



19 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21	446.304	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
222.872	24 de marzo de 1975	CANADA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co 8 K	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PARA PREPARAR GELES DE AGUA CLAROS Y ELASTICOS.

71 SOLICITANTE (S)
UNIROYAL Ltd.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
895 Don Mills Road, Don Mills, M3C1W3, Province of Ontario, Canada.

72 INVENTOR (ES)
FREDERICK WILLIAM COMER, CLIFFORD HUGH GRENVILLE STRONG

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar geles de agua, comestibles, elásticos, claros, basados en carragenano como agente gelificante principal y, más particularmente, para preparar geles basados en combinaciones de sales de potasio con carragenano sensible al potasio o con carragenanosensible al potasio en combinación con carragenano sensible al calcio, que imparte una ausencia de rezumado o sinéresis.

La invención se relaciona con la producción de los geles mismos y con composiciones secas, normalmente en forma granular o particulada de libre fluencia, que forman los geles cuando se disuelven en agua en cantidades adecuadas. Los geles de agua y las composiciones formadoras de geles de la invención se caracterizan particularmente por estar libres prácticamente de forma completa de cationes de metales polivalentes. Esto significa que dichos geles no contienen más de 0,01 % o 100 ppm en peso de cationes de metal polivalente, basado en el peso total de carragenano o carragenanos presentes y de la sal de potasio.

El análisis de muestras de 6 carragenanos de sodio comerciales y de un carragenano de potasio comercial, disponibles en Estados Unidos o en Europa, demostró que el contenido en ión calcio oscilara entre 0,043 y 0,430 % dando un valor medio de 0,134 %. Todos estos contenidos son mucho más grandes que el máximo permitido en la presente invención. En adición, ninguno de éstos productos comerciales proporcionó un gel de agua claro y elástico tras su ensayo.

La presente invención se relaciona con la producción de geles de agua elásticos y claros, basados en carragenanos como agentes principales de gelificación, en presencia

de iones potasio. Los geles elásticos y claros se pueden preparar a partir de una composición de carragenano sensible al potasio en forma de una sal de metal alcalino o de amonio junto con una sal de potasio soluble en agua y no tóxica. Según otra forma de realización de la invención, se describe el empleo de carragenano sensible al calcio además del carragenano sensible al potasio, encontrándose ambos carragenanos en forma de sales de metal alcalino o de amonio, y una sal de potasio soluble en agua, no tóxica, con lo cual se hace que los geles de agua, elásticos y claros, no sean rezumantes. La invención reside en la producción de los geles mismos y de composiciones secas, normalmente en forma granular o particulada de libre fluencia, que forman dichos geles cuando se disuelven en agua en cantidades adecuadas. Los geles de agua y las composiciones formadoras de geles de la invención están caracterizadas particularmente por estar esencialmente libres de forma completa de cationes de metales polivalentes.

Otros aspectos de la invención está relacionados con la forma o formas de realización preferidas o especiales que incluyen la selección del carragenano o carragenanos a utilizar en la composición de agente gelificante, catión monovalente de la sal carragenano, sal de potasio soluble en agua y proporciones de componentes en la composición de agente gelificante.

Más específicamente, se puede preparar un gel de agua, elástico y claro, utilizando una composición que comprende carragenano sensible al potasio en forma de una sal de metal alcalino o de amonio y una sal de potasio soluble en agua, no tóxica, distinta al carragenato de potasio, en

una cantidad igual a 10-110 % en peso, basado en el peso de dicho carragenano sensible al potasio. La composición anterior puede incluir también carragenano sensible al calcio, en forma de una sal de metal alcalino o de amonio, en una cantidad igual a 30-155 % en peso aproximadamente, basado en el peso de dicho carragenano sensible al potasio. Los geles de agua y las composiciones formadoras de geles de la invención están libres de cationes de metales polivalentes, en una cantidad superior al 0,01 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de carragenano o carragenanos presentes y dicha sal potásica. La sal de metal alcalino preferida del carragenano es el carragenato potásico. La sal de potasio soluble en agua, no tóxica, preferida, es el citrato potásico. Los geles de postre particularmente preferidos de la invención están basados en composiciones que comprenden la sal potásica de carragenano sensible al potasio, la sal potásica de carragenano sensible al calcio y citrato potásico.

