

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 452**

51 Int. Cl.:

**C09D 101/02** (2006.01)

**C08L 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2003 PCT/US2003/15146**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2003 WO03096976**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2003 E 03728896 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 1575487**

54 Título: **Composiciones de hidrocoloides de celulosa microcristalinas codesgadas por atrición y método para su fabricación**

30 Prioridad:

**14.05.2002 US 380398 P**

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

**06.04.2020**

73 Titular/es:

**DUPONT NUTRITION USA, INC. (100.0%)  
974 Centre Road  
Wilmington, DE 19805 , US**

72 Inventor/es:

**TUASON, DOMINGO, C.;  
AMUNDARAIN, JOSE;  
KRAWCZYK, GREGORY, R.;  
SELINGER, EDWARD;  
BLAKEMORE, WILLIAM, R.;  
MODLISZEWSKI, JAMES, J.;  
LEE, JOSEPH y  
MESSICK, FRANK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 752 452 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

Composiciones de hidrocoloides de celulosa microcristalinas codesgastadas por atrición y método para su fabricación

La presente invención se refiere a composiciones de celulosa microcristalinas, a un proceso para su fabricación, y a productos que contienen las mismas. Más particularmente, la invención se refiere a composiciones de celulosa microcristalinas particuladas que tienen un tamaño medio de partícula menor que aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y que comprenden celulosa microcristalina estrechamente unida y al menos un hidrocoloide. Las composiciones se preparan por aplicación de una fuerza de cizalladura a una mezcla de celulosa microcristalina con alto contenido de sólidos y un hidrocoloide por amasado enérgico de la mezcla en presencia de un agente anti-resbalamiento.

**Antecedentes de la invención**

La celulosa microcristalina (MCC) es un polvo cristalino blanco, inodoro, insípido, relativamente fluido, que está virtualmente exento de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Se trata de una celulosa purificada y parcialmente despolimerizada que se obtiene por sometimiento de la alfa-celulosa obtenida como una pasta a partir de material vegetal fibroso a degradación hidrolítica típicamente con ácido mineral. La misma es una celulosa particulada altamente cristalina constituida fundamentalmente por agregados cristalinos que se obtienen por eliminación de regiones amorfas (celulosa fibrosa) de un material celulósico. La MCC se utiliza en una diversidad de aplicaciones que incluyen alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos.

La celulosa microcristalina puede producirse por tratamiento de una fuente de celulosa, preferiblemente alfa-celulosa en forma de pasta a partir de materiales vegetales fibrosos, con un ácido mineral, preferiblemente ácido clorhídrico. El ácido ataca selectivamente las regiones menos ordenadas de la cadena del polímero de celulosa dejando expuestos y liberando con ello los sitios cristalinos que forman agregados de cristalitos que constituyen la celulosa microcristalina. Éstos se separan luego de la mezcla de reacción, y se lavan para eliminar los subproductos degradados. La masa húmeda resultante, que contiene generalmente 40 a 60% de humedad, se conoce en la técnica por varios nombres, que incluyen celulosa hidrolizada, torta húmeda de celulosa hidrolizada, celulosa DP estabilizada, torta húmeda de celulosa microcristalina o simplemente torta húmeda.

Cuando la torta húmeda se seca y se libera de agua, el producto resultante, celulosa microcristalina, es un polvo blanco, inodoro, insípido, relativamente fluido, insoluble en agua, disolventes orgánicos, álcalis y ácidos diluidos. Para una descripción de la celulosa microcristalina y su fabricación, véase U.S. Pat. No. 2,978,446. La patente describe su uso como excipiente farmacéutico, particularmente como ligante, desintegrante, adyuvante de fluidez, y/o carga para la preparación de tabletas farmacéuticas comprimidas.

La celulosa microcristalina y/o la torta húmeda de celulosa hidrolizada ha sido modificada para otros usos, particularmente para uso como agente gelificante para productos alimenticios, espesante para productos alimenticios, sustituto de grasa y/o carga no calórica para diversos productos alimenticios, como estabilizador de suspensiones y/o texturizador para productos alimenticios, y como estabilizador de emulsiones y agente de suspensión en lociones y cremas farmacéuticas y cosméticas. La modificación para tales usos se lleva a cabo sometiendo la celulosa microcristalina o torta húmeda a fuerzas intensas de atrición, como resultado de las cuales los cristalitos se subdividen sustancialmente para producir partículas finamente divididas. Sin embargo, a medida que se reduce el tamaño, las partículas individuales tienden a aglomerarse o queratinizarse por secado, debido probablemente a fuerzas de enlace de hidrógeno u otras entre las partículas de tamaño más pequeño. Para prevenir la aglomeración o queratinización, puede añadirse durante la atrición o después de la atrición, pero antes del secado, un coloide protector, tal como carboximetil-celulosa sódica (CMC), que neutraliza total o parcialmente las fuerzas de enlace que causan la aglomeración o queratinización. Este aditivo facilita también la redispersión del material después del secado. El material resultante se conoce frecuentemente como celulosa microcristalina desgastada por atrición o celulosa microcristalina coloidal. Para una descripción de la celulosa microcristalina coloidal, su fabricación y usos, véase la patente de EE.UU. No. 3.539.365.

La celulosa microcristalina coloidal es un polvo blanco, inodoro e higroscópico. Por dispersión en agua, la misma forma geles tixotrópicos blancos y opacos con partículas de celulosa microcristalina de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ . La misma es fabricada y vendida por FMC Corporation (FMC) en diversos grados bajo las designaciones Avicel RC y Avicel CL, entre otras, que comprenden celulosa microcristalina y carboximetil-celulosa sódica coprocesadas.

Reconociendo la inaceptabilidad de la CMC en los ingredientes alimenticios en ciertos países de alta población, McGinley en la patente de EE.UU. No. 4.263.334 evita el uso de CMC en una celulosa microcristalina coloidal por utilización de una combinación de aditivos que consiste en un primer ingrediente que es un edulcorante de carbohidrato, por ejemplo, sacarosa, dextrosa o sólidos de cereales hidrolizados, y un segundo ingrediente que es un hidrocoloide, por ejemplo, guar, goma de algarroba, goma arábiga, alginato de sodio, alginato de propilenglicol, carragenano, goma karaya o goma de xantano.

Otro agente estabilizador basado en MCC es descrito por Tuason et al. en la patente de EE.UU. No. 5.366.742. Este agente se prepara mezclando MCC coloidal con alginato de sodio en agua y añadiendo luego una sal soluble de calcio a la papilla en una cantidad que deposita un complejo de alginato de sodio y calcio en la superficie de la MCC para proporcionar propiedades de recubrimiento de barrera. Después de la homogeneización, la papilla se seca por

pulverización. El agente estabilizador resultante puede redispersarse en agua utilizando métodos de alta cizalladura que parecen romper las reticulaciones de alginato de calcio, permitiendo así que ocurra la dispersión. Sin embargo, para dispersar este agente estabilizador utilizando agitación mínima, es necesario proporcionar un secuestrante de calcio que reaccione preferentemente con el calcio en el complejo sódico-cálcico, solubilizado con ello el alginato.

- 5 No todos los hidrocoloideos proporcionan propiedades eficaces de recubrimiento de barrera al polvo secado por pulverización que se produce cuando se coprocesan con MCC de acuerdo con los procesos de la técnica anterior. En la patente de EE.UU. No. 5.192.569, MacGinley et al. describen el coprocesamiento de MCC y una goma de galactomanano, por ejemplo goma de algarroba o goma guar. Antes del secado por pulverización, la MCC se desgasta por atrición y, por tanto, alcanza un estado coloidal. No obstante, se reivindica que el producto floculado está  
10 que consiste en partículas esféricas de tamaño comprendido entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ . En el Ejemplo 1, por ejemplo, el polvo secado por pulverización tiene un intervalo de tamaños de partícula de 5-70  $\mu\text{m}$ . La reconstitución o rehidratación de este material coprocesado requiere condiciones de alta cizalladura. En las composiciones que tienen 15% en peso o más de la goma de galactomanano, la dispersión con alta cizalladura del material secado por pulverización da como resultado partículas fibrosas. Tanto los agregados esféricos como el material fibroso son particularmente eficaces para  
15 proporcionar a los productos alimenticios propiedades semejantes a grasa.

