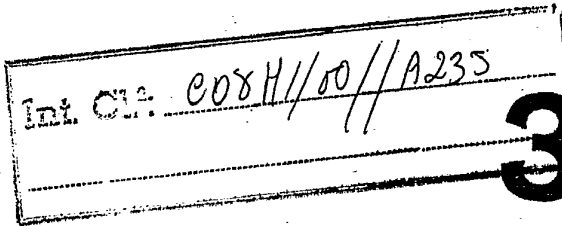


PATENTE DE INVENCION

"WATER SOLUBLE COMPLEXEX"

435966



3. A COPIA

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE REACCION
DISPERSABLES EN AGUA DE PROTEINA Y ALGINATOS DE
ALQUILENGLICOL.

Solicitante: ALGINATE INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,
residente en 22 Henrietta Street, London,
WC2E 8NB, Inglaterra.

La invención se relaciona con la preparación
de productos de reacción estabilizados, dispersados en
agua, de proteína y alginatos de alquilenglicol. Estos
productos de reacción, estabilizados, son útiles como
aditivos alimenticios o como estabilizadores para espu-

mas.

En las composiciones alimenticias se han utilizado, como ingredientes funcionales, diversos tipos de geles y gomas. Dichos materiales actúan como agentes espesantes, agentes de suspensión y estabilizadores estructurales.

Una de las gomas es algina o ácido alginico. El ácido alginico es un ácido polimanurónico derivado de algas yodíferas. Se encuentra disponible, entre otras formas, como la sal sódica (alginato sódico) y como ésteres de alquilenglicol. Los alginatos de alquilenglicol se han utilizado como ingredientes funcionales en alimentos.

El alginato de alquilenglicol es un producto de reacción de esterificación de algunos grupos ácido carboxílico o ácido alginico y un óxido de alquilenos. Los alginatos de alquilenglicol se encuentran generalmente disponibles como ésteres de propilenglicol de ácido alginico en donde han sido esterificados de un 30 a un 90 % aproximadamente de los grupos carboxilo con propilenglicol, estando los restantes grupos o bien libres o bien neutralizados con una base.

Al contrario que las sales de ácido alginico, los alginatos de alquilenglicol generalmente no se precipitan en soluciones acídicas de un pH tan bajo como 2-3. Se sabe que el alginato de propilenglicol constituye un aditivo alimenticio seguro para el espesado, suspensión o como un estabilizador de polvo para alimentos acídicos, tales como bebidas de frutas acídicas.

Los alginatos de propilenglicol no se han utilizado generalmente en sistemas alcalinos puesto que se cree que las condiciones alcalinas conducirían a la saponificación de los grupos éster y a una reducción de la viscosidad.

McDowell describe, en la Patente USA No. 3.503.769, que el alginato de propilenglicol, bajo un tratamiento alcalino suave, proporciona un producto con propiedades modificadas, es decir, una estabilidad superior y una capacidad para la suspensión mejorada. El resultado se puede conseguir formando una solución ácida de alginato de propilenglicol solo o en combinación con un polímero que contiene grupos hidroxilo, tal como almidón, carboximetilcelulosa, goma guar o alcohol polivinílico, añadiendo carbonato sódico para elevar el pH a la gama alcalina, manteniendo la solución durante 15 minutos a 18°C y acidificando con ácido acético.

Si bien el producto propuesto por el método descrito en la Patente de McDowell constituye una mejora con respecto al alginato de propilenglicol, es deseable una mejora mayor en las propiedades espesantes.

También se sabe que las proteínas tales como gelatina, caseína y albúmina, pueden hacerse reaccionar con alginato de propilenglicol bajo condiciones alcalinas, es decir a un pH superior a 9,6 para formar un producto insoluble (no dispersable). La Patente USA No. 3.378.373 (contrapartida de la Patente británica 962.483) y Patente británica No. 987.797 describen que esta reacción es útil en los procesos fotográficos para endurecer las capas fotográficas de gelatina que contienen haluro de plata. Sin embargo, este producto es insoluble (no dispersable) y no se puede utilizar como un aditivo funcional para alimentos ya que no es dispersable en agua.

La Patente USA No. 3.407.076 describe que se puede hacer reaccionar una proteína de tipoglobulina con un polielectrolito aniónico tal como alginato sódico, a un pH acidi-

co próximo al punto isoelectrico de la proteína (4,5 aproximadamente). El producto de reacción es un complejo que se cree de utilidad para la preparación de capas de cobertura batidas.

5 La Patente USA No. 2.444.241 describe que se pueden recuperar proteínas a partir del suero del queso elevando el pH del suero por encima de 7, añadiendo alginato sódico y reduciendo el pH a la gama ácida. Tras la acidificación se forma un precipitado.

10 Sin embargo, los productos de reacción dispersables en agua, de proteína y alginato de alquilenglicol, son desconocidos en la técnica. Constituye un objeto de la presente invención proporcionar productos de reacción, dispersables en agua, de proteína y alginatos de alquilenglicol. Otro objeto de la presente invención es proporcionar productos de reacción estabilizados, dispersables en agua, de proteína y alginatos de alquilenglicol, que tienen unas propiedades funcionales útiles adecuadas para usos tales como agentes espesantes, agentes de suspensión y estabilizadores estructurales o estabilizadores para espuma, por ejemplo para espumas contra incendios.

15 Según la presente invención, se proporciona un método para preparar productos de reacción estabilizados, dispersables en agua, de por lo menos una proteína dispersable en agua y alginato de alquilenglicol, que comprende:

- 25 1) Hacer reaccionar una proteína dispersable en agua y alginato de alquilenglicol dispersable en agua, a un pH reactivo superior a 9,5, durante un periodo de tiempo suficiente para obtener una mezcla de reacción que contiene un producto de reacción dispersable en agua, teniendo
- 30

dicha mezcla de reacción un incremento de viscosidad de por lo menos cuatro veces la viscosidad de una mezcla acuosa de proteína dispersable en agua sin reaccionar y alginato de alquilenglicol. sin reaccionar; y

- 5 2.) Ajustar el pH de la mezcla de reacción a un valor inferior a 7, con lo cual se forma un producto de reacción estabilizado, dispersado en agua.

10 El producto de reacción estabilizado de esta invención puede secarse con las debidas precauciones y recuperarse como un material seco, dispersable en agua, capaz de formar dispersiones espesadas.

Tal y como aquí se emplea, el término "mezcla de reacción" intenta representar la mezcla reaccionada, alcalina, de proteína y alginato de alquilenglicol.

15 Según se utiliza en esta memoria, el término "producto de reacción" quiere representar el sólido en la mezcla de reacción formado por la reacción alcalina de la proteína y el alginato de alquilenglicol.

20 Como se utiliza en esta memoria, el término "producto de reacción estabilizado" quiere representar el sólido en la mezcla de reacción formado por la reacción alcalina de proteína y alginato de alquilenglicol, que ha sido tratado para detener la ulterior de reacción, por ejemplo por neutralización o por acidificación de la mezcla de reacción.

25 Tal y como se utiliza en esta memoria, el término "dispersable en agua" quiere dar a entender la propiedad de "ser capaz de formar una solución coloidal tras el mezclado con agua". El término dispersión de agua quiere representar una solución coloidal acuosa. Por otra parte, el término "dispersable en agua" quiere representar la característica de po-

30

derse diluir con agua de un modo practicamente infinito.

Tal y como se utiliza en esta memoria el término "dispersable" quiere representar el hecho de que el sólido no sedimenta del líquido tras el reposo. Esto se aplica a la proteína dispersable en agua y al producto de reacción dispersable en agua.

Pueden prepararse productos de reacción, insolubles en agua, de proteína, tal como gelatina, y alginato de propilenglicol. Cuando tales productos insolubles en agua se mezclan con agua, no se presenta ninguna dispersión del producto. Incluso después de una agitación prolongada, tales productos insolubles en agua sedimentan.

Los productos de reacción formados por reacción de alginato de alquilenglicol y proteínas, se cree que son poliméricos en naturaleza. El hecho de que estos productos puedan emplearse o no eficazmente como ingredientes funcionales, depende del grado de reacción. Si el grado de reacción es demasiado grande (es decir, peso molecular demasiado alto), el producto será de poca utilidad como ingrediente alimenticio, ya que será relativamente no dispersable en agua. Si el grado de reacción es demasiado bajo, será dispersable en sistemas acuosos pero no proporcionará propiedades funcionales deseables.

Sin embargo, existe un grado de reacción entre los alginatos de alquilenglicol y las proteínas, en donde se forma un producto que es compatible con un sistema acuoso y proporciona todavía las características funcionales deseadas.

Estos productos deseados se pueden añadir al agua y dispersarse. Los productos absorben agua, se hinchan y forman dispersiones espesadas. Las dispersiones espesadas resultantes pueden ser deshidratadas y se puede repetir el procedi-

miento. Como anteriormente se ha indicado, esta capacidad para formar tales dispersiones y el hecho de no sedimentar, se define como "dispersabilidad". Por consiguiente, un producto que tenga un grado de reacción excesivamente elevado, no puede dispersarse en agua. Dicho producto se define como "no dispersable" o insoluble y está fuera del alcance de esta invención.

