

DE/MCD-3397/73
EX-FR



414812

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROQUETTE FRERES

sociedad anónima francesa, domiciliada en
62-Lestrem, Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN HIDRO
LIZADO DE ALMIDON"

= = = = =

Inventores: Michel Huchette y Guy Fleche

Prioridad: Solicitud de patente en Francia nº
72 17703 de fecha 17 mayo 1972.

114812



Int. Cl.: C08B/P23L/A

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un hidrolizado de almidón. - - - - -

- 5. La invención tiene ante todo por objetivo proporcionar un procedimiento particularmente interesante para preparar un hidrolizado de almidón que responda mejor que los que ya existen a las diversas exigencias de la práctica -es decir, cuya capacidad de fermentación, acción cariόgena e higroscopicidad sean aún menores y cuya inercia con respecto a los enzimas y ácidos sea casi total. - - - - -
- 10.

El hidrolizado de almidón preparado según la invención está constituido por cadenas de glucosa propoxilada cuyos finales o terminaciones de grupo están hidrogenados. -

- 15. Para preparar el hidrolizado en cuestión, se somete una lechada de almidón a una u otra de las dos series de tratamientos sucesivos siguientes: - - - - -

- propoxilación de la lechada de almidón, hidrólisis del éter de almidón así obtenido e hidrogenación del jarabe resultante, - - - - -

414812



- hidrólisis de la lechada de almidón; hidrogenación y luego propoxilación del jarabe resultante. - - - - -

Las aplicaciones del hidrolizado preparado según la invención se sitúa en particular en el campo de la fabricación de alimentos -alimentos con débil valor alimenticio del tipo "low-calories"- y farmacéutico. - - - - -

La invención se refiere; aparte de dichas disposiciones; a otras disposiciones adicionales que se utilizan preferentemente al mismo tiempo y de las que se hablará más explícitamente a continuación y podrá; en cualquier caso; comprenderse perfectamente con la ayuda del complemento de descripción que sigue; así como de los ejemplos; complemento de descripción y ejemplos que se refieran a modos de realización ventajosos. - - - - -

Según la invención y; más especialmente; según aquéllos de los modos de aplicación así como según aquéllos de los modos de realización de sus diversas partes a los que parece que haya lugar a conceder la preferencia; al proponerse poner a disposición del usuario hidrolizados de almidón se actúa como sigue o de forma análoga. - - - - -

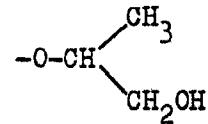
Se recuerda ante todo que el almidón es un compuesto polímero que comprende; en proporciones variables según la procedencia (almidón de maíz; fécula de patatas; etc.); cade-

414812



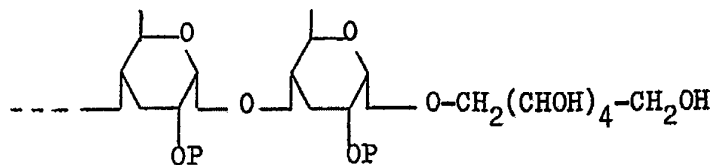
nas de glucosa lineales (amilosa) y cadenas ramificadas (ami-
lopectina). - - - - -

Si se designa por -OP el radical óxido de propile-
no o el radical propiloxi $-O-CH_2-CHOH-CH_3$ ó