El documento U.S. 6.391.368 (Tuason et al.) describe una composición que comprende torta húmeda microcristalina coloidal desgastada por atrición que está coprocesada con iota-carragenano y secada. La composición se prepara por el proceso siguiente:

- (a) someter celulosa hidrolizada sola a atrición para producir celulosa microcristalina coloidal;
- 20 (b) dispersar dicha celulosa microcristalina coloidal en agua calentada a una temperatura superior a la temperatura de solubilidad del iota-carragenano seco para coprocesamiento con dicha celulosa microcristalina coloidal;
- (c) añadir el iota-carragenano seco a la dispersión caliente de celulosa microcristalina coloidal y mezclar los componentes, creando una papilla;
- (d) homogeneizar dicha papilla; y
- 25 (e) secar dicha papilla para producir un polvo coprocesado.

El documento U.S. 6.037.380 (Venables et al.) describe una composición que comprende celulosa microcristalina, un adyuvante de atrición relativamente insoluble en agua y, opcionalmente, un coloide protector. Las composiciones se preparan por el proceso siguiente:

- 30 (a) mezclar celulosa microcristalina no sometida a atrición, un agente de atrición que es relativamente insoluble en agua y opcionalmente un coloide protector;
- (b) someter la mezcla a trituración húmeda con alta cizalladura durante cierto tiempo y bajo fuerzas de cizalladura suficientes para reducir el tamaño de partícula de la celulosa microcristalina, y
- (c) recuperar la composición de celulosa microcristalina ultrafina resultante.

- 35 El documento U.S. 6.117.474 (Kamada et al.) describe una composición que contiene una celulosa fina y un material de calcio insoluble en agua. Las composiciones se preparan por co-trituración de una suspensión acuosa de partículas de celulosa y partículas de calcio. Puede incorporarse una goma y/o sustancia hidrófila soluble en agua a fin de prevenir la re-agregación del material fino de celulosa y calcio insoluble en agua después del secado.

- 40 El documento U.S. 6.270.830 (Kamada et al.) describe un estabilizador para productos cárnicos que comprende celulosa fina y un agente gelificante. El estabilizador puede contener una sal de potasio o calcio tal como carbonato de calcio insoluble, para controlar la gelificación.

### **Compendio de la invención**

- 45 Conforme a la presente invención, se ha encontrado ahora un método para preparar una composición celulosa microcristalina coloidal/hidrocoloide en la cual el hidrocoloide tiene una distribución heterogénea de enlaces y está mezclado más íntimamente con y unido estrechamente a la celulosa microcristalina que lo que ha sido posible hasta ahora. Este resultado se logra por cizalladura de una mezcla con alto contenido de sólidos de la celulosa microcristalina y el hidrocoloide por amasado enérgico en presencia de un agente anti-resbalamiento.

En particular, la presente invención describe una composición codesgastada por atrición que comprende:

- (a) al menos 70% en peso de celulosa microcristalina, en donde 80% a 100% de la celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula no mayor que 1  $\mu\text{m}$  y es coloidalmente estable cuando se dispersa en agua;
- 50 (b) un hidrocoloide seleccionado de un carragenano, alginato de propilenglicol o una combinación de un carragenano y otro hidrocoloide; y

(c) una sal inorgánica soluble en agua;

en donde la celulosa microcristalina y el hidrocoloide están codesgastados por atrición y el hidrocoloide está estrechamente unido a la celulosa microcristalina, y la composición codesgastada por atrición tiene un tamaño medio de partícula menor que 10  $\mu\text{m}$  y en donde:

5 (i) cuando el hidrocoloide es un carragenano, al menos 50% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 3,5  $\mu\text{m}$ ,

(ii) cuando el hidrocoloide es alginato de propilenglicol, al menos 30% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 3,5  $\mu\text{m}$ , y

10 (iii) cuando el hidrocoloide es una combinación de un carragenano y otro hidrocoloide, al menos aproximadamente 20% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que aproximadamente 3,5  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula se mide conforme al procedimiento descrito más adelante.

En una realización particular de la presente invención, la composición tiene un contenido de  $\text{Ca}^{++}$  comprendido entre 0,18 y 3,5% en peso basado en el peso total de la composición.

15 En otra realización de la presente invención, la cantidad del hidrocoloide en la composición es desde 15% a 30% en peso basado en el peso total de hidrocoloide y celulosa microcristalina.

Conforme a otra realización, la cantidad de celulosa microcristalina en la composición es desde 70% a 85% en peso basado en el peso total de hidrocoloide y celulosa microcristalina. Conforme a otra realización de la presente invención, la cantidad de sal inorgánica es igual a al menos 1% en peso basado en el peso total de la composición.

20 Conforme a otra realización, la sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en cloruro de sodio, cloruro de calcio, lactato de calcio, tartrato de calcio, y monofosfato de calcio, y preferiblemente cloruro de calcio.

Conforme a otra realización de la presente invención, la composición es un producto alimenticio, una composición farmacéutica, una composición cosmética, una forma de dosificación farmacéutica o una composición industrial.

La presente invención describe también un proceso para preparación de una composición de celulosa microcristalina codesgastada por atrición, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

25 (a) mezclar un hidrocoloide en la forma de un polvo seco con una torta húmeda de celulosa hidrolizada y no desgastada por atrición que contiene 40-60% en peso de agua;

(b) añadir un agente anti-resbalamiento antes del mojado e hinchamiento uniformes del polvo de hidrocoloide para formar una mezcla de celulosa microcristalina, hidrocoloide y agente anti-resbalamiento; y

30 (c) someter la mezcla de hidrocoloide parcialmente hidratado y partículas de celulosa microcristalinas a condiciones de mezcla de sólidos con alta cizalladura durante un tiempo y bajo cizalladura suficiente para reducir la celulosa microcristalina a un tamaño de partícula en el cual 80% a 100% de la celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula no mayor que 1  $\mu\text{m}$  y es coloidalmente estable cuando se dispersa en agua, y para forzar la asociación entre la partícula microcristalina y el hidrocoloide; y en donde el hidrocoloide parcialmente hinchado facilita la atrición de la celulosa microcristalina para proporcionar partículas coloidales,

35 en donde el agente anti-resbalamiento es una solución acuosa de una sal inorgánica y está presente en una cantidad que oscilaba desde 0,8% a 3,0% en peso basado en el peso total de sólidos en dicha composición.

En una realización particular de la presente invención, el hidrocoloide utilizando el proceso se selecciona de carragenanos o alginato de propilenglicol.

40 En una realización alternativa, la sal inorgánica utilizada en el proceso es una sal divalente y más particularmente cloruro de calcio.

En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de sal inorgánica utilizada en el proceso es desde 1,0% a 3,0%, y el hidrocoloide es un carragenano.

En otra realización preferida de la presente invención, la cantidad de sal inorgánica utilizada en el proceso es desde 0,8 a 2,0% en peso basado en el peso total de sólidos en la mezcla, y el hidrocoloide es un alginato.

#### 45 **Descripción detallada de la invención**

Conforme a la presente invención, se proporcionan composiciones mejoradas que comprenden celulosa microcristalina y un hidrocoloide. Las composiciones se preparan por (a) combinación de una torta húmeda de celulosa microcristalina, un hidrocoloide y un agente anti-resbalamiento antes del hinchamiento uniforme del hidrocoloide, y (b) cizalladura de la combinación.

Las composiciones resultantes se caracterizan por un tamaño medio de partícula menor que el que se ha conseguido con anterioridad en composiciones MCC/hidrocoloide y una distribución singular de tamaños de partícula que depende del hidrocoloide o hidrocoloides empleados.

