al retirar la muestra del horno y permitir que el almidón se enfriara a temperatura ambiente. El almidón se analizó en un viscosímetro rotativo Micro Visco-Amylo-Graph de Brabender al 5,8%, como se ha descrito anteriormente.

Tabla 1: Variables de proceso (invención)

Método de ejemplo A/B	cantidad de almidón (g)	cantidad de etanol (ml)	cantidad (µmol) de NaOH	cantidad (g) de agua añadida	porcentaje de agua en almidón	pH después del pretratamiento (pH inicial)	temperatura de reacción (° C)	tiempo de reacción (min)
1 (A)	17,5	12,5	437	0,5	5%	10	165	45
2 (A)	17,5	12,5	437	0.5	5%	10	165	60
3 (A)	17,5	12,5	437	0,75	6,5%	10	165	60
4 (B)	17,5	12,5	437	0	<1%	10	165	60
5 (B)	17,5	12,5	437	0	<1%	10	165	45
6 (B)	17,5	12,5	437	0	<1%	10	150	60

[0043] La Tabla 1 anterior muestra las variables de varios experimentos.

Resultados

[0044] La tabla 2 muestra los resultados. De ello se deduce que la viscoestabilidad (sin viscosidad de descomposición) se logra mediante una combinación adecuada de temperatura de reacción y tiempo de reacción en las condiciones utilizadas (Ejemplos 2, 3 y 4). Asimismo, la viscosidad final depende de la cantidad de agua, además de la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Cuando se comparan los resultados con un proceso que no implica el uso de un disolvente orgánico (etanol), como se muestra en los Ejemplos 7-11, Tablas 3-4, se deduce que la viscosidad en combinación con una alta viscosidad final se obtiene mediante el uso de un álcali en un disolvente orgánico miscible en agua, especialmente a niveles bajos de agua (Ejemplo 4).

Tabla 2: Datos de viscosidad y pH después de la inhibición (invención)

Ejemplo Método A/B	% de viscosidad de descomposición *	viscosidad durante la fase de mantenimiento # (mPa.s)	relación de viscosidad durante la fase de mantenimiento a viscosidad máxima (%) ##	viscosidad final mPas	pH después de la inhibición	Valor L* ^^
control de maíz ceroso	50			480	-	
1 (A)	10	-		800	9,1	
2 (A)	0	450	75	690	7,8	
3 (A)	0	500	83	690	7,9	
4 (B)	0	570	95	1000	8,1	90
5 (B)	11	-		1100	8,5	
6 (B)	18	-		800	9,2	

*: un valor de 0 (cero) significa viscoestabilidad (sin desglose después de alcanzar el máximo);
 #: sin datos significa que aun no se ha alcanzado la viscoestabilidad completa;
 ##: la viscosidad máxima del almidón de maíz ceroso, que es 600 mPas mediante el procedimiento de Brabender;
 ^^: El valor L* es una expresión de claridad escalada entre 0 (negro) y 100 (blanco).

Ejemplos 7-11: Tratamiento y proceso de inhibición (comparativo)

Pretratamiento del almidón

5 [0045] El almidón (maíz ceroso) se suspendió en agua (100 g de almidón en 400 ml de agua) mediante agitación constante con un agitador magnético. Se usó una solución de NaOH (0,1 mol/L) para ajustar el pH al nivel requerido (pH 10) en 15 minutos. Después de 1 h de agitación, el pH se midió nuevamente y se ajustó, si fuera necesario. Más tarde se filtró la suspensión a través de un filtro de papel (Whatman N° 4., Whatman International, Inglaterra) y se recuperó el almidón en la torta del filtro. La torta se secó durante la noche a 60 °C en un horno de secado (Memmert, Alemania). La torta seca se molió mediante un molinillo de café (Tipo F203, Krups, Alemania). El almidón resultante se reacondicionó posteriormente al contenido de agua deseado al aire libre a temperatura estándar.

15 Proceso de inhibición (ejemplo comparativo)

20 [0046] Se colocaron 17,5 g de almidón (calculado sobre la sustancia seca) obtenido en el pretratamiento anterior en un plato en un horno a 165 °C durante un período de tiempo especificado. La reacción de inhibición se detuvo al retirar la muestra del horno y permitir que el almidón se enfriara a temperatura ambiente. El almidón se analizó en un viscosímetro rotativo Micro Visco-Amylo-Graph de Brabender al 5,8%, como se describió anteriormente. Las variables de reacción se resumen en la Tabla 3, de abajo. Los resultados se muestran en la Tabla 4, a continuación.