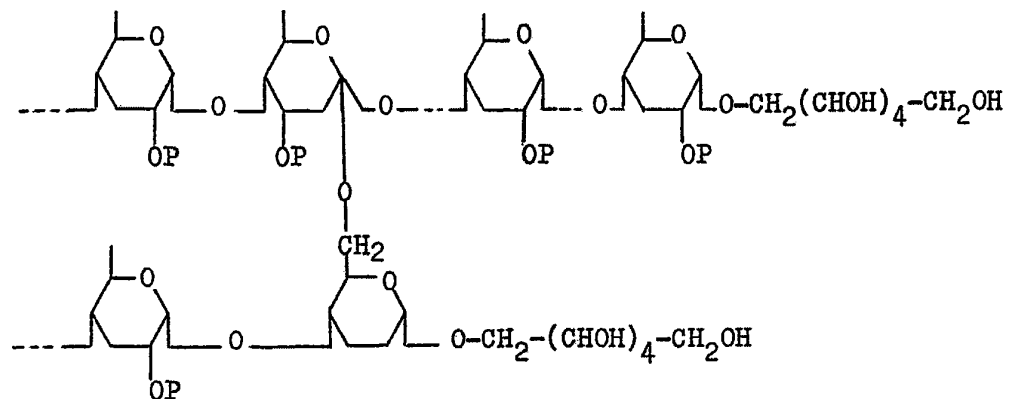


5. fijado en los eslabones del compuesto polímero, se podrá re-
presentar por medio de las dos fórmulas desarrolladas conoci-
das siguientes, correspondientes respectivamente a los compo-
nentes "amilosa" y "amilopectina" del almidón, el hidroliza-
do de almidón propoxilado preparado según la invención cuyos
10. finales de grupo se hidrogenan:

amilosa:



amilopectina:



414812



En este hidrolizado, el G.S. o "grado de substitución", es decir el número de agrupaciones OP fijadas dividido por el número de "unidades sustituibles", es inferior a 0,6.-

5. El hidrolizado preparado según la invención no presenta prácticamente ya los tres graves inconvenientes de los jarabes de glucosa, a saber: - - - - -

- la susceptibilidad enzimática, es decir la posibilidad de ser hidrolizado por los enzimas digestivos; - - - - -

10. - la facultad de degradarse en ácidos y de contribuir a la formación de caries dental; - - - - -

- la higroscopicidad. - - - - -

Para preparar dichos hidrolizados, se puede propoxilar una lechada de almidón, hidrolizar el éter de almidón así obtenido y luego hidrogenar el jarabe resultante. - - - - -

15. La reacción del óxido de propileno con el almidón puede efectuarse ya sea en fase seca con óxido de propileno gaseoso ya sea en medio acuoso en el cual el almidón se mantiene en suspensión. Se prefiere trabajar en una suspensión acuosa de almidón y hacer reaccionar el óxido de propileno introducido bajo forma líquida. El almidón es activado con la ayuda de un agente alcalino tal como la sosa, la cal y otros en una proporción comprendida entre 0,5 y 3%. Es ventajoso añadir además un inhibidor de hinchamiento a la lechada de almidón, sobre to-

20.

414812



- do si aumenta la alcalinidad. En general, el sulfato o el cloruro de sodio son satisfactorios a dosis comprendidas entre 5 y 50%. La cantidad de óxido de propileno empleada es función del grado de sustitución deseado. En general, se utilizan cantidades comprendidas entre 1 y 40%, preferentemente de 10 a 25% en peso con respecto al peso de almidón seco (cantidad teóricamente suficiente para obtener una fijación en todos los puntos accesibles). La reacción se realiza a una temperatura de 20 a 100°C, preferentemente de 30 a 50°C. La duración de la reacción es de 2 a 48 horas. El final de la reacción está determinado por la medida del grado de sustitución G.S. El G.S. puede medirse por medio del método de Morgan descrito en Anal. Chem. 18, p. 500-504 (1946). Luego se neutraliza la lechada de almidón propoxilado y se lava de forma que se eliminan todas las sales y reactivos, que por lo demás no son tóxicos, antes de seguir el tratamiento. - - - - -

- El almidón propoxilado es luego hidrolizado. Se obtiene así un jarabe cuyo "equivalente dextrosa" se ajusta al valor deseado. La hidrólisis puede conducirse ya sea por vía ácida ya sea por vía enzimática mediante el empleo de procedimientos conocidos; por ejemplo el descrito en la patente francesa nº 1.391.911 del 27 Diciembre 1963 y el descrito en la solicitud de patente francesa nº 71 30028 del 17 Agosto 1971. Se prefiere el procedimiento enzimático puesto que los hidroliza-

414812



dos obtenidos presentan un carácter de mayor pureza y en particular una coloración reducida; ausencia de reversión; etc. Es particularmente ventajoso utilizar un procedimiento con dos tratamientos enzimáticos, a saber una licuación; con una alfa-

