

327939

P - 32.090

" W.R. Grace & Co.  
51



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de W.R. GRACE & CO., entidad Norteamericana, establecida en 7 Hanover Square, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO ALIMENTICIO DESHIDRATADO"

=====

Este invento se refiere a la preparación de postres y confites de gelatina liofilizados.

5 Las gelatinas comestibles preparadas a partir de materiales de colageno son productos bien conocidos. Convencionalmente, la utilización de estos productos por el consumidor comprende disolver la gelatina en una pequeña cantidad de agua caliente y después de ésto diluir aún más y enfriar a baja temperatura la mezcla diluida. El proceso de enfriamiento permite que la gelatina se solidifique, después de lo cual está dispuesta para ser servida. Estos pos

10



5 tres de gelatina son vendidos con una variedad de sabores y formas, Pueden contener, además de gelatina, azúcar como un agente endulzador, agentes saporíferos, endulzadores artificiales tales como ciclamatos o sacarina, o pueden ser gelatina pura natural sin modificar.

10 Los geles formados pueden ser considerados como ré tí cu lu os de gelatina dispersados en una formación fibrilar o laminar. El grado de dispersión es en la mayor parte coloidal. Los elementos estructurales del sistema de gelatina están sub  
10 divididos por uniones mecánicas incluyendo fuerzas intermicelares de tal manera que la porción de líquido está subdividida en lioesferas.

15 Los postres de gelatina en su forma convencional proporcionan un tipo de alimento de confite con un alto contenido en proteínas. Debido a su naturaleza delicada, los productos de gelatina han estado, limitados hasta ahora a la forma en que son servidos. Esta limitación reside en el hecho de que, al calentar, las fuerzas intermicelares no son suficientemente fuertes para retener el estado físico característico  
20 del gel y el producto simplemente "funde" o fluye.

25 Sería deseable utilizar las propiedades únicas de sabor y de gusto asociadas con los postres de gelatina en una forma mas adaptable para otros modos de servir, y que tenga la estabilidad necesaria para el consumidor o para el almacenamiento comercial sin refrigeración.

30 Correspondientemente, es un objeto del presente invento crear un método para deshidratar composiciones de gelatina con el fin de proporcionar un producto alimenticio estable que no requiere refrigeración y que generalmente retiene 'la estructura original de gel en un estado esencialmente des



hidratado. Dichos postres de gelatina en forma celular deshidratada son apropiados para partes centrales de confites, y son rápidamente rehidratables. También pueden formar fácilmente purés o compotas, jaleas y rellenos o recubrimientos superiores similares para confites y repostería.

Correspondientemente, el presente invento comprende la liofilización de postres de gelatina de una manera tal que se conserva la estructura de gel original de los productos alimenticios. La gelatina de baja densidad celular, puede formar la parte central de un dulce que tiene un recubrimiento de confitería.

La liofilización de postres de gelatina se logra de acuerdo con el presente invento secando por congelación el producto de gelatina hidratado en estado sólido o congelado. Correspondientemente, es necesario congelar o enfriar el producto de gelatina antes de comenzar la operación de deshidratación o de liofilización. La congelación se puede lograr por técnicas convencionales, tales como un enfriamiento por evaporación. El enfriamiento por evaporación implica aplicar un alto vacío al producto enfriado de gelatina y la sublimación resultante de la humedad reduce la temperatura del producto.

La presión a la que se lleva a cabo el proceso de secado por congelación o de liofilización está por debajo de la presión de vapor del hielo a la temperatura empleada. Para la mayor parte de los casos, la presión está por debajo de aproximadamente 1,5 mm de mercurio (absoluta) y preferiblemente por debajo de aproximadamente 1,0 mm de mercurio (absoluta). Todas las presiones aquí utilizadas son presiones absolutas, salvo que se indique lo contrario.