En contraste, los productos de reacción estabilizados, dispersables en agua, preparados por el método de la presente invención, se hinchan y dispersan cuando se añaden al agua. Debe entenderse que, en relación a los productos de reacción estabilizados de la presente invención, el término "sustancialmente dispersable" significa que es dispersable por lo menos el 90 % y preferiblemente por lo menos el 95 % y más preferiblemente por encima del 98 % en peso del producto de reacción estabilizado, estando aún dentro de la definición de un producto preparado según la presente invención.

Se ha encontrado que en general es deseable realizar algún mezclado, ya que el producto de reacción estabilizado no se puede dispersar fácilmente sin alguna ayuda.

Los productos de reacción estabilizados de la invención tienden a tener la apariencia de albumen de huevo, con un color que varía desde claro a mate, y tienen una consistencia variable. La agitación de una dispersión del producto de reacción estabilizado, se traduce generalmente en el atrape de burbujas de aire en toda la dispersión, proporcionando a la dispersión una apariencia nebulosa.

Los productos de la presente invención son productos de reacción estabilizados, dispersables en agua, de proteína y alginato de alquilenglicol. Estos productos pueden ser utilizados según se forman después de la estabilización,

o recuperados como un producto seco de la mezcla acuosa después de la estabilización. Los productos pueden precipitarse de la mezcla acuosa añadiendo a la misma un exceso de un disolvente miscible en agua, por ejemplo, acetona, isopropanol y similares. El precipitado se puede separar entonces por filtración y secarse con cuidado a temperatura ambiente, ya que las temperaturas excesivas, durante largos periodos de tiempo, pueden destruir al producto. El producto seco es un material dispersable en agua capaz de formar una dispersión espesada. Otros métodos para la recuperación de un material dispersable en agua, seco, tales como secado por aspersión o liofilización, pueden ser también utilizados. La precipitación con disolventes puede ser conveniente si se desea cierta velocidad de separación. Sin embargo, el secado por aspersión o liofilización es menos probable que acepte de un modo adverso al producto de proteína.

Los productos secos son materiales dispersables en agua capaces de formar dispersiones espesadas que son útiles como agentes espesantes, emulsionantes y estabilizantes de espumas, particularmente en el campo de los alimentos. Estos productos del proceso encuentran también uso en campos no alimenticios, donde se requieren propiedades estabilizantes de espumas o de suspensión.

Los alginatos de alquilenglicol adecuados para utilizarse en el proceso de la presente invención, se preparan haciendo reaccionar ácido alquílico con óxido de alquileo. Estos productos son descritos por H. Maas en "Alginsäure and Alginate, "SCT Publ. Co., Heidelberg. 1.959 páginas 126-130. En particular son convenientes los productos de reacción de ácido algínico con 1,2-epóxidos. Ejemplos

de tales productos incluyen alginato de etilenglicol, alginato de trietilenglicol, alginato de propilenglicol (preparado a partir de óxido de 1,2-propileno y ácido algínico), alginato de butilenglicol (preparado a partir de óxido de 1,2-butileno y ácido algínico), alginato de isobutilenglicol (preparado a partir de óxido de 1,2-isobutileno y ácido algínico) o alginato de pentilenglicol (preparado a partir de óxido de 1,2-pentileno y ácido algínico) y similares. Los ésteres antes mencionados son también descritos en Ind. Eng. Chem. 43,2073 (1.951). El alginato de propilenglicol o éster de propilenglicol de ácido algínico, es especialmente útil en la preparación de aditivos a usos alimenticios, ya que el alginato de propilenglicol es reconocido generalmente como un producto seguro para utilizarse en alimentos.

Los alginatos de alquilenglicol útiles en la práctica de la presente invención, pueden tener diversos grados de esterificación, pero en general, tendrán un grado de esterificación de por lo menos 25 %. Preferiblemente, el grado de esterificación de estos alginatos es de como mínimo 30%, y más preferiblemente oscila entre por lo menos 50 % y 95 % aproximadamente, y más preferiblemente entre 80 y 90 % aproximadamente de los grupos carboxilo. El resto de los grupos carboxilo están generalmente neutralizados de un modo parcial con una base.

Las proteínas que han resultado ser particularmente útiles en la preparación de los productos de reacción estabilizados, dispersados en agua, de la presente invención, son proteínas solubles o dispersables en agua a una temperatura de 30°C o inferior. Por esta definición se intenta excluir las proteínas que son solo solubles o dispersables en agua

a temperaturas superiores a 30°C, tal como gelatina. Las proteínas útiles en la invención incluyen proteínas de leche, tales como aquellas procedentes de la leche entera o la leche desnatada y proteínas de leche derivadas, tales como suero de queso, tanto ácido como dulce, de procedimientos para preparar quesos, tales como, queso de bola y similares, quesos en diversas formas, tales como suero bruto, suero seco, suero desmineralizado, proteína de suero concentrada y/o parcialmente deslactosada, por ejemplo, el material preparado según el proceso de la patente USA nº 3.547.900, así como caseinato de sodio, proteína de plantas, tales como proteínas de semillas de aceite ilustradas por la proteína de soja y suero de soja, proteínas vegetales hidrolizadas, proteínas de plantas de maiz, trigo o cebada, proteína de pescado, albumen de huevo, proteína de sangre y proteína de células simples, tales como levadura. En tanto en cuanto la proteína sea dispersable en agua a temperaturas de 30°C o inferiores, se considera útil en la práctica de ésta invención.

En el contexto de ésta invención, no se requiere una fuente de proteínas simple. Mezclas de dos o más proteínas se pueden reaccionar con el alginato de alquilenglicol.

Cuando el producto de reacción estabilizado, dispersable en agua, se dispersa en agua, se ha encontrado que la claridad de la dispersión puede variar con el tipo de proteína empleada. La proteína de tipo albuminoide, en general y proteína de suero, en particular, proporcionan las soluciones más claras.

Generalmente, las propiedades de los productos de reacción estabilizados de proteína y alginato de alquilenglicol, preparado según el método de la invención, varían

con la naturaleza de los reactantes, condiciones de reacción y composición de la mezcla inicial de reactantes. Las condiciones que afectan al proceso y que deben ser controladas, son la concentración de los reactantes, relación en peso de los reactantes (alginato de alquilenglicol y proteína, temperatura, tiempo durante el cual se hacen reaccionar los materiales a pH alcalino, pH, cantidad de álcali añadido y método de adición de álcali.

El proceso se realiza en una mezcla acuosa. Las concentraciones iniciales de la proteína y alginato de alquilenglicol, a cualquier relación dada de proteína a alginato, deben ajustarse de modo tal que la relación entre la proteína y el alginato de alquilenglicol se verifique bajo las condiciones de reacción, cuando la mezcla acuosa se encuentra a un pH alcalino reactivo. Se ha encontrado que si la concentración de los reactantes, presentes en la mezcla, es demasiado baja, no se presenta ninguna reacción tras el tratamiento con el álcali. Por el contrario, la viscosidad del producto de reacción se puede incrementar muy rápidamente hasta un punto en donde se origina un tipo de producto de reacción gelatinoso, no dispersable, insoluble, si la concentración de los reactantes es demasiado alta para las condiciones de reacción. Generalmente, son adecuadas las concentraciones de proteína de 0,5 a 35 % en peso aproximadamente de la mezcla de reacción.

La concentración de los alginatos de alquilenglicol está limitada normalmente por la consideración práctica del manejo y mezclado de soluciones viscosas de estas composiciones. Resultan útiles las mezclas acuosas que contienen de 0,2 a 6 % en peso aproximadamente de alginato de alquilenglicol, pero se prefiere utilizar mezclas que contienen de 0,25 a

4 % en peso aproximadamente de alginato de alquilenglicol.

La concentración más adecuada de reactivos para el método de la presente invención, varía para cualquier sistema dado, pero en general variará en una gama de concentraciones comparativamente extensa.

La relación en peso de proteína a alginato útil en el proceso de la presente invención, varía desde 50:1 a 1:5. Preferiblemente se utilizan relaciones en peso de 20:1 a 1:5 aproximadamente, más preferiblemente de 20:1 a 1:3 aproximadamente. La relación más preferida para una proteína de suero y alginato de alquilenglicol, oscila entre 10:1 y 1:3 aproximadamente.

En general, según varía la relación de proteína a alginato, así lo hacen las propiedades del producto de reacción estabilizado que se prepara. Por ejemplo, si se incrementa la relación de proteína a alginato, puede disminuir la viscosidad de una dispersión del producto de reacción estabilizado. Además, cuando un producto de reacción estabilizado, de elevada relación en peso de proteína:alginato de alquilenglicol, se precipita por la adición del mismo a un disolvente miscible con agua, por ejemplo acetona, el producto de reacción estabilizado, precipitado, puede llegar a ser más finamente dividido y por lo tanto más difícil de separar y recuperar.