El hidrocoloide

- 5 En el proceso de la presente invención puede emplearse cualquier hidrocoloide que sea capaz de impartir una carga superficial aumentada cuando se utiliza en combinación con celulosa microcristalina para producir celulosa microcristalina coloidal comparado con la celulosa microcristalina coloidal sola. Estos hidrocoloides incluyen: polisacáridos de plantas marinas tales como carragenano, agar, furcellarano, alginato y derivados de alginato tales como alginato de propilenglicol y sales monovalentes de alginatos tales como las sales de sodio y potasio, gomas vegetales que incluyen galactomananos tales como guar, goma de algarrobilla, y tara; carboximetil-guar, carboximetil-goma de algarrobilla, glucomananos tales como konjac; semilla de tamarindo; polisacárido; pectina; karaya; goma arábica; goma tragacanto, polisacáridos bacterianos tales como xantano y pululano; gelano y welano; gomas de celulosa; éteres de alquilcelulosa con inclusión de hidroxipropilmetil-celulosa, hidroxietil-celulosa, hidroximetil-celulosa e hidroxipropil-celulosa; y mezclas de los mismos. Los carragenanos pueden incluir mu, kappa, kappa-2, nu, iota, lambda, theta y mezclas de los mismos. El carragenano puede procesarse con niveles nulos, bajos, o altos de álcali. El carragenano puede incluir grados refinados, semi-refinados, o no refinados y mezclas de los mismos. Hidrocoloides preferidos incluyen alginatos y carragenanos. De éstos, son especialmente preferidos iota-carragenano y alginato de sodio. Pueden emplearse mezclas de hidrocoloides, particularmente mezclas de iota-carragenano o alginato de sodio y una porción menor de otros hidrocoloides tales como xantano o sustancias pécticas con tal que el agente anti-resbalamiento pueda interactuar suficientemente para retardar la hidratación de la mezcla de hidrocoloides en presencia de la torta húmeda de celulosa microcristalina a fin de hacer posible la transferencia de energía mecánica suficiente bajo cizalladura para producir MCC coloidal/hidrocoloide codesgastada por atrición.

En la composición codesgastada por atrición de la presente invención, el hidrocoloide se selecciona de un carragenano, alginato de propilenglicol o una combinación de un carragenano y otro hidrocoloide.

- 25 Los resultados preferidos se consiguen con hidrocoloides naturales. Como se utiliza en esta memoria, "natural" significa existente en o producido por la naturaleza, e incluye hidrocoloides recuperados de una fuente biológica tales como plantas o bacterias o fermentación microbiana.

La celulosa microcristalina

- 30 En las composiciones de la presente invención puede emplearse cualquier celulosa microcristalina. Materiales de alimentación adecuados incluyen, por ejemplo, pasta de madera tal como pastas blanqueadas al sulfito y al sulfato, vainas de maíz, bagazo, paja, algodón, línters de algodón, lino, kemp, ramio, celulosa fermentada, etc.

Las cantidades de celulosa microcristalina e hidrocoloide pueden variar dentro de un amplio intervalo dependiendo de propiedades deseadas en la composición final. Para la mayoría de las aplicaciones, la ratio debería ser desde 50/50 a 90/10, más preferiblemente desde 70/30 a 85/15 partes en peso.

- 35 El agente anti-resbalamiento

- El agente anti-resbalamiento es un material no lubricante que funciona en combinación con el hidrocoloide. Conforme a la presente invención, el agente anti-resbalamiento se emplea en una cantidad que va desde 0,8% a 3,0% en peso basado en el peso total de sólidos en la composición para reducir el resbalamiento de la mezcla de productos en las zonas de trabajo del equipo durante el procesamiento, es decir entre los elementos del tornillo rotativo así como entre los elementos del tornillo del extrusor y el tambor del extrusor propiamente dicho en un extrusor de dos tornillos gemelos durante el procesamiento mecánico de la mezcla.

- 40 Para uso en la presente invención, el agente anti-resbalamiento es cualquier sal orgánica que sea esencialmente completamente soluble en agua. Sales inorgánicas solubles en agua que pueden utilizarse incluyen, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, lactato de calcio, tartrato de calcio, citrato de calcio, monofosfato de calcio y cloruro de magnesio. De éstas, se refieren las sales divalentes. Es especialmente preferido el cloruro de calcio.

- 45 La cantidad de sal inorgánica depende de la valencia de la sal y el hidrocoloide implicado. La cantidad mínima es aquélla que resulta suficiente para producir un entorno no resbaladizo con fricción suficiente para transformar los agregados de MCC en una forma coloidal. Si se utiliza demasiada sal, ello da como resultado una fricción excesiva, aumentando la temperatura y dando con ello como resultado la degradación del hidrocoloide. Conforme la presente invención, se utiliza una cantidad que va desde 0,8% a 3,0% en peso basada en el peso total de sólidos. En una realización que utiliza alginatos de sodio como el hidrocoloide y cloruro de calcio como la sal inorgánica, la cantidad de sal cloruro de calcio añadida está dentro del intervalo de 0,8% a 2,0% en peso, preferiblemente 1,0% a 1,5% para una ratio ponderal de celulosa microcristalina a alginato de 85:15. En otra realización que utiliza iota-carragenano como el hidrocoloide y cloruro de calcio como la sal inorgánica, la sal cloruro de calcio añadida está dentro de intervalo de 1,0% a 3,0% en peso, preferiblemente 2,0% a 2,5% para una ratio de celulosa microcristalina a carragenano de 85:15.

En la composición final queda generalmente cierta cantidad de la sal. Cuando se utiliza una sal divalente, tal como sal de calcio, la cantidad de catión divalente,  $Ca^{++}$  es desde aproximadamente 0,18 a 3,5% basada en el peso total de la composición pulverizada. Esto incluye cualquier cantidad de iones calcio asociada con el hidrocoloide empleado y puede ser, por tanto, mayor que la cantidad de iones en el agente anti-resbalamiento empleado en el proceso. La cantidad de catión presente se determina por el método de ensayo de absorción atómica descrito más adelante.

#### Proceso

La presente invención utiliza como material de partida una torta húmeda de celulosa microcristalina hidrolizada que, como se ha indicado anteriormente, contiene 40-60% en peso de agua. El hidrocoloide se añade a la torta húmeda con mezcladura en forma de un polvo seco. Solamente está disponible una cantidad limitada de agua para mojar e hinchar el polvo de hidrocoloide en la mezcla con alto contenido de sólidos de torta húmeda de celulosa microcristalina y polvo de hidrocoloide añadido. Después que el hidrocoloide comienza a hidratarse - es decir, comienza a mojarse e hincharse, se añade una solución de la sal inorgánica. Es un aspecto importante de la presente invención que la adición de la sal tiene lugar antes del mojado e hinchamiento uniformes del polvo de hidrocoloide. La combinación resultante se somete luego a una fuerza de cizalladura (tal como en un extrusor de dos tornillos) para amasar enérgicamente la mezcla y desmenuzar los agregados de celulosa microcristalina. Como se utiliza en esta memoria, fuerza de cizalladura se refiere a una acción resultante de la aplicación de una fuerza que causa o tiende a causar que dos partes contiguas de una mezcla se deslicen una con ratio a otra en una dirección generalmente paralela a su plano de contacto. Cuando se ha añadido sal suficiente, la mezcla de celulosa microcristalina e hidrocoloide ya no responde de manera resbaladiza, sino que es capaz de transferir la fuerza de cizalladura aplicada a la mezcla como energía mecánica para desmenuzar los agregados de celulosa microcristalinos. La cantidad de fuerza aplicada tiene que ser suficiente para forzar la asociación entre las partículas de celulosa microcristalina y el hidrocoloide.

Si se añade insuficiente sal, la mezcla se mantiene resbaladiza y la fuerza de cizalladura se disipa fundamentalmente como energía mecánica por acción de resbalamiento en vez de transferirse para desmenuzar los agregados de celulosa microcristalinos. Si se añade demasiada sal, la resistencia a la cizalladura es muy alta y el hidrocoloide contenido en la mezcla se somete a degradación debido a calentamiento localizado.