Otros objetos, ventajas y beneficios de ésta invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, tras considerar la siguiente descripción detallada.

Esta invención se relaciona con la producción de geles de postre comestibles y agentes gelificantes para los mismos. En particular, se relaciona con la producción de geles de agua, elásticos, claros, utilizando carragenanos como agentes gelificantes, en presencia de iones potasio. Estos agentes gelificantes se producen a partir de extractos de algas de la clase Rhodophyceae, e.g. *Chondrus crispus*, *Eucheuma cottonii*, *E. striata*, *Gigartina stellata*, *G. radula*, que contienen el galactano sulfatado, kappa-carragenano.

Estos extractos han sido previamente descritos en la literatura como carragenanos sensibles al potasio ya que sus propiedades gelificantes son enormemente realzadas por la presencia de iones potasio añadidos.

5

Los agentes gelificantes de esta invención pueden producirse también combinando los extractos antes citados con extractos de otras algas de la clase Rhodophyceae, por ejemplo Eucheuma spinosum, Agardhiella tenera, que contienen otro galactano sulfatado, iota-carrageenan. En la literatura, el iota-carragenano ha sido descrito como carragenano sensible al calcio ya que sus propiedades gelificantes se realzan por la presencia de iones calcio.

10

15

Los extractos de algas que contienen carragenano sensible al potasio pueden exhibir amplias variaciones en cuanto a sus propiedades de resistencia del gel de agua. Esto se debe a que el extracto de carragenano está compuesto de una fracción gelificante kappa y una fracción no gelificante lambda. Las proporciones de estos dos componentes pueden variar ampliamente dentro de una sola especie de alga. Por ejemplo, se han obtenido productos a partir de Chondrus crispus que tienen relaciones kappa/lambda tan elevadas como de 7/1 y tan bajas como de 0,5/1 en peso. En la preparación de geles de postre es preferible emplear un carragenano de elevada resistencia del gel de agua y al objeto de ilustrar esta invención se ha utilizado un carragenano de alta resistencia del gel de agua con una relación kappa/lambda de 2,5/1. Sin embargo, debe entenderse que incluso aunque el componente lambda no contribuye a las propiedades gelificantes, son adecuados los extractos que contienen menos del componente kappa cuando se utilizan en concentraciones superiores para compensar su bajo

20

25

30

contenido kappa.

Las propiedades gelificantes de carragenanos son mejoradas si se utilizan condiciones alcalinas débiles para su extracción de las algas. Por lo tanto, y al objeto de ilustrar esta invención, los carragenanos sensibles al potasio utilizados fueron extractados de fuentes de algas por medio de soluciones acuosas de cal calientes, como se describe en el ejemplo 1 dado a continuación. (véase también el ejemplo 3 de la solicitud española No. 422.951 presentada el 5 de febrero de 1.974). El carragenano sensible al calcio fue extractado del mismo modo que el carragenano sensible al potasio.

Los carragenanos contienen normalmente de 20 a 40 % en peso de grupos sulfato los cuales, en las algas, se neutralizan por una mezcla de cationes calcio, potasio, sodio y magnesio. Durante la extracción, estos cationes son libremente intercambiables y, por lo tanto, las extracciones utilizando cal proporcionan productos en los cuales el catión predominante es calcio. Estos productos se denominan en esta invención como carragenatos de calcio.

La formación de los componentes de carragenano de esta invención implica el intercambio prácticamente completo de todos los cationes de metales polivalentes, por ejemplo calcio, magnesio, con cationes monovalentes, especialmente cationes de metales alcalinos, tales como potasio y sodio, o amonio.