La temperatura a la cual se hacen reaccionar entre sí la proteína y el alginato de alquilenglicol, en mezcla acuosa, puede variar desde el punto de congelación de la mezcla acuosa de reactivos hasta 50°C aproximadamente y preferiblemente entre 5 y 25°C aproximadamente, y más convenientemente entre 16 y 20°C aproximadamente. Se ha encontrado que

la temperatura de reacción utilizada está relacionada con la concentración de los reactantes. El incremento de la temperatura de la reacción tiende a inhibir la reacción entre los reactantes a bajas concentraciones, es decir 1 % o menos aproximadamente. Sin embargo, a concentraciones más altas de proteína, es decir 5-10 %, con una relación de proteína a alginato de 1:1, se pueden utilizar eficazmente temperaturas de 35 - 40°C. La disminución de la temperatura de la mezcla acuosa de los reactantes, produce un efecto ventajoso en el grado de la reacción deseada, particularmente en mezclas acuosas de reactantes que tienen concentraciones de proteína inferiores a 1 % aproximadamente. A temperaturas del orden de 0 a 10°C, pueden formarse productos de reacción, que son dispersables en agua, a partir de mezclas que contienen 0,5 % de proteína en peso. Por consiguiente, pueden emplearse en esta invención temperaturas que varían desde el punto de congelación de la mezcla acuosa de reactantes hasta una temperatura de unos 50°C aproximadamente, teniendo en cuenta los efectos limitativos de la concentración, como se ha establecido anteriormente.

La primera etapa del método de la presente invención requiere la reacción de una mezcla acuosa de proteína con un alginato de alquilenglicol a un pH reactivo superior a 9,5 aproximadamente. Existen varios métodos para llevar a cabo este resultado. Se puede mezclar la proteína y el alginato de alquilenglicol conjuntamente en una mezcla acuosa y añadir rápidamente a la misma una cantidad suficiente de alcali para llevar el pH de la mezcla entera a la gama de reacción. Similarmemente, se puede preparar una mezcla acuosa del álcali con proteína y añadir una cantidad suficiente de solución de alginato de alquilenglicol a dicha mezcla, a condición de que se

tomen las debidas precauciones para evitar un daño indebido a la proteína por el álcali. Las soluciones acuosas de proteína, alginato de alquilenglicol y álcali, se pueden poner conjuntamente de un solo golpe, para formar la mezcla de reacción.

5 Puesto que el alginato de alquilenglicol se hidroliza rápidamente bajo condiciones alcalinas, deberán evitarse los procedimientos que tiendan a dejar el alginato de alquilenglicol en contacto con el álcali bajo condiciones insuficientes para la reacción. Uno de tales juegos de condiciones
10 podría ser el de preparar una mezcla de alginato de alquilenglicol con álcali y, después del reposo, añadir dicho material a la proteína. También se ha determinado que la lenta adición de álcali a una mezcla de proteína y alginato de alquilenglicol, tenderá a hidrolizar el alginato de alquilenglicol en lugar de proporcionar la reacción del alginato de propilenglicol con la proteína. De nuevo, y por esta razón, la
15 adición deberá ser rápida.

En general, el pH reactivo mínimo es de 9,5 aproximadamente. Se ha encontrado que el pH reactivo óptimo variará
20 entre 9,5 y 11,5 aproximadamente en función del tipo de proteína, concentración, proporción de reactantes y temperatura. La mayor parte de las reacciones, dentro de las gamas de concentración preferidas, se presentan a un pH entre 10 y 11 aproximadamente y preferiblemente entre 10,2 y 10,8. Los valores
25 pH más elevados, dentro de la gama preferida, tienden a incrementar la velocidad a la cual se forma una mezcla de reacción espesada. Tal y como aquí se emplea, el término "pH reactivo" quiere dar a entender un pH en el cual se formará un producto de reacción para una mezcla de reacción particular.

30 La mezcla acuosa de reactantes se lleva conveniente-

mente a un estado alcalino mediante el empleo de una cantidad suficiente de álcali. Los álcalis se definen, para los fines de esta invención, como carbonatos e hidróxidos de metales alcalinos. Los álcalis preferidos son carbonato sódico e hidróxido sódico, carbonato potásico, hidróxido potásico y mezclas de los anteriores, como una solución acuosa.

Generalmente, se prefiere el empleo de carbonato al de hidróxido debido a que este último puede causar un pH elevado, localizado, antes de que pueda conseguirse el mezclado total. La localización de un pH elevado puede destruir parcialmente al alginato de alquilenglicol.

En la práctica del procedimiento, es necesario determinar la cantidad de álcali necesaria para llevar el pH de la mezcla acuosa de proteína sin reaccionar y alginato de alquilenglicol sin reaccionar, al pH reactivo superior a 9,5. Para la mayoría de los sistemas proteínicos, se ha encontrado que un pH reactivo dentro de la gama de 10,2 a 10,8 es el más eficaz. La cantidad de álcali necesaria para elevar una pequeña porción medida de la mezcla acuosa de proteína sin reaccionar y alginato de alquilenglicol sin reaccionar, a un pH del orden de 10,2 a 10,8 se determina por separado. La cantidad de álcali necesaria es entonces proporcionada a la cantidad de mezcla acuosa de reactantes que han de reaccionar.

Se pueden efectuar pequeños ajustes de la cantidad de álcali, para obtener el pH óptimo para cualquier proteína particular, concentración de reactantes, temperatura y relación de proteína a etilenglicol en la mezcla. En general, un pH elevado dentro de la gama, proporciona la reacción más rápida.

La cantidad de álcali necesaria para llevar la mez-

La acuosa de reactante al pH necesario, depende principalmente de la proteína particular y de su concentración en la mezcla acuosa.

5 Por otra parte, la cantidad de álcali necesaria, a añadir a la mezcla acuosa de reactante, varía ligeramente con los distintos sistemas pero, en general, esta cantidad es ligeramente superior a la cantidad requerida para producir dispersiones blandas o espesadas. Si se utilizan cantidades de álcali inferiores a las requeridas para llevar la mezcla acuosa del reactante al pH reactivo, no se presenta ningún espesado de la mezcla acuosa de reactantes.

10 Para un sistema aislado de proteína de suero-alginato de propilenglicol, el pH se eleva generalmente a por lo menos 9,5 antes de que ocurra la reacción de espesado. Preferiblemente, la reacción se efectúa a un pH entre 10,2 y 10,8.

15 Una vez que se ha determinado la cantidad de álcali necesaria para llevar la mezcla acuosa de reactante al pH requerido, el proceso se puede efectuar poniendo conjuntamente, en una mezcla acuosa, la proteína, alginato de alquilenglicol y álcali.

20 En la realización del método de la invención, es deseable que los dos reactantes se pongan conjuntamente en mezcla acuosa solo a un pH suficientemente elevado para efectuar la reacción. Puesto que el alginato de alquilenglicol se hidroliza fácilmente por el álcali, la lenta adición de álcali destruirá al alginato de alquilenglicol, de modo que este último no estará disponible para la reacción con la proteína al pH reactivo superior a 9,5. La rápida adición de álcali a la mezcla acuosa de reactantes, de proteína y alginato de alquilenglicol, evita generalmente este problema de hi-

25

30

drólisis. Otros métodos, tal como un rápido mezclado de todos los ingredientes en un cabezal mezclador, pueden resolver también este problema.

Después de la formación de la mezcla de reacción espesada bajo condiciones alcalinas, la reacción deberá terminarse, necesariamente, por neutralización del sistema a un pH inferior a 7 aproximadamente, puesto que la reacción procede en tanto en cuanto se mantengan condiciones alcalinas. El hecho de no neutralizar la mezcla de reacción mientras el producto de reacción se encuentra todavía en un estado dispersable acuoso, se puede traducir o bien en la formación de un producto que ya no es dispersable en agua (un material insoluble en agua) o bien en que el producto de reacción es suficientemente destruido para formar un líquido de baja viscosidad. La estabilización del producto de reacción se lleva a cabo terminando la reacción normalmente por neutralización. La neutralización se efectúa más fácilmente diluyendo la mezcla de reacción con agua y añadiendo entonces ácido a la mezcla de reacción para ajustar el pH a un valor inferior a 7. Es preferible que la mezcla de reacción sea diluida antes de la acidificación de modo que se efectúe una neutralización rápida y homogénea. La acidificación y dilución se pueden efectuar simultáneamente si se utiliza, para la neutralización, un ácido suficientemente diluido.

Así, el periodo de tiempo durante el cual se hace reaccionar la mezcla acuosa de reactantes a un pH alcalino, es también un factor que puede afectar a las propiedades del producto obtenido. Por consiguiente, el tiempo de reacción se puede definir como el periodo de tiempo en el cual se mantiene la mezcla acuosa de proteína y alginato de alquilen-

glicol a un pH reactivo superior a 9,5, antes de la neutralización de la mezcla. En la práctica, existe generalmente un retraso de tiempo entre la elevación de pH y el inicio del espesado. Este retraso de tiempo depende del tipo y concentración de reactivos, temperatura y pH.