Durante el proceso de deshidratación, el calor de

15 JUN



sublimación es suministrado al producto de gelatina por medio de energía radiante, que en el aparato típico emana de una placa o superficie intercambiadora de calor. En las etapas iniciales de la liofilización, se puede requerir poco calor o ninguno, particularmente si el equilibrio de temperatura del producto se establece por enfriamiento con sublimación bajo vacío. Cuando el calentamiento desde manantiales exteriores es requerido para mantener una velocidad razonable de deshidratación, éste es proporcionado por los intercambiadores de calor. Las placas pueden ser hechas trabajar de esta manera sobre un extenso margen de temperaturas y son ajustadas para mantener la sublimación o deshidratación en un máximo, pero no tan alto que se origine la fusión o descongelación del producto. Preferiblemente, se utilizan altas temperaturas en las etapas iniciales del proceso de secado, y estas son reducidas en una forma escalonada según se aproxima la deshidratación a su fin. Así, la temperatura de la placa puede oscilar desde 120°C hasta aproximadamente 32°C, no siendo preferiblemente superior a 70°C. La temperatura del producto, sin embargo, deberá ser mantenida en un punto en que éste permanezca en el estado congelado o sin descongelar. La naturaleza de la gelatina es tal que origina la fusión o esponjado si se permite la descongelación.

Un objeto importante de este invento es producir un producto de gelatina celular en forma deshidratada en que la estructura de gel de los sólidos de gelatina permanece intacta y solamente se separa el agua. Esto da como resultado un gel celular de peso ligero o un producto esponjoso seco que tiene todas las características del producto alimenticio de gelatina original, con la excepción de que se ha separado el

15 JUN.



5 agua. El postre de gelatina convencional tiene agua como una proporción principal de su masa. Correspondientemente, el postre de gelatina en un estado deshidratado tiene una densidad que es bastante baja, de forma general del orden de 0,03 a 0,2 g por  $\text{cm}^3$ .

El proceso de secado por congelación se logra usualmente durante un periodo de tiempo que oscila entre aproximadamente 1 a 24 horas, aunque ésto depende algo de la capacidad del equipo.

10 El producto resultante secado por congelación es un material de baja densidad que puede ser rehidratado para producir el producto original si se desea. El secado por congelación altera algo las características del producto de gelatina ya que la operación de rehidratación y gelificación se puede  
15 efectuar rápidamente sin necesidad de disolución en agua y gelificación. Correspondientemente la operación de geleficación resulta acortada en una extensión tal que el resultado es un postre instantáneo de gelatina. Para este fin, el producto de gelatina secado por congelación es triturado preferiblemente a un estado finamente dividido antes de la utilización. El resultado es que el consumidor puede coger el producto de gelatina secado por congelación, mezclarlo con agua y enfriarlo hasta el estado de gelatina en un periodo de tiempo bastante corto -mucho más que con postres de gelatina convencionales.  
20  
25

Cuando la gelatina es liofilizada en planchas monolíticas, el producto puede ser utilizado como parte central para productos de dulcería o confitería. Ya que los postres de gelatina liofilizados son altamente higroscópicos, es necesario que el recubrimiento sea tal que excluya la humedad atmos-  
30



férica, especialmente cuando no se utiliza envoltura en el confite. Los recubrimientos de dulcería, tales como caramelos, chocolates o ambos, son apropiados para este fin.

5 Se pueden obtener efectos desusados con diferentes postres de gelatina con sabores, en capas que son estratificadas entre sí y secadas por congelación en este estado o pueden ser unidas entre sí en un emparedado con un recubrimiento de dulcería. Una combinación particularmente interesante es la de gelatina secada por congelación y helado de crema secado por congelación, estando descrita esta última en la patente  
10 española 318.1751

La gelatina secada por congelación representa un confite que tiene un alto contenido en proteínas. El producto puede ser utilizado también para fabricar una jalea o compota instantánea mezclándola con agua. La jalea es útil para proporcionar rellenos para pastelería. Los siguientes ejemplos ilustrarán la preparación de los productos de gelatina secados por congelación de este invento, que tienen diversos sabores y que contienen diversos frutos añadidos.  
15

20 Ejemplo 1: Se preparó un postre de gelatina de fresa del tipo exento de azúcar de la manera convencional mezclando 14 g de gelatina dotada de sabor y seca con 0,473 litros de agua hirviendo. La gelatina fue disuelta y la mezcla fue vertida en bandejas planas hasta una profundidad de aproximadamente 12 mm,  
25 fué dejada enfriar y colocada en una cámara refrigerada. Cuando se completó la solidificación de la gelatina, las bandejas fueron enfriadas mas aun hasta una temperatura de aproximadamente -23°C.

Los ejemplos que siguen ilustran otras diversas combinaciones de composiciones de postres de gelatina, tanto con  
30



azúcar como exentas de azúcar (dietéticas) y que contienen fruta. En todos los casos el procedimiento seguido es esencialmente el que se describe anteriormente.