El catión predominante de los carragenanos puede alterarse fácilmente por adición de sales, pero este intercambio puede ser incompleto. Por ejemplo, cuando se recupera por precipitación con alcohol isopropílico, 20 g de carragenato cálcico, disuelto en 1 litro de una solución de

cloruro sódico al 2 % en agua, se obtiene un carragenato sódico parcialmente intercambiado que contiene todavía 0,5 % de calcio (véase tabla 1 a continuación). Este producto se denominará aquí como carragenato sódico parcial. Sin embargo, si se añaden soluciones de carbonatos de metal alcalino (por ejemplo carbonato sódico) a soluciones de carragenato cálcico, entonces precipita el carbonato cálcico y el intercambio de cationes llega a completarse esencialmente, como se demuestra por el hecho de que el producto eventual de carragenato sódico contiene menos de 0,01 % de calcio (Tabla 1). El carbonato cálcico se elimina por filtración, tras lo cual el filtrado se neutraliza con ácido clorhídrico u otro ácido adecuado, y el producto carragenato sódico, esencialmente libre de calcio, puede recuperarse entonces de la solución en el filtrado por precipitación con alcohol. Alternativamente, y antes de la precipitación con alcohol, la solución de carragenano se puede concentrar y purificar, por medio de ultrafiltración como se describe en el ejemplo 2 indicado más adelante (véase también el ejemplo 5 de la solicitud española No. 417.934 presentada el 16 de agosto de 1.973). Estos dos productos de recuperación proporcionan productos de carragenato sódico prácticamente idénticos. Los productos denominados en esta memoria como carragenatos de sodio y potasio, fueron preparados de dicha manera.

25

TABLA I

Contenido en calcio de los carragenanos

<u>Muestra</u>	<u>Contenido en calcio % en peso</u>
carragenato cálcico	3,4
carragenato sódico parcial	0,5
carragenato sódico	<0,01

30

5 Como se indica en la Tabla I, el carragenato
cálcico mismo fue anilizado encontrándose que contenía 3,4 %
de calcio o 34.000 partes por millón. La Tabla I muestra tam-
bién que en la preparación del carragenato sódico para utili-
zarse en la práctica de esta invención, el contenido en calcio
se reduce normalmente a menos de 0,01 % de calcio o 100 par-
tes por millón. La misma reducción se consigue normalmente
con los carragenatos de potasio o amonio empleados como compo-
nentes de las composiciones de esta invención. Los valores
10 aquí ofrecidos para el contenido en catión polivalente de los
diversos carragenanos, fueron medidos por espectroscopia de
absorción atómica.

15 Como se ha establecido anteriormente, la pre-
sencia de cationes potasio es esencial como componente de las
composiciones de agentes gelificantes de esta invención. Debe
entenderse que como fuente de cationes potasio puede servir
cualquier sal de potasio soluble en agua, no tóxica, para
realzar las propiedades de resistencia del gel. Una cantidad
sustancial de potasio está presente en el carragenano sensible
20 al potasio cuando dicho carragenano está presente en forma de
carragenato potásico, pero esto naturalmente no es cierto
cuando el carragenano se presenta en forma de carragenato
sódico o amónico. Sin embargo, se proporcionan propiedades de
resistencia del gel superiores por la adición, al carragenano,
25 de una sal de potasio soluble en agua, no tóxica, elegida
del grupo consistente en citrato, acetato, cloruro, carbonato,
bicarbonato, sulfato, bitartrato y fosfato de potasio. La sal
de potasio usada en la composición de agente gelificante, es
con preferencia citrato potásico, ya que el ión citrato es
30 un agente tampón. En el caso de que los cationes potasio sean

5 suministrados por una sal de potasio distinta al citrato potásico, entonces se puede emplear otro agente tampón, tal como citrato sódico. Desde luego, tanto el carragenato potásico como una sal de potasio adicional, distinta al carragenato potásico, pueden ser componentes de las presentes composiciones.