Se han observado tiempos de reacción tan cortos como de varios segundos a tan largos como de 20 minutos. Sin embargo, es preferible ajustar el pH, concentración, relación proteína:alginato y temperatura, para proporcionar tiempos de reacción de 15 segundos a 20 minutos aproximadamente y más preferiblemente de 30 segundos a 5 minutos, pero debe tenerse en cuenta que el tiempo de reacción para un sistema dado depende de todas las variables de pH, concentraciones y reactivos específicos como anteriormente se ha indicado. Este tiempo se puede determinar fácilmente para cualquier sistema dado, con un mínimo de experimentación.

Durante la reacción, la viscosidad de la mezcla de reacción incrementa a un máximo, tras lo cual disminuye lentamente a medida que se presenta la ulterior reacción. Como anteriormente se ha establecido, se cree que la disminución de viscosidad se debe a la degradación del producto bajo las condiciones alcalinas de la reacción.

Si la neutralización y acidificación tienen lugar antes del inicio del espesado o después de presentarse una degradación extensiva, el producto dispersible resultante será uno que tenga una baja viscosidad cuando se disperse en agua.

Es preferible estabilizar el producto de reacción por acidificación de la mezcla de reacción después de que la viscosidad de la mezcla de reacción, medida por un viscosímetro Brookfield, ha incrementado a por lo menos cuatro veces apro-

5 ximadamente la viscosidad de una mezcla acuosa de proteína sin reaccionar y alginato de alquilenglicol sin reaccionar. Más preferiblemente, la viscosidad de la mezcla de reacción acuosa, medida por un viscosímetro Brookfield, incrementa más de 5 a 500 veces la viscosidad de la mezcla acuosa sin reaccionar antes de la neutralización, si bien se ha observado incrementos de viscosidad de 1000 veces.

10 Debe entenderse que el incremento de viscosidad, tal y como aquí se utiliza, se refiere a un incremento de viscosidad causado por la reacción de la proteína con el alginato de alquilenglicol y no se debe principalmente al espesado de la proteína causado por el incremento de pH. Ciertas proteínas nativas exhiben, en dispersiones acuosas, incrementos de viscosidad al aumentar el pH. Este incremento de viscosidad es reversible ya que puede retornar al estado original cuando se disminuye el pH.

15 A elevadas concentraciones de proteína y bajas relaciones de proteína a alginato de alquilenglicol, en peso, el producto de reacción formado llega a ser cada vez más no dispersable a medida que se incrementa el tiempo de reacción en el pH reactivo. Cuando la cantidad de material no dispersable llega a ser sustancial, el producto de reacción pierde su funcionalidad. Bajo estas condiciones, es necesario reducir el pH de la mezcla de reacción a un valor inferior a 7 (neutralizar) antes de que aparezca una cantidad sustancial de material no dispersable en el producto de reacción. Si se permite que permanezca el producto de reacción al pH reactivo durante un periodo de varias horas, el producto de reacción perderá sus cualidades originales de espesado y se convertirá a un líquido de baja viscosidad. El líquido de baja viscosidad es miscible

20

25

30

con agua pero a perdido su funcionalidad espesante así como su utilidad dentro del alcance de esta invención.

5 Por estas razones, el periodo máximo de tiempo de reacción es aquel que permita mantener en la mezcla de reacción las propiedades funcionales útiles.

10 Para un sistema de proteína de suero:alginato de propilenglicol 1:1, se ha encontrado como adecuado un tiempo de reacción de 10 a 15 minutos. En general, para formar una mezcla de reacción que tenga una viscosidad máxima, deberá permitirse un tiempo de reacción de 30 segundos a 5 minutos aproximadamente antes de la neutralización por acidificación de la mezcla de reacción (estabilización del producto de reacción). El tiempo de reacción exacto para cualquier sistema dado, se puede averiguar fácilmente por una persona que sea 15 experta en la técnica.

Es esencial que el pH de la mezcla de reacción sea ajustado a un valor inferior a 7 aproximadamente para terminar la reacción y evitar la deterioración del producto de reacción (estabilización). El pH normalmente no se ajusta a un 20 valor inferior a 3 aproximadamente, puesto que un pH extremadamente bajo puede afectar a las propiedades del producto de reacción estabilizado.

25 Acidos adecuados para la etapa de acidificación, son los ácidos clorhídrico, acético, cítrico, sulfúrico, fosfórico y similares. Otros ácidos pueden ser también adecuados, en función naturalmente del uso final del producto. Los ácidos de calidad alimenticia son preferibles a la hora de preparar productos de calidad alimenticia.

30 La reacción entre la proteína y alginato de propilenglicol se termina cuando el pH de la mez-

5 cta de reacción se ajusta a un valor inferior a 7. Sin embargo,
el pH final al cual se ajusta la mezcla de reacción es impor-
tante para determinar la dispersabilidad del producto de reac-
ción estabilizado después del secado. el pH de acidificación
que proporciona la dispersabilidad óptima, varía en función
del sistema particular y normalmente reside entre 3 y 7. Por
ejemplo, para una mezcla de reacción de proteína de suero:al-
ginato de propilenglicol 1:1 en donde se utiliza carbonato só-
dico como álcali, el pH se ajusta generalmente a un valor den-
10 tro de la gama de 3,5 a 6,0 aproximadamente y preferiblemente
a 4,5 aproximadamente.

Esta invención contempla el hecho de que la mezcla
de reacción neutralizada pueda tratarse por métodos conocidos
en la técnica, tales como filtración, contacto con carbón
activo y similares, para mejorar el color o claridad del pro-
15 ducto de reacción estabilizado.

El producto de reacción estabilizado se puede uti-
lizar según se forma, o según se recupera de la mezcla de
reacción acuosa, neutralizada.

20 Se han encontrado adecuados los medios de recupera-
ción tales como precipitación con disolventes o secado en va-
cío, para la recuperación de un producto dispersable, seco,
capaz de formar una dispersión espesada, como anteriormente
se ha descrito detalladamente.

25 Si bien la entidad solicitante no intenta ligarse a
ninguna teoría en particular, el mecanismo de la reacción en-
tre la proteína y el alginato de alquilenglicol se cree que
consiste en un ataque nucleofílico del grupo amino, que está
presente en el residuo de la proteína, sobre el grupo carboni-
30 lo del éster del alginato de alquilenglicol, formando así enla-

cas amida entre las moléculas componentes. De este modo, se cree que la modificación química de una proteína con residuos alginato, forma enlaces amida que permiten la formación del producto. Sin embargo, no se intenta limitar la invención a ninguna teoría específica, puesto que la teoría o mecanismo exacto para la formación del producto no se conoce con exactitud, postulándose lo anterior solamente para facilitar el entendimiento de la invención. Otras teorías pueden explicar el fenómeno igualmente bien o mejorado.

La presente invención incluye también dentro de su alcance un producto de reacción, dispersable en agua, de una proteína dispersable en agua y un alginato de alquilenglicol y un producto de reacción, dispersable en agua, de una proteína dispersable en agua y un alginato de alquilenglicol capaz de formar una dispersión espesada cuando se mezcla con agua.

El calentamiento de una dispersión acuosa lleva a cabo un espesado adicional si la concentración del producto de reacción es suficientemente alta en la dispersión. Por este tratamiento se puede espesar una concentración de 1 % de un producto de reacción que tiene una relación en peso de 1:1 de proteína de suero/alginato de propilenglicol. Los productos de reacción preparados a partir de mezclas de relación en peso proteína/alginato de alquilenglicol superior, requieren concentraciones superiores para conseguir un incremento de viscosidad por calentamiento. Si la concentración del material de dispersión es demasiado baja, se obtiene una disminución en la viscosidad. El calentamiento de una dispersión acuosa de producto de reacción estabilizado, a una temperatura del orden de 75 a 100°C aproximadamente, y preferiblemente de 90°C aproximadamente, es normalmente suficiente para llevar a

cabo el cambio de viscosidad. Debe entenderse que el efecto espesante debido al calentamiento, se puede observar en conexión con la mezcla de reacción estabilizada misma, o en dispersiones de producto de reacción estabilizado y seco.

5 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención. En estos ejemplos así como en toda la memoria, las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

10 Preparación de un producto de reacción estabilizado de proteína de suero/alginato de propilenglicol 1:1

Se disuelven 15,75 g de alginato de propilenglicol, en peso seco, que tiene un grado de esterificación del 83 % y que procede de Alginate Industries, Ltd., 22 Henrietta

15 Street, London, England, como Manuocl Ester, (marca registrada), E/RK, en agua para dar 1400 g de una mezcla acuosa que tiene una concentración de alginato de propilenglicol de 1,25 % en peso. Se disuelven 29,17 g de una proteína de suero modificada, disponible en el comercio, que
20 contiene 54 % de proteína de suero, 25 % de lactosa y 3 % de humedad, obtenible de Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut, USA, bajo la marca registrada ENRPRO 50, en 370,8 gramos de agua, para proporcionar 400 g de una mezcla acuosa que tiene una concentración de proteína de 3,94 % en peso.