Tabla 3: Variables de proceso (comparativo)

Ejemplo	cantidad de almidón (g)	nivel de humedad inicial (%)	pH inicial	temperatura de reacción (° C)	tiempo de reacción (min)
7	17,5	1	10	165	120
8	17,5	1	10	165	180
9	17,5	5	10	165	60
10	17,5	5	10	165	120
11	17,5	10	10	165	120

Tabla 4: Datos de viscosidad y pH después de la inhibición (comparativo)

Ejemplo	% de viscosidad de descomposición *	viscosidad máxima (mPas)	viscosidad durante la fase de mantenimiento (mPas) #	viscosidad final mPas	pH después de la inhibición	Valor L* ^^
control (maíz ceroso)	50	600	-	480	-	
7	17	630	-	900	8,5	
8	0		450	900	7,3	85
9	24	540	-	700	9	
10	0		580	1000	8,3	
11	0		500	900	7,5	

*: un valor de 0 (cero) significa viscoestabilidad (sin descomposición después de alcanzar el máximo);
 #: sin datos significa que aun no se ha alcanzado la viscoestabilidad completa;
 ^^: El valor L* es una expresión de claridad escalada entre 0 (negro) y 100 (blanco).

30 [0047] Con el fin de obtener viscoestabilidad (viscosidad de descomposición de cero), se necesitaba al menos 2 horas de tiempo de reacción en un proceso de inhibición convencional sin el uso de disolvente alcalino. En comparación, el sistema de solvente alcalino según la invención (Tabla 2) solo requirió 1 hora de tiempo de reacción para obtener un producto viscoestable. La viscosidad final también resultó ser mayor que si el producto viscoestable estuviera hecho a través del proceso convencional. Además, el almidón inhibido del proceso según la invención resultó ser menos propenso a la formación de color que el almidón preparado usando el proceso convencional (compare los valores de L informados en los experimentos 4 y 8). Con el proceso de la invención

se obtuvo un producto con excelente apariencia blanca (valor L * de 90), mientras que el proceso convencional podría elaborar un producto con las mismas características de viscosidad solo al precio de una apariencia blanca reducida, es decir, valor L * de 85.

5 Ejemplos 12-15: Efecto de la cantidad de almidón en el proceso de inhibición (comparativo)

10 [0048] En los experimentos resumidos en la Tabla 5 hemos investigado la influencia de la cantidad de almidón que se procesa. Los experimentos 12B y 13B se llevan a cabo según la receta descrita para los ejemplos 1 - 6, y los detalles de los experimentos 14 y 15 siguen los detalles de los ejemplos 7 - 11, según la tecnología de vanguardia convencional (sin disolvente alcalino).

Tabla 5: Variables de proceso que aumentan el tamaño del almidón de maíz ceroso (invención y comparativo)

Ejemplo (método de pretratamiento A/B)	cantidad de almidón (g)	cantidad de etanol (ml)	cantidad (µmol) de NaOH	cantidad (g) de agua añadida	porcentaje de agua en almidón	pH después del pretratamiento (pH inicial)	temperatura de reacción (° C)	tiempo de reacción (min)
12 B	87,5	62,5	2185	0	<1%	10	165	60
13 B	175	125	4370	0	<1%	10	165	60
14	175				<1%	10	165	180
15	175				<1%	10	165	180

15 [0049] La tabla 6 muestra los resultados del experimento 12-15.

Tabla 6: Datos de viscosidad y pH después de la inhibición (invención y comparativo; aumento en escala)

Ejemplo (método de pretratamiento A/B)	% de viscosidad de descomposición *	viscosidad durante la fase de mantenimiento (mPas) #	relación de viscosidad durante la fase de mantenimiento a viscosidad máxima (%) ##	viscosidad final (mPas)	pH después de la inhibición
12 (B)	0	570	95	1100	8,1
13 (B)	0	570	95	1100	8,1
14	16			900	7,1
15	0	450	75	1000	6,5

20 [0050] Según los resultados de los experimentos 4, 12 y 13, se concluye que las variables de proceso de la invención son menos sensibles para la ampliación que en el sistema convencional en la técnica (véanse los experimentos 7, 14 y 15). Claramente, el proceso convencional implicó tiempos de reacción más largos para obtener las mismas características de viscosidad, como la viscosidad de descomposición (%) y la viscosidad final, cuando se procesan mayores cantidades de almidón. Sin embargo, como consecuencia de los tiempos de reacción prolongados, el producto obtenido mostró una blancura disminuida.

25 Ejemplos 16-19: Inhibición del almidón de patata cerosa

Almidón de patata cerosa (Eliane)

30 [0051] Primero se disolvieron 240 mg de NaOH en 142 g de etanol en condiciones de reflujo. Se añadieron 12,5 g de la solución de etanol alcalino a 17,9 g de almidón de patata cerosa previamente secado (mediante el método de pretratamiento A o B, como se describe anteriormente). En los experimentos 16-19 se añadió una cantidad adicional de agua (0,5 a 0,75 g).

35 [0052] El experimento 16 trata sobre la inhibición del almidón de patata cerosa mediante el proceso convencional, mientras que los 17-19 se realizan mediante el nuevo proceso.