5. -amilasa y una sacarificación con una glucoamilasa. - - - - -

La "digestibilidad" o "fermentabilidad" de los jarabes propoxilados así obtenidos está relacionada con el G.S.; es decir con la cantidad de grupos propoxílicos introducidos. Es particularmente ventajoso aprovechar de manera simple esta

10. propiedad haciendo actuar las mismas cantidades de enzimas sea el que fuere el G.S. En efecto; el ataque enzimático cesa por sí mismo, cuando la congestión estérica debida a la propoxilación de las moléculas parcialmente degradadas por la alfa-ami-
 lasa no permite ya que actúe la matriz proteínica del enzima.

15. Se ajustará por lo tanto; al principio; el G.S. propoxílico en función del equivalente dextrosa o D.E. que se desea obtener en el hidrolizado. - - - - -

En la tabla siguiente; se ilustra la relación que existe entre el G.S. y el porcentaje de óxido de propileno fijado; por una parte; y el equivalente dextrosa que ilustra la

20. digestibilidad; por otra parte; dándose los valores para 100 partes de almidón empleado. - - - - -

414312



TABLA

G.S.	OP % fijado	D.E.
0	0	111
0,02	0,5	106,5
0,14	4,5	80
0,15	4,8	73
0,205	6,5	60
0,42	14	25
0,49	16	16
0,58	20	5

Los jarabes así obtenidos pueden purificarse muy fácilmente; no son alterados por las amilasas, no variando el pH del medio, lo que demuestra que no son nutritivos para su parte dextrina y que poseen una actividad cariόgena mínima. --

5. La hidrogenaci3n subsiguiente; segun la invenci3n, permite reducir aun adicionalmente la susceptibilidad a la fermentaci3n de los restos azucares. Gracias a esta hidrogenaci3n, todos los grupos reductores que se hallan en posici3n terminal en las partes dextrina (ramificadas) o en las partes oligosacáridos (lineales) son transformados en alcohol polihídrico.
10. Se obtienen pues cadenas de glucosa, eventualmente ramificadas,



acabadas en grupos sorbitol. - - - - -

La hidrogenación se desarrolla en presencia de níquel Raney (3 a 20%), a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C; bajo una presión de hidrógeno de 10 a 150 atmósferas.

- 5. Se prosigue mientras la cantidad de azúcares residuales no sobrepasa 0,1%. - - - - -

Es igualmente posible hidrogenar ante todo una lechada de almidón hidrolizada y propoxilar el jarabe hidrogenado. El modo operatorio es en este caso particularmente simple.

- 10. Este segundo procedimiento tiene la ventaja de hacer inútil la adición de agente inhibidor de hinchado, puesto que el medio de reacción es una solución. Las operaciones de purificación se hallan pues facilitadas puesto que no existen cantidades importantes de sales. La catálisis se efectúa en condiciones análogas a las anteriormente expuestas, en presencia de 0,5 a 3% de agente alcalino. La temperatura está comprendida entre 30 y 80°C y el tiempo entre 2 y 48 horas. - - - - -

Es igualmente posible, en el caso del procedimiento que se acaba de describir, catalizar la reacción de propoxilación con la ayuda de resinas aniónicas. - - - - -

- 20. Se procede entonces de la forma siguiente: el jarabe de azúcar hidrogenado con una materia seca de 20-60% y, preferentemente, al 40% se pone en circulación al mismo tiempo que

414812



la cantidad necesaria de óxido de propileno, en una resina intercambiadora de iones del tipo aniónico. La resina conocida bajo la denominación "Amberlite IRA 900" de la Sociedad Rohm and Haas es adecuada para esta operación. Se utiliza en

5.

general un volumen de resinas para dos volúmenes de líquido. La temperatura es de 40°C. El jarabe se pone en circulación en una columna de resinas hasta que ha acabado la reacción, es decir mientras la medida del poder rotativo no indica un valor constante. En general, es suficiente un tiempo de 24

10.

horas. ~ ~ ~ ~ ~

Se obtiene así un rendimiento de propoxilación prácticamente cuantitativo. ~ ~ ~ ~ ~

El hecho de que el jarabe propoxilado e hidrogenado contenga sólo pequeñas cantidades de sales procedentes del catalizador alcalino, como se acaba de recordar, tiene por consecuencia que es posible recurrir, para la purificación final, a un simple paso sobre resinas intercambiadoras de cationes. ~ ~ ~ ~ ~

15.