El material cizallado resultante se dispersa en agua, se homogeneiza y se seca por pulverización para producir la composición final de la presente invención.

Muy convenientemente, la presente invención utiliza como uno de los materiales de partida una torta húmeda de celulosa hidrolizada (es decir, la masa sin secar producida cuando una fuente de celulosa, preferiblemente alfa-celulosa en la forma de pasta procedente de materiales vegetales fibrosos, se ha tratado con un ácido mineral y se ha lavado luego para eliminar el ácido y los subproductos) que contiene 40 a 60% de humedad a la cual se añade un hidrocoloide. Se añade una solución acuosa de una sal soluble como agente anti-resbalamiento a la mezcla de la torta húmeda de celulosa microcristalina hidrocoloide antes que el hidrocoloide haya tenido oportunidad para hincharse uniformemente. La mezcla de hidrocoloide hidratado parcialmente y partículas de celulosa microcristalinas se somete luego a cizalladura con alto contenido de sólidos en donde el hidrocoloide parcialmente hinchado facilita la atrición de la celulosa microcristalina para proporcionar partículas coloidales. Si el hidrocoloide se dejara hinchar uniformemente antes de la cizalladura, el hidrocoloide hinchado sería demasiado resbaladizo para ser procesado y tendría lugar una transferencia insuficiente de energía durante la cizalladura para proporcionar las fuerzas de abrasión necesarias partícula-partícula necesarias requeridas para reducir las partículas microcristalinas a un tamaño submicrométrico consistente durante el paso de atrición. En la preparación de la mezcla húmeda, el contenido de humedad puede ajustarse según se desee para producir la consistencia deseada para la atrición de la mezcla, y ajustarse en caso necesario durante la atrición para mantener la consistencia deseada. En una realización preferida, la humedad presente en la torta húmeda es generalmente suficiente. El uso de un exceso de agua debe evitarse dado que el mismo tenderá a reducir las fuerzas de abrasión partícula-partícula que son necesarias para reducir las partículas de celulosa microcristalinas a un tamaño submicrométrico consistente.

La mezcla húmeda se somete luego a atrición como una mezcla húmeda con alto contenido de sólidos en condiciones de mezcladura con cizalladura alta y alto contenido de sólidos, en las cuales la celulosa microcristalina llega a desgastarse en partículas ultrafinas de tamaño submicrométrico, que son coloidalmente estables una vez dispersadas. La estabilidad coloidal se ve facilitada ulteriormente por inclusión del hidrocoloide protector. Los hidrocoloides protectores pueden realizar una o más de varias funciones. Los mismos actúan como barrera entre y/o alrededor de las partículas de celulosa microcristalinas, supuestamente por unirse a o reemplazar las fuerzas de enlaces de hidrógeno entre ellas, y forman así una barrera entre dichas partículas para evitar la queratinización de las mismas. En segundo lugar, aquéllos actúan como adyuvantes de dispersión para facilitar la dispersión y rehidratación de las partículas de celulosa microcristalinas cuando las composiciones de sólidos secos de celulosa microcristalina se redispersión. Adicionalmente, aquéllos pueden contribuir a suspender y/o alterar las propiedades reológicas de la suspensión.

La reducción de la celulosa microcristalina al tamaño de partícula coloidal se lleva a cabo por cizalladura húmeda con alto contenido de sólidos de la mezcla de celulosa microcristalina, solución de sal inorgánica y coloide protector. El uso de un extrusor estándar, preferiblemente de tornillos múltiples, es un medio preferido para reducir el tamaño de partícula de la celulosa microcristalina. Pueden utilizarse también otros equipos estándar para las operaciones de

5 cizalladura húmeda, tales como mezcladores planetarios, por ejemplo, mezcladores Hobart y laminadores de rodillos, particularmente aquéllos que tienen tres rodillos o más. Es importante que el equipo utilizado proporcione acción de cizalladura fuerte y proporcione una acción abrasiva de atrición intensa sobre la celulosa microcristalina, por ejemplo, por forzamiento de la mezcla a través de conductos de sección transversal limitada tales como los encontrados en las placas perforadas de extrusores y diversos otros equipos de mezcladura, u otros conductos estrechos tales como entre cilindros de laminadores de rodillos. Se prefiere el proceso de extrusión debido a su facilidad de operación en el procesamiento de alta capacidad con alto contenido de sólidos y por su eficacia en la producción de partículas muy finas de celulosa microcristalina.

10 En el proceso de esta invención, el primer paso comprende mezclar celulosa microcristalina no sometida a atrición y el hidrocoloide. El agente anti-resbalamiento se añade antes del amasado con cizalladura alta. Como se ha indicado anteriormente, es posible también combinar la celulosa microcristalina y el agente anti-resbalamiento antes de la adición del hidrocoloide.

15 La mezcla húmeda se somete luego a amasado con alta cizalladura durante un tiempo y bajo fuerzas de cizalladura suficientes para reducir la celulosa microcristalina a un tamaño de partícula en el cual aproximadamente 80% a 100%, de modo ventajoso aproximadamente 90% a 100%, de la celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula no mayor que 1  $\mu\text{m}$  y es coloidalmente estable cuando se dispersa en medios acuosos. El hidrocoloide está unido estrechamente a la celulosa microcristalina.

20 La composición de celulosa microcristalina húmeda que ha sufrido atrición resultante de la extrusión u otro proceso de amasado adecuado, puede recuperarse y dispersarse luego como agente estabilizador/suspendedor para suspensión y dispersiones y/o puede procesarse, secarse y dispersarse luego para tales usos. Los pasos de procesamiento ulteriores, si se utilizan, pueden implicar la preparación de una dispersión inicial, homogeneización de la dispersión resultante, secado por la misma, por ejemplo, por secado mediante pulverización u otros medios adecuados, todos los cuales están dentro de la experiencia en la técnica.

25 Dependiendo de los ingredientes de partida y las ratios en que se empleen los mismos, las composiciones de esta invención, comprenden por tanto una composición de celulosa microcristalina ultrafina sometida a atrición que comprende un agente anti-resbalamiento y partículas de celulosa microcristalinas que tienen un tamaño de partícula como se ha descrito anteriormente y un hidrocoloide protector, en la cual la ratio en peso de celulosa microcristalina a coloide protector está comprendida en el intervalo de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 90:10, con preferencia desde 70:30 a 85:15.

30 El producto ultrafino de celulosa microcristalina/hidrocoloide coloidalmente estable de esta invención se utiliza en dispersiones, emulsiones, suspensiones y análogas en una cantidad de aproximadamente 0,05-15% en peso, ventajosamente 0,03 a 5% en peso, con preferencia aproximadamente 0,05 a 3% en peso, y se emplea como una carga o agente de aumento de volumen, en una cantidad de aproximadamente 1-15% en peso, basada en el producto final. Para aplicaciones alimentarias, puede utilizarse adecuadamente 0,05-15% en peso.

### 35 Composición

Los productos preparados por el presente proceso difieren de los preparados por los procesos de la técnica anterior. En comparación con los productos preparados por los procesos de las patentes de Kamada et al y Venables et al. expuestas anteriormente, en los cuales se utiliza un adyuvante de atrición sólido, los productos de la presente invención exhiben distribución molecular de la sal inorgánica en todo el hidrocoloide/composición cristalina en lugar de encontrarse en la forma de partículas inorgánicas finas. La distribución heterogénea del hidrocoloide enlazado estrechamente unido a la celulosa microcristalina coloidal proporciona un comportamiento reológico singular del polvo redispersado. En comparación con el proceso de Tuason et al. expuesto anteriormente, en el cual los componentes de celulosa microcristalina sometida previamente a atrición y alginato de sodio se combinan simplemente en una papilla, de tal manera que el alginato está hidratado uniformemente cuando se añade la sal soluble del metal divalente, se somete luego a cizalladura fuerte por ejemplo en un homogeneizador, y se seca para atrapar las partículas coloidales de celulosa microcristalina dentro de una matriz de gel alginato de calcio, los productos de la presente invención exhiben un tamaño de partícula coloidal más fino con polímero de alginato unido y heterogéneo enlazado fuertemente debido a la cizalladura húmeda con alto contenido de sólidos de la torta húmeda de celulosa microcristalina y el hidrocoloide parcialmente hinchado en presencia del agente anti-resbalamiento.