10 Además del agente gelificante, las composiciones de gel de postre de agua, preparadas según esta invención, incluyen generalmente un agente edulcorante, por ejemplo azúcar, y un ácido orgánico, por ejemplo ácido cítrico, adípico o málico, para proporcionar un sabor de tipo tarta. Los geles de postre empleados para fines ilustrativos en esta invención, se prepararon usando 14 % de azúcar y 0,45 % de ácido adípico. Puesto que estos aditivos no influyen significativamente a las propiedades gelificantes de los carragenanos, deb: entenderse que sus proporciones y naturaleza exactas son objeto de considerables variaciones y modificaciones en la práctica de esta invención.

15 Esta invención se relaciona directamente con la naturaleza y composición del agente gelificante y, específicamente, se relaciona con el empleo de carragenanos sensibles al potasio o mezclas de carragenanos sensibles al potasio y sensibles al calcio, junto con una sal de potasio soluble en agua, no tóxica, en geles de agua para postre, en donde el contenido en catión de metal polivalente no es superior a 20 0,01 % en peso, basado en los contenidos combinados de material carragenano y sal potásica. Las presentes composiciones utilizan productos de carragenano en los cuales los cationes son monovalentes, en especial cationes de metal alcalino, tal como potasio y sodio, o amonio, así como mezclas de estos 25 cationes monovalentes. Las buenas propiedades de resistencia 30

del gel así como otras ventajas de esta invención, pueden conseguirse dentro de las amplias gamas de concentraciones del componente de agente gelificante que se indican en la Tabla II.

5

TABLA II

Componentes agentes gelificantes

<u>Componente</u>	<u>% en peso de gel de agua</u>
A) Carragenano sensible al potasio	0,1 - 3
B) Carragenano sensible al calcio	0,1 - 3
10 C) Sal potásica	0,1 - 1

Los Componentes A y C son constituyentes esenciales de todos los agentes gelificantes de la invención y también se incluye en ciertas composiciones, el componente opcional B para realzar algunas de sus propiedades.

15

En la práctica de esta invención, los componentes carragenano y sal potásica del agente gelificante se pueden combinar en propiedades muy diferentes para producir geles de agua para postres deseables. El carragenano sensible al potasio forma geles de agua débiles a una concentración del 2 % aproximadamente. Sin embargo, en presencia de iones potasio, se producen geles muy fuertes. El efecto realzador de la resistencia del gel que tiene las adiciones incrementadas de iones potasio, aumenta rápidamente hasta que están presentes cantidades aproximadamente iguales en peso de sal potásica (por ejemplo citrato potásico) y carragenano. En la práctica real, la cantidad de sal potásica añadida se puede limitar en al menos algunos casos debido a su efecto que tiene sobre el sabor del gel. La cantidad mínima de carragenano sensible al potasio, necesaria para la formación del gel, es de aproximadamente 0,2 % en presencia de 0,2 % de citrato po-

20

25

30

tásico, basado en el peso total del gel.

La técnica anterior establece seriamente que solamente pudieron formarse geles de agua opacos y frágiles utilizando carragenano sensible al potasio como agente gelificante en presencia de iones potasio. Cuando se utiliza la forma cálcica del carragenano sensible al potasio, se producen realmente geles frágiles y turbios que se rompen fácilmente (baja resistencia de esfuerzo cortante) y que exhiben también sineresis. Sin embargo, se ha descubierto que cuando se emplea una forma monovalente intercambiada de un modo prácticamente completo, por ejemplo carragenato sódico, potásico o amónico, se producen geles elásticos y claros que exhiben mayores resistencias de esfuerzo cortante y una reducida tendencia al rezumado. Las formas de carragenano parcialmente intercambiadas producen geles que no pueden compararse con los presentes geles exhibiendo a veces una pérdida de agua sustancialmente mayor.