5 Ejemplo 2: Gelatina de frambuesa (exenta de azúcar) 14 g; agua 0,473 litros.

Ejemplo 3: Gelatina de fresa (con azúcar) 42g; gelatina de plátano (con azúcar) 42 g; melocotones secados por congelación 227 g; y agua 0,473 litros (los melocotones fueron primeramente empapados en agua durante 5 minutos, se dejaron escurrir  
10 y se añadieron a la mezcla de agua y gelatina).

Ejemplo 4: Gelatina de naranja (endulzada con azúcar) 85 g; melocotones secados por congelación 227 g; agua 0,473 litros.

Ejemplo 5: Gelatina de piña y toronja (endulzada con azúcar) 85 g; agua 0,473 litros.

15 Los productos de gelatina congelados en forma de láminas delgadas fueron situados en un aparato de liofilización para secar por congelación. Las tablas I y II describen las condiciones utilizadas para llevar a cabo el proceso de secado por congelación.

20

TABLA I

Ejemplo	<u>Temperaturas (°C)</u>			<u>Vacio Placa (mm)<sup>(2)</sup></u>	
	1	4	5		
<u>Tiempo (min)</u>					
0	-27	-31	-31	65 <sup>(3)</sup>	Atm.
25	10	-29.5	-29.5	70 <sup>(3)</sup>	.45
	25	-25	-29	235	.33
	35	-19	-24	240	.34
	90	+ 8 <sup>(1)</sup>	-17	237	.32
	217	16	+ 7 <sup>(1)</sup>	190	.33
30	410	29	8	+ 7 <sup>(1)</sup>	155 .35
	1410	40	40	40	122 .30



(1) Solo transición hasta por encima de cero marcado con +  
(2) Presiones en mm de mercurio (absolutas) atm + presión atmosférica

(3) Nada de calor en las placas durante el comienzo de los ensayos.

5

TABLA II

		Temperatura (°C)		<u>Temp. de vacío placa(mm)</u>	
Ejemplo					
Tiempo (min)					
10	0	-27	-23	-	Atm.
	9	-32	-28	-	.28
	12	-33	-32	100	.25
	24	-31	-31.5	200	.34
	95	-21	-13	175	.34
15	220	-12	+10	150	.30
	414	+28	29	120	0.22
	1440	56 <sup>(4)</sup>	53	-	0.20

durante la noche.

(4) Densidad final del producto, 0,39 g por cm<sup>3</sup>.

20

Tal como se ha indicado anteriormente, los productos preparados por los precedentes ejemplos son espumas de gelatina celulares de baja densidad. Los procedimientos siguientes se emplearon para preparar una pieza de dulcería.

25

Ejemplos 6 y 7: Un producto de gelatina liofilizada preparado de acuerdo con los ejemplos 3 y 4 fue cortado en piezas de aproximadamente 12 mm de grueso, 24 mm de ancho y 72 mm de largo. Las piezas fueron sucesivamente recubiertas por inmersión con recubrimientos de caramelo y chocolate. La pieza de dulcería con alto contenido en proteínas resultante era estable en presencia de la humedad atmosférica.

30



Ejemplo 8: Se prepararon también jaleas para relleno de pastelería a partir de los productos de gelatina secados por congelación. Estas jaleas fueron preparadas triturando el producto secado del ejemplo 1 en un polvo fino y mezclando con 3 partes en peso de agua. La compota resultante era fluida y exenta de granos. Fue utilizada como relleno para productos de pastelería.

Los productos de gelatina incluyen también postres o budines con base de gelatina que contienen productos de leche. Estos productos contienen convencionalmente gelatina, azúcar y leche, en que la última es un sustitutivo del agua utilizada.

Productos similares a los postres convencionales de gelatina son las composiciones de confitería vendidas como budines "instantáneos". Estos productos contienen usualmente leche como ingredientes y un agente gelatinizador. Estos agentes gelatinizadores pueden ser un almidón previamente gelatinizado o un agente convencional formador del gel tal como un alginato o una carragenina. Estas composiciones en gran parte, y particularmente las dos últimas, requieren un agente reticulador para formar la estructura de gel. Se utilizan comunmente para este fin sales de calcio. Budines instantáneos de alginato característicos están descritos en la patente USA N° 2.808.337.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de productos a base de alginato reticulados con calcio:

Ejemplo 9: Mezcla de budin instantáneo a base de alginato (sabor de vainilla-endulzado) 170 g; leche 710 ml.

Ejemplo 10: Mezcla de budin instantáneo a base de alginato (sabor de bombón escocés-endulzado) 170 g; leche 710 ml.