25 Las dos mezclas se combinan completamente hasta obtener una mezcla homogénea y la temperatura se ajusta a $19 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, para dar una mezcla que tiene la composición de 0,875 % de proteína de suero y 0,875 % de alginato de propilenglicol.

30 Con agitación rápida, se añaden a la mezcla de pro-

5 teína y éster 72,9 ml de una solución 1 molar de carbonato sódico, presentándose el espesado de la mezcla. Después de 4 minutos más, la mezcla de reacción espesada se diluye con 1800 gramos de agua y la mezcla se agita hasta ser homogénea. El exceso de álcali se neutraliza entonces unos 10 minutos después de la adición de álcali, con ácido clorhídrico 2 normal. Para reducir el pH a 4,5, se requiere unos 72 ml de ácido clorhídrico 2 normal.

10 El producto de reacción se recupera vertiendo la mezcla de reacción acidificada en unos 5 volúmenes de acetona. El precipitado se deja endurecer, se separa por filtración, se prensa, se lava con varias porciones de acetona fresca, tras lo cual se seca al aire, a temperatura ambiente, para dar un sólido con un contenido en materia seca de 80-90%.

15 Se añade una muestra de este material a agua para dar una dispersión de concentración 1 % (sobre una base de peso en seco) y la lechada se agita mecánicamente hasta presentarse la dispersión completa. La dispersión espesada resultante tiene un pH de 5,3 aproximadamente y una viscosidad de 3.500 centipoises aproximadamente, medida en un viscosímetro Brookfield LVT (velocidad, 60 rpm, aguja No. 4, temperatura 20°C).

20 El calentamiento de esta dispersión a 90°C, seguido por enfriamiento a 20°C, se traduce en otro incremento en la viscosidad de la dispersión.

EJEMPLO 2

Preparación de un producto de reacción estabilizado de proteína de suero/alginato de propilenglicol 2:1.

30 Se sigue el procedimiento del ejemplo 1 utilizando 300 g de una solución acuosa que contiene 0,67 % de alginato

de propilenglicol (Manucol Ester E/RK como se define en el ejemplo 1) sobre una base de materia seca y 1,33 % de proteína de suero (ENRPRO 50 como en el ejemplo 1). Se añaden con agitación 15 ml de una solución 2N de carbonato sódico. Después de 5-10 minutos, la mezcla de reacción espesada, obtenida, se diluye con 250 g de agua y se acidifica a pH 4,5 con unos 16,5 ml de ácido clorhídrico 2 normal. La mezcla de reacción acidificada se completa entonces a 600 g con agua, para dar un producto de reacción cuya concentración es de 1 % en peso.

EJEMPLO 3

Preparación de un producto de reacción estabilizado de proteína de suero/alginate de propilenglicol 5:1

Se sigue el procedimiento de los ejemplos 1 y 2 utilizando 300 g de una mezcla acuosa que contiene 0,458 % de alginate de propilenglicol (Manucol Ester E/RK como se define en el ejemplo 1) sobre una base de materia seca y 2,29 % de proteína de suero (ENRPRO 50 como en el ejemplo 1). Se añaden con agitación 21,7 ml de una solución 2 normal de carbonato sódico. Después de 5-10 minutos, se añaden 25 ml de agua y la mezcla de reacción se acidifica a pH 5 con unos 24 ml de ácido clorhídrico 2 normal.

La mezcla de reacción acidificada se completa entonces a 412,5 g con agua, para dar una concentración de producto de reacción de 2 % en peso.

EJEMPLOS 4 a 11

Se sigue el procedimiento general de los ejemplos 1 a 3, mostrándose en la tabla 1 los detalles de los reactivos y otras condiciones de reacción para los ejemplos 1 a 11.

En cada caso, la proteína y el alginate de propilenglicol se disuelven por separado, tras lo cual las mezclas

5 se combinan para dar una mezcla acuosa de reactantes de la
composición requerida. La temperatura de la mezcla acuosa de
reactantes se ajusta entonces a 19±0,5°C. Se añade la cantidad
adecuada de álcali para elevar el pH a un valor superior a 9,5,
con agitación eficaz para evitar la acumulación localizada
de un pH excesivamente elevado. Después de 5-10 minutos, la
mezcla de reacción se espesa a por lo menos cuatro veces la
viscosidad de la mezcla acuosa de proteína sin reaccionar y
alginato de alquilenglicol sin reaccionar. La mezcla de reac-
10 ción obtenida se diluye con aproximadamente su propio peso
de agua y se acidifica con la cantidad adecuada de ácido al
pH indicado en la tabla 1.

15 El producto de reacción se precipita vertiendo la
mezcla de reacción acidificada en acetona y recogiendo el
precipitado el cual se lava entonces con disolvente y se seca
a temperatura ambiente.

Las proteínas utilizadas, que se indican en la
20 tabla 1, se muestran a continuación indicando detalles de su
contenido real en proteína, sobre una base de materia seca.

20	ENRPRO 50 Suero modificado, Sólidos (Stauffer Chemical Co.)	54 % proteína, 27% lacto- sa, 3 % humedad.
	Arkasoy 50, Aislado de soja	50 % proteína. Insoluble en agua a pH natural de 6,5 (solución al 1 %) (British Arkady Co., Ltd.)
25	Caseinato sódico (Laing National)	77 % proteína, 9 % hume- dad
	Albúmina de huevo	75 % proteína
	Proteína simple de células (Producto de levadura experimental)	82 % proteína

30 En la Tabla I, la concentración de proteína se re-
fiere al nivel de porcentaje real de proteína en la mezcla y
no al nivel de material que contiene proteína. La concentra-

ción de alginato de propilenglicol (P.G.A.) se establece también sobre una base de materia seca.

Los alginatos de propilenglicol usados en la Tabla I, se adquieren a partir de Alginate Industries, Ltd. de Londres y poseen grados de esterificación y porcentajes de contenidos en sólidos secos, como los que a continuación se indican:

	<u>ALGINATO DE PROPILENGLICOL</u> (P.G.A.)	<u>Grado de esterificación</u>	<u>% de sólidos secos</u>	<u>Viscosidad (cps)</u>
10	Manucol Ester E/RK	83	83	120
	Manucol Ester E/RE	84	87	100
	Manucol Ester E/PL	75	86	200
	Manucol Ester M	60	83	400

Nota: La viscosidad se mide en un viscosímetro Brookfield L.V.T. a 60 rpm.

T: 20°C usando una solución al 1% excepto en el caso de Manucol Ester E/RE en donde se usa una solución al 2%.