50 Las composiciones de la presente invención están "codesgastadas por atrición", lo que significa que la MCC y el hidrocoloide se han combinado antes de la aplicación de fuerzas de cizalladura fuerte a la combinación. Las mismas se caracterizan por propiedades físicas no alcanzables hasta ahora. Todas las composiciones contienen al menos 70% de MCC y tienen un tamaño medio de partícula menor que 10  $\mu\text{m}$ . Como se utiliza en esta memoria, el tamaño de partícula se refiere al valor obtenido por el procedimiento de ensayo descrito más adelante. Las composiciones preferidas tienen una distribución de tamaños de partícula (determinada también por el procedimiento de ensayo descrito más adelante) que depende del o los hidrocoloides utilizados. Específicamente, la presente invención describe una composición codesgastada por atrición que comprende:

(a) al menos 70% en peso de celulosa microcristalina, en donde 80% a 100% de la celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula no mayor que 1 µm y es coloidalmente estable cuando se dispersa en agua;

(b) un hidrocoloide seleccionado de un carragenano, alginato de propilenglicol o una combinación de un carragenano y otro hidrocoloide; y

5 (c) una sal inorgánica soluble en agua; en donde la celulosa microcristalina y el hidrocoloide están codesgastados por atrición y el hidrocoloide está estrechamente unido a la celulosa microcristalina, y la composición codesgastada por atrición tiene un tamaño medio de partícula menor que 10 µm y en donde:

(i) cuando el hidrocoloide es un carragenano, al menos 50% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 3,5 µm,

10 (ii) cuando el hidrocoloide es alginato de propilenglicol, al menos 30% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 3,5 µm, y

(iii) cuando el hidrocoloide es una combinación de un carragenano y otro hidrocoloide, al menos aproximadamente 20% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que aproximadamente 3,5 µm.

15 Los productos de la presente invención pueden utilizarse donde se utilizan actualmente grados coloidales de MCC, con inclusión de bebidas de chocolate susceptibles de calentamiento en retorta, rellenos de repostería estables al horneado, postres helados, sistemas de alimentación oxigenados, y aderezos de ensalada. Estos productos son particularmente adecuados para bebidas procesadas UHT, lácteas y no lácteas, tales como las que contienen proteína de soja o aislado de soja frescos, polvo de cacao, y aditivos nutricionales tales como vitaminas y minerales. Adicionalmente, este nuevo producto MCC coloidal amplía la funcionalidad del producto abriendo nuevas

20 oportunidades para la MCC coloidal. Las nuevas aplicaciones del producto se deben a las propiedades nuevas y/o mejoradas del mismo. Éstas incluyen las propiedades siguientes: reactividad reducida con las proteínas, estabilidad mejorada a la congelación-descongelación en productos lácteos cultivados a pH bajo, funcionalidad mejorada en suspensión con mayor tolerancia al procesamiento en bebidas preparadas UHT, modificación mejorada de la textura en productos cremosos UHT y estabilidad al calor mejorada en rellenos de repostería. Debido a su reactividad reducida

25 con las proteínas, las composiciones pueden utilizarse a niveles bajos, pero con más amplitud de procesamiento dado que el intervalo de efectividad es más amplio por lo que la cantidad no es estrechamente crítica. Productos de mezcla seca (salsas instantáneas, salsas de carne, sopas, bebidas de cacao instantáneas, etc.), sistemas lácteos de pH bajo (crema agria/yogur, bebidas de yogur, yogur congelado estabilizado), artículos horneados (rellenos de tartas/pasteles), bebidas (tragos con sabor cítrico, etc.) y productos etiquetados son todos ellos áreas de aplicación. Otros usos son como agente de aumento de volumen en sistemas alimenticios no acuosos, por ejemplo, mantequilla de cacahuete, etc. y en sistemas alimenticios de baja humedad, como excipiente para tabletas masticables, componentes activos de enmascaramiento del sabor tales como APAP, aspirina, ibuprofeno, etc., agente de suspensión, y agente de liberación controlada en aplicaciones farmacéuticas. Estos nuevos productos coloidales un adecuados también para uso como

30 sistema de suministro para agentes saborizantes e ingredientes nutracéuticos en aplicaciones alimentarias, farmacéuticas y agrícolas (con inclusión de piensos animales), y como agente de liberación sostenida de compresión directa. Los mismos son útiles también en formas de dosificación farmacéuticas tales como tabletas, films y suspensiones. Adicionalmente, aquéllos pueden utilizarse como espesantes, en espumas, cremas y lociones para aplicaciones de cuidado personal (piel, pelo), y como agentes de suspensión, para uso con pigmentos y cargas en productos cerámicos, colorantes, cosméticos, y cuidado de la boca y en aplicaciones industriales tales como materiales

35 cerámicos, sistemas de suministro para pesticidas que incluyen insecticidas y en otros productos agrícolas.

A fin de ilustrar la presente invención, se exponen los ejemplos siguientes.

En los ejemplos, se utilizaron los materiales estándar y procedimientos de ensayo siguientes:

I. "Tamaño Medio de Partícula" y Distribución de Tamaños de Partícula -

45 Se preparó una dispersión con un Mezclador Waring (serie 700), utilizando un tazón de 1000 ml, a una velocidad de 18.000 a 19.000 rpm controlada por un transformador Powerstat que permite aumentar la velocidad del Mezclador Waring gradualmente para evitar salpicaduras.

1. Pesar 16 g ( $\pm 0,01$  g) de polvo en una navecilla de pesada.

2. El pesar 587  $\pm 1$  g de agua destilada o desionizada en una probeta graduada de 500 ml y verterla en el tazón del mezclador.

50 3. Llevar lentamente la velocidad del mezclador hasta aproximadamente 30 volts con el transformador. Añadir el polvo al centro del agua, teniendo cuidado para evitar que la misma se adhiera a los bordes del tazón.

4. Después de la adición del polvo, volver a poner la tapa del tazón y mezclar durante 15 segundos.

5. Después de 15 segundos de mezcladura, aumentar el voltaje a 115 tan rápidamente como sea posible, y mezclar a 115 volts durante 2 minutos.



## ES 2 752 452 T3

6. Guardar la dispersión en una botella Nalgene de 500 ml.

El tamaño medio de partícula y la distribución de tamaños de partícula se midieron utilizando un analizador de la distribución de tamaños de partícula por dispersión estática de la luz, **Horiba** LA-910 (disponible de Horiba Instruments, Inc., Irvine, Calif.).

5 II. Contenido de  $\text{Ca}^{++}$  y cloruro de calcio - medido por el Método de Test de Absorción Atómica del Calcio a la Llama:

Procedimiento:

A. Preparación del Estándar/Blanco:

1. Preparar una solución de cloruro de lantano al 5% como sigue:

10 Pesar exactamente 12,5 g de cloruro de lantano heptahidratado y transferirlos a un matraz aforado de 250 ml que contiene aproximadamente 100 ml de ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N. Dejarlos en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos, retirar y dejar enfriar a la temperatura ambiente, completando luego a volumen con HCl 0,1 N.

2. Preparar un stock estándar de 100 ppm de calcio como sigue:

15 transferir 10,0 ml de estándar comercial de 1000 ppm de calcio (Thermo Orion #922006, VWR #34183-182) a un matraz aforado de 100 ml que contiene aproximadamente 50 ml de HCl 0,1 N, agitar bien y completar a volumen con HCl 0,1 N.