Las precedentes composiciones fueron mezcladas íntimamente y colocadas en una bandeja plana. El producto fue re-



frigerado hasta solidificar y después fue congelado aproximada-  
mente a  $-23^{\circ}\text{C}$ . Los budines congelados fueron después liofili-  
zados a presiones absolutas que oscilan entre aproximadamente  
0,20 y 0,30 mm de Hg. El enfriamiento por sublimación sin ca-  
5 lor de placa hizo descender la temperatura inicial hasta apro-  
ximadamente  $-27$  a  $-28^{\circ}\text{C}$  antes del comienzo del calentamiento  
de la placa. Se inició el calentamiento de la placa después  
de 15 minutos de enfriamiento por evaporación (temperatura del  
producto por debajo de aproximadamente  $-26^{\circ}\text{C}$ ) que osciló desde  
10  $38^{\circ}\text{C}$  iniciales a  $93^{\circ}\text{C}$  en las primeras etapas y bajó durante  
el periodo de secado a aproximadamente  $50^{\circ}\text{C}$ . El tiempo total  
de liofilización fué de aproximadamente 24 horas hasta un con-  
tenido de humedad menor de 1%.

Estos productos están caracterizados por bajos conte-  
15 nidos en humedad, generalmente menos de aproximadamente 2% y  
preferiblemente menos de 1%. La baja densidad es otra carac-  
terística de los productos, que es evidentemente ventajosa  
desde el punto de vista de transporte y manipulación.

Tal como se ha indicado anteriormente, los produc-  
20 dos de postre a base de gelatina tienen una densidad con res-  
pecto a la porción atimizante de 0,03 a aproximadamente de fi-  
bras de proteínas de gelatina en forma de esponja celular y  
por tener un contenido en humedad de menos de aproximadamente  
2%. Se deberá sobreentender que la densidad anteriormente ci-  
25 tada se refiere a la porción de gelatina, incluyendo endulzado-  
res y agentes saporíferos, pero no se refiere a la porción  
de fruta, si ésta está incluida en los productos.

Tal como se indica anteriormente los productos de ge-  
latina son altamente higroscópicos. Por esta razón es aconseja-  
30 ble utilizar un recubrimiento de barrera tal como caramelo,

15 JUN



chocolate o dulce para proteger la gelatina secada por congelación de la humedad atmosférica o de otra procedencia. Es evidente que se pueden utilizar también otros recubrimientos comestibles tales como por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio, metilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa. Los productos así recubiertos pueden ser utilizados, por ejemplo, como aditivos para cereales secos o como alimentos para astronautas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de America el 18 de junio de 1.965 N<sup>o</sup> 465.835, se acoge a los beneficios del art<sup>o</sup> 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar un producto alimenticio deshidratado caracterizado por formar y geleficar un producto de postre de gelatina hidratada, y liofilizar el producto de postre de gelatina a presiones y temperaturas reducidas para producir un retículo de proteína de gelatina en forma de esponja celular con una densidad sustancialmente menor que la de la gelatina hidratada.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el producto de postre de gelatina gelificado hidratado es congelado para convertir la porción de agua del mismo al estado sólido, el producto congelado es liofilizado a



una presión absoluta de menos de aproximadamente 1,5 mm de mercurio, y se controla la velocidad de deshidratación para mantener la estructura de gelatina fibrosa en que su relación espacial original.

5                   3.- Un procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque el agua presente en el producto de gelatina es mantenida en el estado congelado sólido durante la deshidratación.

10                   4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el producto de postre de gelatina liofilizada es encerrado en un recubrimiento comestible esencialmente continuo que proporciona una barrera a la absorción de humedad por la gelatina.

15                   5.- Un procedimiento según la reivindicación 4 caracterizado porque la gelatina es dotada de sabor y endulzada y el recubrimiento es una sustancia de confitería.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque la sustancia de confitería es chocolate y/o caramelo.

20                   7.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizado porque el producto de postre de gelatina es liofilizado hasta que la densidad es desde aproximadamente 0,03 a 0,2 g por cm<sup>3</sup>.

25                   8.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones caracterizado porque el producto de postre de gelatina es liofilizado hasta que el contenido en humedad es menor de aproximadamente 2% en peso.

9.- Un procedimiento para preparar un producto alimenticio deshidratado.

30                   Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede



y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN 1966

P.A.

Alberto de Elzaburu  
For/Plen.