Tabla 7: Variables de proceso almidón de patata cerosa (Eliane) (invención y comparativo)

Procedimiento de ejemplo	cantidad A/B de almidón (g)	cantidad de etanol (ml)	cantidad (µmol) de NaOH	cantidad (g) de agua añadida	porcentaje de agua en almidón	pH después del pretratamiento (pH inicial)	temperatura de reacción (°C)	tiempo de reacción (min)
--------------------------	-----------------------------	-------------------------	-------------------------	------------------------------	-------------------------------	--	------------------------------	--------------------------

ES 2 750 675 T3

16	17,5	-	-	-	10	11	165	180 min
17 B	17,5	12,5	437	0,18	1	11	165	135 min
18 B	17,5	12,5	437	0,9	5	11	165	135 min
19 B	17,5	12,5	437	1,8	10	11	165	135 min

Tabla 8: Variables del proceso de almidón de patata ceroso (Eliane) (invención)

Ejemplo	% de viscosidad de descomposición *	viscosidad durante la fase de mantenimiento (mPas) #	pH después de la inhibición	L*
16	0	1050	7	75
17 B	23		7,7	
18 B	4,5		7,5	
19 B	0	1025	7,2	84

*: un valor de 0 (cero) significa viscoestabilidad (sin desglose después de alcanzar el máximo)

#: sin datos significa que aun no se ha alcanzado la viscoestabilidad completa.

5 [0053] El valor L es una expresión de claridad escalada entre 0 (negro) y 100 (blanco). Mediante el uso del nuevo proceso, se pueden preparar almidones inhibidos viscoestables en tiempos de reacción más cortos, lo que da como resultado una reducción en la formación de color.

10 [0054] Incluso con almidón de patata ceroso, se observaron las mismas tendencias en los tiempos de reacción. El almidón de patata es conocido por los tiempos de reacción de inhibición que se extienden por tiempos más largos en comparación con el almidón de maíz, aunque con el proceso de la invención los tiempos de reacción podrían acortarse en comparación con el almidón de patata sometido al proceso convencional.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir almidón inhibido térmicamente que comprende las fases de:
 - 5 (i) proporcionar almidón con un contenido de agua inferior al 10% en peso de almidón seco;
 - (ii) añadir una solución alcalina de un disolvente orgánico miscible en agua, con un punto de ebullición del disolvente orgánico inferior al punto de ebullición del agua; con la cantidad de solvente orgánico miscible en agua entre 1% en peso y 150% en peso, sobre el peso del almidón seco, con la cantidad de álcali entre 0,0005-0,5 meq por g de almidón seco y con la cantidad resultante de agua por debajo del 12% en peso de almidón seco;
 - 10 (iii) calentar el almidón entre 140 y 190 °C en presencia de agua;
 - (iv) enfriar y opcionalmente procesar adicionalmente el almidón.
2. Proceso según la reivindicación 1, donde en la fase (i) el contenido de agua es inferior al 6% en peso, preferiblemente inferior al 2% en peso.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, donde la cantidad obtenida de agua en la fase (ii) es inferior al 8% en peso, preferiblemente inferior al 4% en peso, de la manera más preferible entre el 0,2 y el 2% en peso.
- 20 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde en la fase (ii) la cantidad de solvente orgánico miscible en agua se encuentra entre 3 y 120, preferiblemente entre 5 y 50% en peso de almidón seco, y/o la cantidad del álcali es 0,005-0,1 meq por g de almidón seco.
- 25 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el disolvente miscible con agua se selecciona de alcoholes C1 - C4, preferiblemente de metanol, etanol e (iso)propanol, y de la manera más preferible es etanol.
- 30 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde en la fase (iii) el almidón se calienta entre 140 y 180 °C.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde en la fase (iii) el almidón se calienta durante al menos 0,5 horas hasta 3 horas.
- 35 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la fase (iii) se realiza con eliminación forzada de agua, por ejemplo, mediante un aspirador o un soplador de aire.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el almidón inhibido, al calentarse a 90 °C y mantenerse posteriormente a 90 °C, tiene una viscosidad durante la retención de al menos 80%, preferiblemente al menos 95% de la viscosidad máxima del almidón nativo correspondiente tras dicho calentamiento.
- 40 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la fase (iv) comprende además el lavado y el secado del almidón tratado térmicamente.
- 45 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo en un dextrinizador, un horno, secador de placas, un mezclador Loedige o un reactor de paletas, preferiblemente combinado con un medio de eliminación de agua.
- 50 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde en la fase (iii) el almidón se calienta por debajo de 160 °C.
- 55 13. Almidón inhibido térmicamente, que no está modificado químicamente, y que tiene una viscosidad final de al menos 190% en comparación con la viscosidad final del almidón nativo correspondiente, siendo dicho almidón inhibido térmicamente (i) un almidón de maíz ceroso que tiene una apariencia de blancura, **caracterizado por** un valor L* de al menos 90; o (ii) almidón de patata ceroso que tiene una apariencia de blancura **caracterizado por** un valor L* de al menos 80.