En general se realiza esta purificación por medio de una decoloración de seguridad (por ejemplo, con la ayuda de negro de carbón o de negro animal) y un paso sobre un lecho mixto de resinas (por ejemplo, formado por una resina catiónica C₂₀₀ y por una resina aniónica "IRA 900" de la Sociedad Rohm and Haas) para eliminar las últimas impurezas minera-

20.

414812



les. -----

Luego, se concentra el jarabe hasta obtener la materia seca deseada o se atomiza para formar un polvo con el mismo. -----

5. El D.E. de partida del jarabe puede variar en la gama de 5 - 100; como resulta de la tabla anterior. -----

La materia de partida puede estar constituida por un almidón de maíz; de fécula de patata; por almidón de "waxy-maíz" o maíz ceroso, fécula de manioca y similares. --

10. El hecho de poder elegir así entre un número elevado de materiales de partida y de poder actuar de modo que el D.E. del producto final tenga un valor predeterminado permite disponer de una gama de productos muy diversos. -----

15. Así, un almidón del tipo "waxy-maíz" que se ha hidrolizado hasta un D.E. de 5 antes de hidrogenarse y propoxilarse; proporciona un producto espesante cuyo valor nutritivo es nulo y que puede utilizarse para la preparación de un producto alimenticio como espesante. -----

20. Debido a su fermentabilidad nula; a su acción cariógena nula; a su higroscopicidad mínima; a su poder nutritivo prácticamente nulo y a su inercia total con respecto a los ácidos y a los enzimas; los hidrolizados preparados según la invención hallan numerosas aplicaciones en el campo de los espe-

414812



santes; de la confitería; de la fabricación de chocolates y de la fabricación de alimentos del tipo "low-calories". Es igualmente posible prever la fabricación de productos de viscosidad dada y de grado de digestibilidad dado. - - - - -

5. El poder ligante de dichos hidrolizados permite prever su utilización en el campo farmacéutico; por ejemplo como agentes suspensivos; en particular en las lociones dermatológicas, o como substitutos del plasma sanguíneo. - - - - -

10. Para fijar las ideas, se dan a continuación algunos ejemplos numéricos que ilustran dicha preparación de los hidrolizados. - - - - -

Ejemplo 1

15. En un reactor de un contenido de 100 l; provisto de un agitador; se diluyen 30 kg de almidón de maíz (al 13% de humedad; es decir 26,1 kg de materia seca) en 39,6 l de agua; lo que proporciona una lechada a 21°Bé. Se añaden 3,5 kg de sulfato de sosa como inhibidor de hinchamiento. La temperatura se lleva a 40°C. Se añade entonces 1 kg de sosa técnica al 45% bajo forma de una solución al 3%. Luego se añaden lentamente 3 kg de óxido de propileno. - - - - -

20. La mezola de reacción se agita durante 28 horas. Se neutraliza entonces hasta pH 5,5 con una solución de ácido

414912



clorhídrico y se filtra. El producto se lava dos veces para eliminar las sales presentes. El almidón así obtenido contiene 9% de grupos propoxílicos. - - - - -

- 5. La torta de almidón propoxilado se dispone de nuevo en suspensión en una cantidad suficiente de agua para tener un contenido de materia seca de aproximadamente 40. El pH se ajusta a 6,7 con carbonato de calcio y se añaden 300 g de alfa-amilasa; por ejemplo el enzima licuante del tipo BL 12,5 de la sociedad Rapidase. La temperatura se lleva a 85°C durante 1 hora. El D.E. se eleva a 30 al final de la operación. - -