3. Preparar estándares de 2, 4, 7, 10, 13 y 16 ppm de calcio como sigue:

Transferir 2, 4, 7, 10, 13 y 16 ml del stock estándar de 100 ppm de calcio a matraces aforados de 100 ml etiquetados de que contienen 10 ml de solución de cloruro de lantano al 5% y aproximadamente 50 ml de HCl 0,1 N. Agitar bien y completar a volumen con HCl 0,1 N.

20 4. Preparar una solución en blanco como sigue:

Transferir 10 ml de solución de cloruro de lantano al 5% a un matraz aforado de 100 ml y completar a volumen con HCl 0,1 N.

B. Preparación de la Muestra:

1. Realizar el test de pérdida por secado (LOD) en todas las muestras para determinar el porcentaje de guía humedad.

25 2. Transferir 200 mg de muestra de MCC a un matraz aforado etiquetado de 100 ml con aproximadamente 50 ml de HCl 0,1 N.

3. Dejar en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, retirar y dejar enfriar a la temperatura ambiente.

4. Añadir 10 ml de solución de cloruro de lantano al 5% y completar hasta volumen con HCl 0,1 N.

5. Centrifugar 3500 rpm/5 minutos y transferir el sobrenadante a un tubo de cultivo de 13 x 100 mm.

30 6. Diluir en caso necesario con HCl 0,1 N que contiene cloruro de lantano al 0,5% hasta alcanzar resultados dentro del intervalo de 2 a 16 ppm de calcio de la curva estándar.

C. Análisis:

Instrumento: espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer Analyst 300

Lámpara: Calcio

35 Longitud de onda: 422,8 nm

Medida de la Señal: Media de Tiempo

Tipo de Llama: Aire/Acetileno

Flujo de Oxidante: 10,0 L/min

Flujo de Combustible: 3,0 L/min

40 Anchura de Rendija: 0,7

Tiempo de Lectura: 5 segundos

Tiempo de Retardo: 28 segundos

Calibración: Lineal

D. Cálculo:

$$\text{Peso de calcio (mg)} = \text{ppm calcio} \cdot 100 \cdot \text{Factor de Dilución}/1000$$

$$5 \quad \% \text{ Calcio} = (\text{peso de calcio (mg)}/\text{peso de muestra (mg)}) \cdot (100 - \% \text{ LOD}/100) \cdot 100$$

$$\% \text{ Cloruro de calcio} = \% \text{ calcio} \cdot (110,98/40,08)$$

10 III. Estabilidad al Horneado (Calor) - la estabilidad al horneado se determinó por medida de la retención de la forma por el procedimiento siguiente. La retención de la forma se define como la capacidad de una preparación de relleno de fruta para retener su forma y volumen iniciales después de permanecer en el horno durante un periodo de tiempo definido a una temperatura dada. Un volumen definido de preparación de relleno de fruta (aproximadamente 35 g) se pone en un anillo estandarizado (3,5 cm), que se encuentra sobre un papel graduado con círculos concéntricos. El relleno de fruta se calienta durante un periodo de tiempo definido a una temperatura específica (usualmente 10° de minutos a 400°F (204,4°C)) en un horno ventilado. Después de tratamiento térmico, se mide la expansión del relleno de fruta. La expansión se expresa como porcentaje [(diámetro final - diámetro inicial)/diámetro inicial x 100].

Ejemplo I

20 En un mezclador Hobart de 5 galones (18,9 L), se mezcló 1744,9 g de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44% con 90,8 g de iota-carragenano para obtener una ratio de sólidos de MCC a iota-carragenano de 90/10 partes en peso. Se añadieron 27,7 g de una solución al 30% de CaCl<sub>2</sub>, y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, permitiendo por tanto que el mismo se sometiera a un perfil alto de trabajo que facilitaba la formación de partículas de celulosa microcristalinas coloidales

25 Se dispersaron 418,6 g del extrudato MCC/iota-carragenano en 2581,4 g de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo. El secado por pulverización se realizó como sigue: la papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando atomización a través de una tobera de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad tal que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación entrada/salida del aire del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como viscosidad y características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

35 Se obtuvo un polvo coloidal de MCC, dispersable en agua, que tenía una distribución muy fina de tamaños de partículas coloidales. El análisis del tamaño de partícula por difracción de luz láser demostró que el polvo tenía un tamaño medio de partícula de 5,33 µm y una distribución de tamaños de partícula con 85% de las partículas inferiores a 3,5 µm. Cuando se dispersó en agua desionizada, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad Brookfield inicial de 1100 cps y una viscosidad de 1150 cps cuando se testó de nuevo después de 24 horas.

Ejemplo comparativo I (sin agente anti-resbalamiento)

40 En un mezclador Hobart de 5 galones (18,9 L) se mezcló 1744,9 g de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos comprendido entre 38 y 44% con 90,8 g de iota-carragenano para obtener una ratio de sólidos de MCC a iota-carragenano de 90/10 partes en peso. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla, y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato era muy resbaladiza, y por tanto no se obtuvo la fricción o perfil de trabajo necesario en el extrusor para desintegrar mecánicamente los agregados de MCC a fin de producir partículas coloidales. La evaluación microscópica del extrudato reveló que las partículas de MCC eran grandes y no habían sufrido desgaste por atrición, por lo que no eran coloidales.

Ejemplo II

Ejemplo comparativo I (sin agente anti-resbalamiento)

50 En un mezclador Hobart de 5 galones (18,9 L) se mezcló 1550,5 g de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos comprendido entre 38 y 44% con 136,6 g de iota-carragenano para obtener una ratio de sólidos de MCC a iota-carragenano de 85/15 partes en peso. Se añadieron 40 g de una solución de CaCl<sub>2</sub> al 30% y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era

resbaladiza, permitiendo por tanto que la misma se sometiera a un perfil de trabajo alto que facilitaba la formación de partículas de celulosa coloidales microcristalinas.

Se dispersaron 584,4 g del extrudato MCC/iota-carragenano en 2415,6 gramos de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo. El secado por pulverización se realizó como sigue: la papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización con abertura de 0,1 pulgada (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad tal que proporcionara la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como viscosidad y características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución muy fina de tamaños de partícula coloidales. El análisis del tamaño de partícula por difracción de luz láser demostró que el polvo tenía un tamaño medio de partícula de 4,27 µm. Cuando se dispersó en agua, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad inicial de 1700 cps y una viscosidad de establecimiento de 2450 cps cuando se testó de nuevo después de 24 horas, lo que sugería una interacción efectiva, es decir una red de gel satisfactorio, entre la MCC y el iota-carragenano.

Un nivel de 0,5% de esta celulosa microcristalina/iota-carragenano 85/15 proporcionaba una suspensión estable de cacao en una bebida nutracéutica de chocolate susceptible de calentamiento en retorta y una bebida de chocolate procesada a UHT basada en proteína de soja.

Ejemplo comparativo II (nivel insuficiente de agente anti-resbalamiento)

En un mezclador Hobart de 5 galones (18,9 L), se mezcló 1539,3 g de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44%, con 127,6 g de iota-carragenano para obtener una ratio de sólidos de MCC a iota-carragenano de 85/15 partes en peso. Se añadieron 25,0 g de una solución de CaCl<sub>2</sub> al 30%, y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato era todavía resbaladiza, y por tanto no se obtuvo la fricción o perfil de trabajo necesaria en el extrusor para desintegrar mecánicamente los agregados de MCC en partículas ultrafinas. La evaluación microscópica del extrudato reveló que las partículas de MCC eran grandes y no estaban desgastadas por atrición, por lo que no eran coloidales. La cantidad de sal de calcio añadida era insuficiente para competir por el agua con el carragenano, por lo que permitía que la goma de carragenano se solvata ulteriormente.

Ejemplo III

En un mezclador Hobart de 5 galones (18,9 L), se mezcló 1915,3 g de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44%, con 387,1 g de iota-carragenano para obtener una ratio de sólidos de MCC a iota-carragenano de 70/30 partes en peso. Se añadieron 75,0 g de una solución de CaCl<sub>2</sub> al 30%, y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, permitiendo así que el mismo se sometiera a un perfil alto de trabajo que facilitaba la formación de partículas microcristalinas coloidales de celulosa.