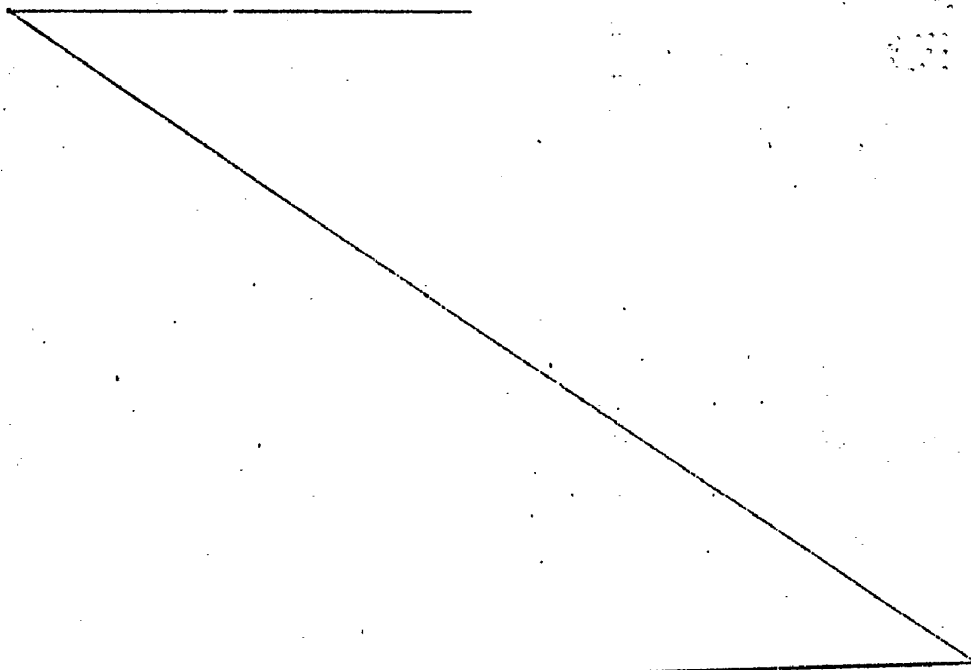


TABLA I

Ejemplo	Proteína	Concentración de proteína %	Tipo de P.G.A	Concentración de P.G.A. %	Relación de proteína: P.G.A.	Volumen de solución 2N de carbonato sódico/ 100 g de mezcla de reacción (ml)	Volumen aproximado de ácido clorhídrico/ 100 g de mezcla de reacción (ml)	pH de la mezcla de reacción después de la acidificación	Viscosidad (cps) del producto de reacción en dispersión acuosa	
									Concentración %	Viscosidad
1	Suero Mod. Sólidos ²	0,875	E/RK	0,875	1:1	4,1	4,2	4,5	1	3650
2	Suero Mod. Sólidos ²	1,33	E/RK	0,67	2:1	5,0	5,5	4,5	1	2100
3	Suero Mod. Sólidos ²	2,29	E/RK	0,458	5:1	7,2	8,0	5,0	2	800
4	Suero Mod. Sólidos ²	1,33	E/RE	0,67	2:1	6,7	7,0	4,5	1	1200
5	Suero Mod. Sólidos ²	2,292	E/RE	0,458	5:1	11,7	11,9	5,0	2	420 (1000) ²
6	Suero Mod. Sólidos ²	0,875	E/PL	0,875	1:1	6,50	6,40	4,5	1	2900 (4400) ²
7	Suero Mod. Sólidos ²	0,875	M	0,875	1:1	6,67	6,56	4,5	1	4040 (3700) ²
8	Caseinato sódico	0,625	E/RE	0,625	1:1	3,33	3,33	4,5	1	2760
9	Proteína simple de células	0,75	E/RE	0,75	1:1	3,33	2,9	4,5	2	1330 (3900) ²
10	Proteína de soja (Arksoy 50)	1,5	E/RE	1,5	1:1	5,0	4,6	4,5	2	320 (460) ²
11	Huevo	1,75	E/RE	1,75	1:1	4,84	3,83	4,5	2	690

TABLA X

Ejemplo	Proteína	Concentración de proteína %	Tipo de P.G.A	Concentración de P.G.A. %	Relación de proteína: P.G.A.	Volúmen de solución de carbonato sódico 100 g de mezcla de reacción (ml)
1	Suero Mod. Solidos*	0,875	E/RK	0,875	1:1	4,1
2	Suero Mod. Solidos*	1,33	E/RK	0,67	2:1	5,0
3	Suero Mod. Solidos*	2,29	E/RK	0,458	5:1	7,2
4	Suero Mod. Solidos*	1,33	E/RE	0,67	2:1	6,7
5	Suero Mod. Solidos*	2,292	E/RE	0,458	5:1	11,7
6	Suero Mod. Solidos*	0,875	E/PL	0,875	1:1	6,50
7	Suero Mod. Solidos*	0,875	M	0,875	1:1	6,67
8	Caseinato sódico	0,625	E/RE	0,625	1:1	3,33
9	Proteína simple de células	0,75	E/RE	0,75	1:1	3,33
10	Proteína de soja (Arkaso 50)	1,5	E/RE	1,5	1:1	5,0
11	Huevo	1,75	E/RE	1,75	1:1	4,84

* ENRPRO 50

de	Volúmen de solución 2N de carbonato sódico/ 100 g de mezcla de reacción (ml)	Volúmen aproximado de ácido clorhídrico/ 100 g de mezcla de reacción (ml)	pH de la mezcla de reacción después de la acidificación	Viscosidad (cps) del producto de reacción en dispersión acuosa	
				Concentración %	Viscosidad
	4,1	4,2	4,5	1	3650
	5,0	5,5	4,5	1	2100
	7,2	8,0	5,0	2	800
	6,7	7,0	4,5	1	1200
	11,7	11,9	5,0	2	420 (1000) 333
	6,50	6,40	4,5	1	2900 (4400) 333
	6,67	6,56	4,5	1	4040 (3700) 333
	3,33	3,33	4,5	1	2760
	3,33	2,9	4,5	2	1330 (3900) 333
	5,0	4,6	4,5	2	320 (460) 333
	4,84	3,83	4,5	2	690

Las viscosidades (Brookfield) se observan a las concentraciones indicadas y 20°C para las composiciones mostradas, ejemplos 1 a 11 inclusive.

Las viscosidades marcadas con ~~XX~~ entre paréntesis son después del calentamiento y enfriamiento de la solución y muestran incrementos típicos para este tratamiento.

Los productos de reacción preparados en los ejemplos 1 a 11, se dispersan en agua, encontrándose que las viscosidades de las dispersiones varían en función de la proteína usada. Así, los productos de reacción cuya relación de proteína: éster es de 1:1, utilizando suero o caseinato sódico, proporcionan de hecho las viscosidades más elevadas, mientras que el producto de reacción preparado a partir de soja de proteína tiene la viscosidad más baja, si bien esto se puede deber parcialmente a la elevada proporción de componentes insolubles presentes en la proteína de soja utilizada. Casi en cada uno de los casos, la viscosidad incrementa adicionalmente después de calentarse las dispersiones de los productos de reacción a 90°C, posiblemente como resultado de la desnaturación parcial de la proteína.

EJEMPLO 12

Preparación de una mezcla de reacción estabilizada de proteína de suero-alginato de propilenglicol 10:1

Se sigue el procedimiento de los ejemplos anteriores.

Se alcalinizan 300 g de una mezcla acuosa que contiene 0,5 % (1,5 g) de alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RK como se define en el ejemplo 1) y 5 % (15 g) de proteína de suero (27,78 g de ENRPRO 50 como se define en el ejemplo 1), con 47 ml de una solución 2N de carbonato sódico.

Después de 5 a 10 minutos, la mezcla de reacción espesada, obtenida, se diluye con agua y el pH se ajusta con ácido clorhídrico 2 normal a un valor inferior a 7, para dar una dispersión estabilizada, espesada, de producto de reacción.

5

EJEMPLO 13

Preparación de una mezcla de reacción estabilizada de proteína de suero-alginato de propilenglicol 50:1.

Se sigue el procedimiento de los ejemplos anteriores.

10

Se alcalinizan, con 18 ml de hidróxido sódico 2 normal, 300 g de una mezcla acuosa de reactantes que contiene 0,3 % (0,9 g) de alginato de propilenglicol (Manuocol Ester E/RK como se define en el ejemplo 1), sobre una base de materia seca y 15 % (45 g) de proteína de suero (83,3 g ENRPRO 50 como se define en el ejemplo 1). Después de 5-10 minutos, la mezcla de reacción espesada se diluye con agua, en la forma requerida, y el pH se ajusta a un valor inferior a 7 con ácido clorhídrico 2 normal, para dar una dispersión espesada, altamente viscosa, de producto de reacción.

15

20

EJEMPLO 14

Efecto de la cantidad de álcali sobre la formación del producto de reacción

25

Se preparan dos muestras de 200 ml de mezclas acuosas de reactantes conteniendo 1,25 % en peso de alginato de propilenglicol, con un grado de esterificación de 83 % aproximadamente, y 1,25 % en peso de proteína de suero (ENRPRO 50 como se define en el ejemplo 1). La viscosidad de las mezclas es de 35 centipoises, medida en un viscosímetro Brookfield.

30

A la primera muestra, se añaden 17 ml de carbonato sódico 1 molar y 23 ml de agua en unos 5 segundos aproximada-

mente. El pH final de las soluciones es de 10,7. La viscosidad de la solución alcalina, después de 2 minutos, es de 30 centipoises. No se observa ningún espesado de la mezcla de reacción.

5 A la segunda muestra se añaden 40 ml de carbonato sódico 1 molar en unos 5 segundos aproximadamente. El pH resultante es de 10,9 aproximadamente y la viscosidad, después de 2 minutos, es superior a 500 centipoises. Se observa un espesado de la mezcla de reacción. La temperatura de
10 reacción es de 20°C.

Este ejemplo es para contrastarse con el ejemplo 1 e ilustra la influencia que tiene la variación de la naturaleza de los reactantes sobre el producto de reacción.

EJEMPLO 15

15 Efecto de la velocidad de adición de álcali sobre la formación del producto de reacción

A una muestra de 200 ml de alginato de propilenglicol/proteína de suero, preparada como en el ejemplo 14 anterior, se añade un total de 40 ml de carbonato sódico 1 molar en pequeñas etapas sucesivas, en un periodo de 5 minutos. El
20 pH final es de 10,9. La viscosidad, 2 minutos después de terminarse la adición de carbonato, es de 30 centipoises. No se observa espesado alguno de la mezcla de reacción. La temperatura de reacción es de 20°C.

EJEMPLO 16

25 Efecto de la concentración de reactantes sobre la formación del producto de reacción.

Al igual que en el ejemplo 14 anterior, se preparan dos mezclas acuosas de reactantes, de alginato de propilenglicol/proteína de suero, conteniendo las siguientes cantida-
30

des de reactivos:

		<u>Mezcla de reacción</u>	
		A	B
	PGA	1,25 % en peso	1,5 % en peso
5	Proteína de suero	1,25 % en peso	1,5 % en peso

A cada mezcla acuosa de reactivos se añaden 17 ml de una solución 1 molar de carbonato sódico, en 5 segundos.