El pH se lleva entonces a 5,8 y la temperatura a 58°C. Se añade 0,3 ‰ de amiloglucosidasa del tipo "Sumzyme". La mezcla se agita durante 48 horas. - - - - -

- 15. Después de neutralización; el hidrolizado se purifica por decoloración y paso sobre un lecho mixto de resinas catiónicas y aniónicas antes de ser sometido a la hidrogenación; ésta se realiza con la ayuda de 5% de níquel Raney; a una temperatura de 130°C en un autoclave; siendo la presión de hidrogenación de 50 bars. El jarabe se purifica entonces de nuevo y puede concentrarse hasta un contenido de materia seca de 80%; igualmente puede atomizarse. - - - - -

Ejemplo 2

En una cuba provista de un agitador y de un disposi-

414312



tivo de regulación de temperatura se agitan 10 kg de un jarabe de maltodextrina hidrogenada cuyo D.E. antes de la hidrogenación era de 37. La solución empleada se ajusta a 40% de materia seca con agua y se lleva a 40°C. Luego se añade lentamente una solución de 304 g de sosa técnica. Esta adición es seguida por la introducción de 800 g de óxido de propileno. Se abandona durante 24 horas bajo agitación. - - - - -

Luego se hace pasar la solución obtenida sobre una columna catiónica para eliminar el sodio y luego se percola, a través de una columna llena de negro de carbón para decolorarla. El jarabe resultante purificado se concentra hasta el 75% de materias secas en un evaporador bajo vacío. - - - - -

Igualmente se puede atomizar este jarabe para obtener un polvo. - - - - -

El contenido de grupos propoxilados es de 9,85%; lo que indica un excelente rendimiento. - - - - -

Ejemplo 3

Se procede de forma idéntica a la del ejemplo 2; con la diferencia de que el jarabe hidrogenado al que se añade el óxido de propileno se hace circular con la ayuda de una bomba por una columna que contiene resinas aniónicas. La catálisis transcurre pues fuera de la cuba de reacción. El gra-

414312



do de avance de la reacción es seguido midiendo; por ejemplo; la evolución del poder rotativo de la solución. Después de reacción; el jarabe incoloro y que no contiene sales se hace pasar por una resina del tipo lecho mixto y se evapora. El

5. rendimiento de propoxilación es prácticamente cuantitativo. -

Sentado lo anterior y sea el que fuere el modo de realización adoptado se dispone por lo tanto de un procedimiento de preparación de hidrolizados de almidón cuyas características resultan suficientemente de lo que precede para

10. que sea inútil insistir sobre ello. - - - - -

Dichos hidrolizados presentan; con respecto a los que ya existen; numerosas ventajas, en particular: - - - - -

- la de no dejarse degradar por enzimas; el bajo valor nutritivo de tales productos permite utilizarlos en la producción de alimentos del tipo "low-calories"; - - - - -

15.

- la de no degradarse en ácidos y tener por lo tanto un poder anticariógeno. - - - - -

Como es evidente y como ya resulta por lo demás de lo que precede, la invención no se limita en forma alguna a aquéllos de sus modos de aplicación y de realización que se han previsto más especialmente; abarca; por el contrario; todas las variantes. - - - - -

20.

414012



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5. 1.- Procedimiento de preparación de un hidrolizado de almidón; constituido por cadenas de glucosa propoxilada cuyas terminaciones de grupo están hidrogenadas; caracterizado porque se somete una lechada de almidón a un conjunto de reacciones que comprende una hidrólisis; una propoxilación y una hidrogenación. - - - - -
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1; caracterizado porque se somete una lechada de almidón a una propoxilación seguida de una hidrólisis del éter de almidón así obtenido y de una hidrogenación del jarabe resultante. - - - - -
- 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1; caracterizado porque se somete una lechada de almidón a una hidrólisis; siendo sometido el jarabe así obtenido a una hidrogenación seguida de una propoxilación. - - - - -
- 20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3; caracterizado porque la etapa de propoxilación se realiza en presencia de una resina de intercambio de aniones. - - - - -
- 5.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN HIDROLIZADO

C

414812



DE ALMIDON". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

F. A. M. CURIEL

Man. in de

A