Se dispersaron 309,3 g del extrudato MCC/iota-carragenano en 2690,7 g de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo. El secado por pulverización se realizó como sigue: la papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como viscosidad y características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución de tamaños de partícula coloidal muy fina. Cuando se dispersó en agua, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad inicial de 2000 cps y una viscosidad de establecimiento de 12.900 cps cuando se testó de nuevo después de 24 horas, lo que sugería una interacción eficaz, es decir, una red de gel satisfactoria entre la MCC y el iota-carragenano.

Un yogur edulcorado preparado utilizando 0,25% en peso de este polvo celulosa microcristalina/iota-carragenano 70/30 tenía una consistencia suave y textura brillante. Cuando se sometió a condiciones de congelación/descongelación, el producto basado en MCC/iota 70/30 era estable, dado que mantenía su textura suave y brillante.

## Ejemplo IV

En un mezclador Hobart de 5 galones (18,9 L) se mezcló 1947,9 g de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44% con 171,7 g de alginato de sodio para obtener una ratio de sólidos de MCC a alginato de sodio de 85/15 partes en peso. Se añadieron 33,3 g de una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 30%, y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, permitiendo así que el mismo se sometiera a un perfil alto de trabajo que facilitaba la formación de partículas microcristalinas coloidales de celulosa.

Se dispersaron 258,6 g del extrudato MCC/alginato en 2741,4 g de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo. El secado por pulverización se realizó como sigue: La papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como viscosidad y características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución de tamaños de partícula coloidal muy fina. El análisis del tamaño de partícula por difracción de luz láser demostró que el polvo tenía un tamaño medio de partícula de 6,04  $\mu\text{m}$ . Cuando se dispersó en agua, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad inicial de 1675 cps y una viscosidad de establecimiento después de 24 horas de 1725 cps.

## Ejemplo V (MCC/A-H kappa-carragenano 85/15)

En un mezclador Hobart de 5 galones (18,9 L) se mezclaron 1938,1 gramos de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44% con 168,9 gramos de kappa-carragenano de calcio completamente modificado para obtener la ratio de sólidos de MCC a kappa-carragenano deseada. Se añadieron 100 gramos de una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 15% y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, lo que le permitía someterse a un alto perfil de trabajo que facilitaba la formación de partículas coloidales de celulosa microcristalina.

Se dispersaron 331,1 gramos del extrudato MCC/kappa-carragenano en 2268,9 gramos de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). Se añadieron 1,35 gramos de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y se mezcló durante varios minutos para ajustar el pH a 8,0-8,5. La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo. El secado por pulverización se realizó como sigue: La papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como la viscosidad y las características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución muy fina de tamaños de partícula en donde el 50% de las partículas eran menores que 3,5  $\mu\text{m}$ . Cuando se dispersó en agua, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad inicial de 725 cps y una viscosidad de establecimiento de 3.350 cps.

En una aplicación de bebida nutracéutica de chocolate procesada UHT, la MCC/kappa-carragenano 85/15 utilizada al 0,10% proporcionó una suspensión de cacao estable.

## Ejemplo VI (MCC/pectina HM 70/30)

En un mezclador Hobart de 5 gal (18,9 L), se mezclaron 1676,5 de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44% con 100 gramos de una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 30%, y se mezcló durante varios minutos. Se agregaron 324,1 gramos de pectina rica en metoxilo (HM) para obtener la ratio deseada de sólidos de MCC a pectina HM. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, lo que le permitía someterse a un alto perfil de trabajo que facilitaba la formación de partículas coloidales de celulosa microcristalina.

Se dispersaron 315,1 gramos del extrudato MCC/iota-carragenano en 2684,9 gramos de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). Se añadieron 3 gramos de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y se mezcló durante varios minutos para ajustar el pH a 5,0-5,4. La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo. El secado por pulverización se realizó como sigue: La papilla

homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como la viscosidad y las características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución muy fina de tamaños de partícula. El análisis del tamaño de partícula por difracción de luz láser de su dispersión al 2,6% mostró que tenía un tamaño mediano de partícula de 6,56 µm y un tamaño medio de partícula de 8,98 µm. Cuando se dispersó en agua, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad inicial de 675 cps y una viscosidad de establecimiento de 975 cps.

En una aplicación de yogur bebible, la MCC/Pectina HM 70/30 utilizada al 0,33% produjo una estabilización satisfactoria.

#### Ejemplo VII (MCC/PGA 70/30)

En un mezclador Hobart de 5 gal (18,9 L), se mezclaron 1.089,8 gramos de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44% con 197,2 gramos de alginato de propilenglicol (PGA) con un alto grado de esterificación (DE) para obtener la ratio deseada de sólidos de MCC a PGA. Se añadieron 65 gramos de una solución de CaCl<sub>2</sub> al 30% y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se pasó varias veces a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, lo que le permitía someterse a un alto perfil de trabajo que facilitaba la formación de partículas coloidales de celulosa microcristalina. Se dispersaron 312,0 gramos del extrudato MCC/PGA en 2688 gramos de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo. El secado por pulverización se realizó como sigue: La papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como la viscosidad y las características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución muy fina de tamaños de partícula. El análisis del tamaño de partícula por difracción de luz láser de su dispersión al 2,6% mostró que tenía un tamaño mediano de partícula de 5,87 µm y un tamaño medio de partícula de 7,40 µm.

En una aplicación de yogur bebible, la MCC/PGA 70/30 utilizada al 0,35% produjo una estabilización satisfactoria.

#### Ejemplo VIII (MCC/iota-carragenano/pectina HM 75/15/10)

En un mezclador Hobart de 5 gal (18,9 L), se mezclaron 1818,8 gramos de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44% con 163,7 gramos de iota-carragenano para obtener la ratio deseada de sólidos de MCC a iota-carragenano. Se añadieron 200 gramos de una solución de CaCl<sub>2</sub> al 15% y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se hizo pasar (1 sola pasada) a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos. Se añadieron 108 gramos de pectina rica en metoxilo (HM) a la mezcla MCC/iota-carragenano. Ésta se pasó varias veces a través del extrusor para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, lo que le permitía someterse a un alto perfil de trabajo que facilitaba la formación de partículas coloidales de celulosa microcristalina.

Se dispersaron 343,6 gramos del extrudato de MCC/iota-carragenano/pectina HM en 2656,4 gramos de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo.

El secado por pulverización se realizó como sigue: La papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como la viscosidad y las características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución muy fina de tamaños de partícula con 21% de las partículas inferiores a 3,5 µm. Cuando se dispersó en agua, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad inicial de 725 cps y una viscosidad de establecimiento de 925 cps.

En una aplicación de producto yogur edulcorado, la MCC/iota-carragenano/ pectina HM 75/15/10 utilizada al nivel de 0,25% produjo un yogur edulcorado que tenía una consistencia suave y una textura brillante. Cuando se sometió a condiciones de congelación/descongelación, el producto MCC/iota-carragenano/pectina HM era estable, dado que mantenía su textura suave y brillante.

5 Ejemplo IX (MCC/iota-carragenano/goma de xantano 75/15/10)

En un mezclador Hobart de 5 gal (18,9 L), se mezclaron 1818,8 gramos de torta húmeda de celulosa microcristalina (MCC) con un contenido de sólidos que oscilaba entre 38 y 44% con 163,7 gramos de iota-carragenano para obtener la ratio deseada de sólidos de MCC a iota-carragenano. Se añadieron 200 gramos de una solución de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O al 15% y se mezcló durante varios minutos. La mezcla se hizo pasar (1 sola pasada) a través de un extrusor de dos tornillos co-rotativos. Se añadieron 107,2 gramos de goma de xantano a la mezcla MCC/iota-carragenano. Ésta se pasó varias veces a través del extrusor para cizallar la mezcla y desmenuzar los agregados microcristalinos. La consistencia resultante del extrudato no era resbaladiza, lo que le permitía someterse a un alto perfil de trabajo que facilitaba la formación de partículas coloidales de celulosa microcristalina.