Se obtienen los siguientes resultados:

	<u>Mezcla de reacción</u>	<u>Viscosidad inicial</u>	<u>pH</u>	<u>Viscosidad final</u>
10	A (1,25 %)	35 cps	10,7	30 cps
	B (1,5 %)	42 cps	10,6	500 cps

Con una relación de reactivos de 1:1 y una concentración de 1,25 %, no se observa espesado alguno de la mezcla de reacción, pero para una relación de reactivos de 1:1 y una concentración de 1,5 %, se observa el espesado de la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción es de 20°C.

EJEMPLO 17

Efecto de la adición de álcali en primer lugar a la proteína, sobre la formación de producto de reacción

Se prepara una mezcla de 100 ml de 1,6 % de alginato de propilenglicol, como se define en el ejemplo 1, y una mezcla de 100 ml de 1,6 % de proteína de suero (ENRPTO 50 como se define en el ejemplo 1). A la mezcla de proteína de suero se añaden 20 ml de una solución 1 molar de carbonato sódico. Después de unos 5 segundos, esta solución de proteína de suero alcalinizada, se añade entonces a la solución de alginato de propilenglicol. Después de 5 segundos, se presenta el espesado de la mezcla de reacción.

Se repite el ejemplo anterior pero la mezcla de pro-

teína de suero alcalinizada se deja reposar durante 15 minutos antes de añadirse a la mezcla de alginato de propilenglicol. No se observa incremento alguno en la viscosidad (no hay reacción). La temperatura de reacción para ambos ejemplos es de 20°C.

EJEMPLO 18

Formación del producto de reacción a temperatura elevada

Se mezcla una mezcla de 5 % de éster alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RE - baja viscosidad como se define en el ejemplo 4) con una mezcla de 10 % de ENRPRO 50 (como se define en el ejemplo 1) (aproximadamente 5 % de proteína de suero) para proporcionar una mezcla que tiene una relación en peso de 1:1 de alginato a proteína. La viscosidad de pre-reacción de la mezcla es de 215 centipoises. Se añade suficiente solución de carbonato sódico para llevar el pH a un valor dentro de la gama de 10 a 11. La temperatura de reacción es de 40°C.

La viscosidad de la mezcla de reacción alcalina es de 4.800 centipoises. Después de diluir la mezcla de reacción con un volumen igual de agua, la mezcla de reacción se neutraliza con ácido, obteniéndose una mezcla que tiene una viscosidad de 6.200 centipoises. El producto de reacción se precipita con acetona y se seca moderadamente con cuidado. El producto de reacción seco, reconstituido en agua a una concentración de 2 %, proporciona una dispersión cuya viscosidad es de 1.500 centipoises. El producto de reacción seco contiene 37 % de proteína, basado en el nitrógeno Kjeldahl, y 14 % de humedad.

EJEMPLO 19

Formación del producto de reacción a temperatura elevada

Una mezcla acuosa de 7 % de proteína de suero (14 % de ENRPRO 50 como se define en el ejemplo 1) se mezcla con una mezcla acuosa de 7 % de alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RE como se define en el ejemplo 4), para proporcionar una mezcla de reactantes que tienen una relación en peso de 1:1 de proteína a alginato de propilenglicol. La viscosidad de pre-reacción de la mezcla de reactantes es de 380 centipoises. Después de elevar el pH a un valor dentro de la gama de 10 a 11 con solución de carbonato sódico, la mezcla se espesa a una viscosidad de 5.000 poises. La temperatura de reacción es de 50°C. La mezcla de reacción espesada se diluye con un volumen igual de agua con una cantidad suficiente de ácido en la misma para neutralizar el pH a un valor inferior a 7. La viscosidad de la mezcla de reacción neutralizada, obtenida, es de 2.300 centipoises.

El producto de reacción se separa por precipitación con acetona y se seca. Posiblemente, y a causa de un defecto en la técnica de precipitación, una solución al 2 % del producto de reacción en agua proporciona una composición que tiene una viscosidad de 115 centipoises. El producto de reacción seco contiene 35 % de proteína basado en el nitrógeno Kjeldahl, y 16 % de humedad.

EJEMPLO 20

Formación del producto de reacción a temperaturas inferiores (5°C)

Una mezcla de 1 % de proteína de suero (aproximadamente 2 % de ENRPRO 50 como se define en el ejemplo 1) se mezcla con una mezcla de 1 % de alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RE como se define en el ejemplo 4) a una relación en peso de 1:1 de proteína a alginato. La viscosidad

de pre-reacción es de 22 centipoises. Se añade suficiente solución de carbonato sódico para elevar el pH a un valor dentro de la gama de 10 a 11. La temperatura de reacción es de 50°C. Una vez espesada la mezcla de reacción, la viscosidad de la mezcla de reacción formada es de 4.200 centipoises. La mezcla de reacción se diluye con un volumen igual de agua, para proporcionar una mezcla de reacción diluida que tiene una viscosidad de 400 centipoises. Después de neutralizar la mezcla de reacción diluida con ácido, la viscosidad de la mezcla de reacción neutralizada es de 500 centipoises. El producto de reacción se precipita con acetona y se seca. Tras la redispersión a una concentración de 2 % en agua, se forma una dispersión espesada de 1.240 centipoises.

De acuerdo con el método de los ejemplos anteriores, se obtienen mezclas de reacción, a 20°C, usando:

- a) una relación en peso de 1:5 de proteína de suero a alginato de propilenglicol (0,5 % de solución de proteína de suero; 2,5 % de solución de alginato de propilenglicol);
- b) leche desnatada como fuente de proteína;
- c) alginato de propilenglicol que tiene un grado de esterificación de 35 %.

Todas las mezclas de reacción anteriores se espesan bajo condiciones alcalinas a 20°C. Los productos no se separan.

EJEMPLO 21

Formación del producto de reacción empleando suero líquido

Se mezcla suero líquido, que por estimación tiene un contenido en proteína de 0,7 %, con suficiente alginato de propilenglicol, para proporcionar 1,4 % de alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RE como se define en el ejemplo 4)

5 en el suero líquido, proporcionando así una mezcla de reactan-
tes que tiene una relación en peso de 1:2 de proteína a algi-
rato de propilenglicol, a 10°C. La viscosidad de pre-reacción
es de 83 centipoises. Después de alcalinizar con carbonato
sódico a un pH comprendido entre 10 y 11, la viscosidad sube
a 44.000 centipoises. La mezcla de reacción así formada se
diluye con un volumen igual de agua proporcionando una mezcla
de reacción diluida con una viscosidad de 3.000 centipoises.
Después de neutralizar con ácido a un pH inferior a 7, la vis-
10 cosidad es de 900 centipoises. El producto se aísla por la
adición de acetona y se seca a un contenido en humedad del
13 %. Una dispersión reconstituida al 2 % proporciona una
dispersión espesada cuya viscosidad es de 3.800 centipoises.

EJEMPLO 22

Empleo de liofilización para el aislamiento del producto de reacción

15 Se preparan 50 ml de una mezcla de 1 % de alginato
de propilenglicol disolviendo 0,5 g de alginato de propilen-
glicol (Manucol Ester E/RE, 85,7 % de esterificación, como
se define en el ejemplo 4) en 50 ml de agua. A esta mezcla
20 se añaden 2,5 g de ENRPRO 50, como se define en el ejemplo 1
(aproximadamente 1,25 g de proteína de suero) y la mezcla se
deja alcanzar una temperatura de reacción de 18°C. Se añaden
entonces, con agitación, 7,5 ml de una solución 2 normal de
25 carbonato sódico para llevar el pH a 10,3 aproximadamente.
Después de 55 segundos, se añaden 25 ml de agua a la mezcla
de reacción espesada, formada. Después de 5 segundos, la mez-
cla de reacción diluida se neutraliza (acidifica) añadiendo
8,5 ml de ácido clorhídrico 2 normal con agitación. El pH de
30 la mezcla de reacción acidificada se comprueba en un peachíme-

tro, resultando ser de 6. Una porción alicuota de la mezcla de reacción se dispersa en agua. El resto de la muestra se liofiliza durante la noche. El producto de reacción liofilizado es redispersable en agua.

5 EJEMPLO 23

Efecto del tiempo de reacción alcalina sobre la dispersabilidad en agua del producto de reacción

10 Con el fin de determinar si el tiempo de reacción bajo condiciones alcalinas tiene algún efecto sobre las propiedades de los productos finales obtenidos, se llevan a cabo los siguientes ejemplos comparativos en 55 segundos, 2, 4 y 6 minutos.