15 Se dispersaron 343,5 gramos del extrudato de MCC/iota-carragenano/pectina HM en 2656,6 gramos de agua destilada a aproximadamente 160°F (71,1°C). La papilla resultante se pasó a través de un homogeneizador Manton Gaulin a 2500 psi (17,2 MPa) y se secó por pulverización para formar un polvo.

20 El secado por pulverización se realizó como sigue: La papilla homogeneizada se alimentó a un secador de pulverización Bowen de 3 pies (0,9144 m) utilizando una tobera de atomización de 0,1 pulgadas (0,00254 m) de abertura. La papilla se alimentó al secador por medio de una bomba Moyno de alimentación variable a una velocidad que proporcionaba la temperatura de salida deseada. La temperatura de operación del aire de entrada/salida del secador de pulverización era aproximadamente 195°C/95°C. Las condiciones del secado por pulverización se ajustaron dependiendo de propiedades de la alimentación tales como la viscosidad y las características del producto secado resultante, y del rendimiento subsiguiente.

25 Se obtuvo un polvo coloidal de MCC dispersable en agua que tenía una distribución muy fina de tamaños de partícula con un 26% de las partículas inferiores a 3,5 µm. Cuando se dispersó en agua, su dispersión al 2,6% exhibía una viscosidad inicial de 450 cps y una viscosidad de establecimiento de 700 cps.

Ejemplo X

Se preparó una composición de relleno de fruta a partir de los componentes siguientes. Todas las cantidades se expresan en partes en peso. En este Ejemplo, se utilizaron los materiales siguientes:

30 GRINSTED LA410 - pectina amidada con bajo contenido de éster, disponible de Danisco.

COLFLO 67 - almidón cocinado modificado de maíz céreo, disponible de National Starch.

Concentrado de Frambuesa - 20% de sólidos de fruta, disponible de IFF.

MCC/alginate de sodio - preparado como se describe anteriormente en el Ejemplo IV.

Componente	Cantidad
GRINSTED LA410	5
MCC/Alginato de Sodio	5
Agua	420
Azúcar	337
Almidón COLFLO 67	20
Concentrado de frambuesa	200
Sorbato de potasio	1
Lactato de potasio al 3% en agua	5
Ácido cítrico al 50% en agua	7
Sólidos Brix	43%
Viscosidad en caliente, cP	13.800
Estabilidad al horneado	11%
Fuerza de gel, gramos	75

5 El GRINSTED LA410 y MCC/Alginato de Sodio se mezclaron en seco y se dispersaron luego en agua utilizando una mezcladura de alta cizalladura durante 7 minutos. La muestra se calentó luego a 90°C mientras se agitaba. Se añadió una mezcla seca de almidón COLFLO 67, azúcar y sorbato de potasio con agitación. Después de cocinado durante 10 minutos para asegurar que se había dispersado el almidón, se añadió el concentrado de frambuesa y la muestra se calentó nuevamente y se mantuvo durante 10 minutos a una temperatura de 87°C a 90°C. Se determinó Brix utilizando un refractómetro. Se agregaron secuencialmente las soluciones de lactato de calcio y ácido cítrico. El relleno de fruta se vertió en frascos. La viscosidad en caliente se midió utilizando un husillo Brookfield RVT #4, a 10 rpm después de 1 minuto. Las muestras se enfriaron a la temperatura ambiente y se refrigeraron antes de realizar los tests de fuerza de gel y estabilidad al horneado.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición codesgastada por atrición que comprende:
  - (a) al menos 70% en peso de celulosa microcristalina, en donde 80% a 100% de la celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula no mayor que 1  $\mu\text{m}$  y es coloidalmente estable cuando se dispersa en medios acuosos;
  - 5 (b) un hidrocoloide seleccionado de un carragenano, alginato de propilenglicol o una combinación de un carragenano y otro hidrocoloide; y
  - (c) una sal inorgánica soluble en agua;

en donde la celulosa microcristalina y el hidrocoloide están codesgastados por atrición, el hidrocoloide está estrechamente unido a la celulosa microcristalina,
- 10 y la composición codesgastada por atrición tiene un tamaño medio de partícula menor que 10  $\mu\text{m}$ , y en donde:
  - (i) cuando el hidrocoloide es un carragenano, al menos 50% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 3,5  $\mu\text{m}$ ,
  - (ii) cuando el hidrocoloide es alginato de propilenglicol, al menos 30% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 3,5  $\mu\text{m}$ , y
  - 15 (iii) cuando el hidrocoloide es una combinación de un carragenano y otro hidrocoloide, al menos 20% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 3,5  $\mu\text{m}$ , y en donde el tamaño de partícula se ha determinado conforme al procedimiento descrito en la descripción.
2. Una composición según la reivindicación 1, que tiene un contenido de  $\text{Ca}^{++}$  de 0,18 a 3,5% en peso basado en el peso total de la composición.
- 20 3. Una composición según la reivindicación 1, en donde la cantidad del hidrocoloide es de 15% a 30% en peso basado en el peso total de hidrocoloide y celulosa microcristalina.
4. Una composición según la reivindicación 1, en donde la cantidad de celulosa microcristalina es de 70% a 85% en peso basado en el peso total de hidrocoloide y celulosa microcristalina.
- 25 5. Una composición según la reivindicación 1, en donde la sal inorgánica está presente en una cantidad igual a al menos 1% en peso basado en el peso total de la composición.
6. Una composición según la reivindicación 5, en donde la sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en cloruro de sodio, cloruro de calcio, lactato de calcio, tartrato de calcio y monofosfato de calcio.
7. Una composición según la reivindicación 5, en donde la sal inorgánica es cloruro de calcio.
- 30 8. Un proceso para preparar una composición de celulosa microcristalina codesgastada por atrición, comprendiendo dicho proceso los pasos de:
  - (a) mezclar un hidrocoloide en la forma de un polvo seco con una torta húmeda de celulosa hidrolizada no desgastada por atrición que contiene 40-60% en peso de agua;
  - (b) añadir una solución acuosa de una sal inorgánica antes del mojado e hinchamiento uniformes del polvo de hidrocoloide para formar una mezcla de celulosa microcristalina, un hidrocoloide y sal inorgánica; y
  - 35 (c) someter la mezcla de hidrocoloide parcialmente hidratado y partículas de celulosa microcristalina a condiciones de mezcla de sólidos con alta cizalladura durante un tiempo y bajo fuerzas de cizalladura suficientes para reducir la celulosa microcristalina a un tamaño de partícula en el cual 80% a 100% de la celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula no mayor que 1  $\mu\text{m}$  y es coloidalmente estable cuando se dispersa en agua, y para forzar la asociación entre la partícula microcristalina y el hidrocoloide; en donde el hidrocoloide parcialmente hinchado facilita la atrición de la celulosa microcristalina para proporcionar partículas coloidales; y en donde la sal inorgánica está presente en una cantidad de 0,8% a 3,0% en peso basado en el peso total de sólidos en dicha composición.
  - 40
9. El proceso de la reivindicación 8, en el cual el hidrocoloide se selecciona de carragenanos o alginato de propilenglicol.
10. El proceso de la reivindicación 8, en el cual la sal inorgánica es una sal divalente.
- 45 11. El proceso de la reivindicación 10, en el cual la sal divalente es cloruro de calcio.
12. El proceso de la reivindicación 8, en el cual la cantidad de sal inorgánica es de 1,0% a 3,0% en peso basado en el peso total de sólidos en la mezcla y el hidrocoloide es un carragenano.



13. El proceso de la reivindicación 8, en el cual la cantidad de sal inorgánica es de 0,8% a 2,0% en peso basado en el peso total de sólidos en la mezcla y el hidrocoloide es un alginato.

14. Un producto alimenticio, una composición farmacéutica, una composición cosmética, una forma de dosificación farmacéutica o una composición industrial que comprende la composición de la reivindicación 1.