15 Se preparan muestras de 50 ml de una mezcla de 1 % de alginato de propilenglicol disolviendo 0,5 g de alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RE, 85,7 % de esterificación, como se define en el ejemplo 4) en 50 ml de agua. A esta mezcla se añaden 5 g de ENRPRO 50, como se define en el ejemplo 1 (aproximadamente 2,5 g de proteína de suero) y la mezcla de reactantes se deja alcanzar una temperatura de
20 reacción de 18°C. Se añaden entonces, con agitación, 15 ml de una solución 2 normal de carbonato sódico para llevar el pH a 10,3 aproximadamente. En menos de 1 minuto, se forma una mezcla de reacción espesada. Después de periodos de tiempo de 55 segundos, 2, 4 y 6 minutos, la mezcla de reacción espesada se neutraliza añadiendo 32 ml de agua y 17 ml de ácido
25 clorhídrico 2 normal, con agitación. El pH de las mezclas acidificadas se comprueba en un peachímetro, resultando ser inferior a 7. Se obtienen los siguientes resultados:

<u>Muestra</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Tiempo de reacción	55 segundos	2 minutos	4 minutos	6 minutos
Tiempo en aparecer el <u>espesa</u> <u>co</u>	30-60 segundos	30 segundos	40 segundos	30-40 segundos
pH final	5,85	4,6	Inferior a 7	4,6
Dispersabi lidad en agua	Si	No	No	No

10 Una porción del producto de reacción de la mezcla A se liofiliza durante la noche. La muestra liofilizada es también dispersable en agua.

EJEMPLO 24

Empleo de carbonato potásico como álcali

15 Se preparan 50 ml de una mezcla de 1 % de alginato de propilenglicol disolviendo 0,5 g de alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RE, 85,7 % de esterificación, como se define en el ejemplo 4) en 50 ml de agua. A esta mezcla se añaden 1,5 g de ENRPRO 50, como se define en el ejemplo 1

20 (aproximadamente 0,75 g de proteína de suero) y la mezcla de reactantes se deja que alcance una temperatura de reacción de 18°C. Se añaden entonces, con agitación, 9 ml de una solución acuosa 2 normal de carbonato sódico para llevar el pH a 10,3 aproximadamente. Después de 45 segundos, se añaden

25 30 ml de agua a la mezcla de reacción espesada formada. Después de 5 segundos más, la mezcla de reacción diluida se neutraliza (acidifica) añadiendo 9 ml de ácido clorhídrico 2 normal, con agitación. El pH de la mezcla de reacción acidificada se comprueba en un peachímetro, resultando ser inferior a

30 7. La mezcla de reacción es dispersable en agua.

EJEMPLO 25

Efecto del tiempo de reacción alcalino sobre la dispersabilidad en agua de la mezcla de reacción.

5 Se preparan 50 ml de una mezcla de 1 % de alginato de propilenglicol resolviendo 0,5 g de alginato de propilenglicol (Manucol Ester E/RE, 85,7 % de esterificación, como se define en el ejemplo 4) en 50 ml de agua. A esta mezcla se añaden 5 g de ENRPOR 50, como se define en el ejemplo 1 (2,5 g de proteína de suero) y la mezcla de reactivos se
10 coloca en un baño de agua y se deja alcanzar una temperatura de reacción de 40°C. Con agitación se añaden entonces 15 ml de una solución 2 normal de carbonato sódico, para llevar el pH a 10,3 aproximadamente. Después de 35 segundos, se añaden 32 ml de agua a la mezcla de reacción espesada formada. Después de 5 segundos más, la mezcla de reacción así diluida se
15 neutraliza (acidifica) añadiendo 17 ml de ácido clorhídrico 2 normal, con agitación. El pH de la mezcla acidificada se comprueba con un peachimetro, resultando ser inferior a 7. La mezcla de reacción neutralizada, es dispersable en agua.

20 Se experimenta una muestra similar utilizando todas las condiciones anteriores a excepción de que la reacción alcalina se mantiene durante 50 segundos en lugar de los 35 segundos del experimento inicial. Esta muestra, que se hace reaccionar más tiempo, es insoluble y no dispersable en
25 agua.

EJEMPLO 26

Empleo de producto de reacción de proteína de suero-PGA 1:1 en el aderezo de ensaladas

30 Utilizando los ingredientes que se indican a continuación, se prepara un aderezo para ensaladas utilizando un

Producto de reacción estabilizado de proteína de suero-PGA
:1 preparado según el ejemplo 1 como un estabilizador en
emulsión en lugar de un estabilizador de alginato de propi-
englicol:

5

10

15

20

	% (a)	% (b)	% (c)
Sal	2,5	2,5	2,5
Sazonante	0,4	0,4	0,4
Azúcar	9,7	9,7	9,45
Mostaza	0,8	0,8	0,8
Colorante	0,1	0,1	0,1
Yema de huevo seca	1,35	1,35	1,35
Vinagre al 10 %	18,0	18,0	18,0
Aceite de maíz	27,0	27,0	27,0
Producto de reacción estabilizado de protei- na/PGA	0,5	0,5	---
PGA	---	---	0,5
Almidón	4,5	4,5	4,5
Proteína de suero	---	---	0,5
Agua	35,15	35,15	34,90
	100,00	100,00	100,00

I - Método para preparar las formulaciones A y C

25

1. Mezclar en seco el azúcar, mostaza, sal, agente
sazonante, almidón y colorante y mezclar con agua y vinagre
hasta obtener una mezcla homogénea.

2. Calentar la mezcla a 80-85°C y mantenerla du-
rante 10 minutos para gelatinizar el almidón.

30

3. Enfriar a 30°C o menos y añadir 3/4 partes del

aceite en un chorro fino. Agitar a elevada velocidad para formar una emulsión.

4. Dispersar la yema de huevo y el producto de reacción de proteína/PGA o el PGA en el resto del aceite y añadirse a la mezcla antes descrita.

5. Homogeneizar a 119 kg/cm^2 para obtener una emulsión estable. La muestra se coloca en almacenamiento a 20°C .

II - Método para preparar la formulación B.

1. Predisolver el producto de reacción de proteína/PGA en el agua de la formulación y añadir entonces a la misma los ingredientes secos indicados, según la etapa 1 del Método I.

2. Efectuar las etapas 2, 3, 4 y 5 del Método I (excepto que no se añade producto de reacción de proteína/PGA en la etapa 4).

Se obtienen los siguientes resultados:

Muestra	A	B	C
Método	I	II	I
Consistencia	Lisa vertible	Lisa vertible	Lisa vertible
Viscosidad (cps)	7.000	9.400	10.200

El producto de reacción estabilizado resulta eficaz a la hora de estabilizar emulsiones de aceite en aderezos para ensaladas.

Los productos de reacción, dispersables en agua, preparados según el método de la presente invención, pueden ser útiles como agentes espesantes, emulsionantes, espumantes o aglutinantes.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 13.118/74 de 25 de marzo de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE REACCIÓN DISPERSABLES EN AGUA DE PROTEINA Y ALGINATOS DE ALQUILENGLICOL; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar productos de reacción dispersables en agua de proteína y alginatos de alquilenglicol, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) hacer reaccionar una mezcla de proteína, que es dispersable en agua a una temperatura inferior a 30°C, y alginato de alquilenglicol dispersado en agua, a un pH reactivo suficiente por encima de 9,5, durante un periodo de tiempo suficiente para obtener una mezcla de reacción que contiene un producto de reacción dispersable en agua, teniendo dicha mezcla de reacción un incremento de viscosidad de por lo menos cuatro veces la viscosidad de una mezcla acuosa de proteína dispersable en agua sin reaccionar y alginato de alquilenglicol sin reaccionar; y

b) ajustar el pH de la mezcla de reacción a un valor inferior

a 7, con lo cual se obtiene un producto de reacción estabilizado de proteína y un alginato de alquilenglicol dispersado en agua.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alginato de alquilenglicol se elige del grupo consistente en alginato de etilenglicol, alginato de trimetilenglicol, alginato de propilenglicol, alginato de butilenglicol, alginato de isobutilenglicol, alginato de pentilenglicol y mezclas de los anteriores.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha proteína se emplea en una relación en peso con respecto al alginato de alquilenglicol, de 50:1 a 1:5 aproximadamente, con preferencia de 20:1 a 1:3 aproximadamente.

15 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho pH reactivo se encuentra dentro de la gama de 9,5 a 11,5 aproximadamente, preferiblemente de 10 a 11 aproximadamente y más preferiblemente de 10,2 a 10,8 aproximadamente.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura de reacción a un pH reactivo por encima de 9,5, oscila entre el punto de congelación de la mezcla acuosa de reactivos y 50°C aproximadamente, preferiblemente entre 5 y 25°C aproximadamente y más preferiblemente entre 16 y 20°C aproximadamente.

25 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el tiempo a dicho pH reactivo, oscila entre 15 segundos y 20 minutos aproximadamente, con preferencia entre 30 segundos y 5 minutos

30

aproximadamente.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 6, caracterizado porque el pH de la mezcla
de reacción de la etapa (a) se ajusta a un valor dentro de
la gama de 3 a 7 aproximadamente, con preferencia de 3,5 a
5,5 aproximadamente.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla de reac-
ción de la etapa (a) se diluye con agua antes de ajustar
el pH a un valor inferior a 7, según se requiera en la eta-
pa (b).

15 9.- Procedimiento para preparar productos de
reacción dispersables en agua de proteína y alginatos de
alquilenglicol, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

8 OCT. 1975

ALGINATE INDUSTRIES LIMITED.

I. GOMEZ ACEBO Y MADRIGAL
p. m. Elmadri L. Gato Fernández