El carragenano sensible al calcio forma geles débiles a una concentración del 2 % aproximadamente. La resistencia del gel solamente se realiza de forma ligera por la adición de iones potasio, pero se realiza moderadamente por la adición de iones calcio. De este modo, y en geles de postre en los cuales el carragenano sensible al calcio contribuye significativamente a las propiedades de resistencia del gel, hasta el presente ha sido normal añadir 0,05 % aproximadamente de sulfato cálcico. La forma cálcica del carragenano sensible al calcio produce geles elásticos y débiles que son brumosos pero que no exhiben sineresis. Se ha descubierto que dicha bruma o turbidez se debe a la presencia de iones calcio y cuando se emplea una forma monovalente intercambiada de un

modo practicamente completo, por ejemplo carragenato sódico, potásico o amónico, en ausencia de iones calcio, se producen geles elásticos, claros, débiles, que no exhiben sineresis.

5 En esta invención, una combinación de carragenano sensible al potasio en forma de catión monovalente y una sal potásica, proporciona la resistencia de gel necesaria para impartir buenas propiedades de desmoldeo y retención de forma a los geles de tipo postre, junto con las deseadas propiedades de claridad y elasticidad. Sin embargo, con frecuencia es
10 ventajoso incluir un carragenano sensible al calcio (igualmente en forma del catión monovalente) en la formulación, al objeto principal de eliminar la sineresis (pérdida de agua). Cuando no se requieren propiedades de desmoldeo y retención de forma, el carragenano sensible al calcio puede constituir
15 el componente principal de carragenano presente.

Se ha encontrado que cuando se utiliza un carragenano sensible al potasio de elevada resistencia de gel (relación κ/λ de 2,5/1), que se encuentra en una forma monovalente practicamente intercambiada de forma completa,
20 junto con un carragenano sensible al calcio, el cual también se encuentra en forma monovalente intercambiada practicamente de modo completo, y citrato potásico, se producen geles de postre no rezumantes, elásticos y claros, con excelentes propiedades de desmoldeo y retención de forma, dentro de los
25 límites de componentes de agentes gelificantes mostrados en la Tabla III.

TABLA III

Componentes preferidos del agente gelificante

<u>Componente</u>	<u>% en peso de gel de agua</u>
A) Carragenano sensible al potasio	0,2 - 0,8
5 B) Carragenano sensible al calcio	0,2 - 1,2
C) Citrato potásico	0,1 - 0,4

EJEMPLOS

10 Para comprender mejor la naturaleza, objeto y ventajas de esta invención, puede hacerse referencia a los siguientes ejemplos y tabulaciones de los mismos.

15 Los ejemplos 1 y 2 están relacionados con la preparación preliminar de compuestos de carragenano; los ejemplos 6, 7, 10, 11 y 12 son ejemplos comparativos y los ejemplos 3, 4, 5, 8, 9, y 13 a 26 inclusive, ilustran ciertas composiciones de la presente invención así como los geles obtenibles a partir de las mismas. El último grupo de ejemplos es ilustrativo de esta invención y no intenta limitar la misma. Todas las proporciones indicadas se expresan en términos de peso a menos que se especifique lo contrario, y todas las temperaturas se ofrecen en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un carragenano sensible al potasio con elevada resistencia del gel de agua.

25 Se pretratan 100 g de plantas secas de Chondrus crispus, durante 15 minutos, con 2 litros de 0,2 % (en peso) de ácido nítrico, a unos 15°C. La solución se decanta y se añade agua fría corriente. A continuación se deja empapar el alga durante 5 minutos, se escurre, se empapa entonces duran-

te 5 minutos más en agua fría corriente y se escurre.

El alga mojada pretratada se transfiere a una caldera de reacción de 1 litro y se añade agua hirviendo para proporcionar un volúmen total de líquido de casi 1 litro. La
5 mezcla se calienta a unos 90° en media hora aproximadamente, en cuyo tiempo el alga se disgrega completamente a una masa altamente viscosa. Se añaden 20 g de hidróxido cálcico y se mezcla con la mezcla caliente de alga, se eleva la temperatura a 95-98° y se mantiene en este valor durante 18 horas. La con-
10 centración de alga en la mezcla sometida a digestión es de 10 % aproximadamente. La lechada cocida de algas se diluye a unos 2,5 litros y a continuación se añade un auxiliar de filtración y la mezcla se filtra. La torta seca del filtro se lava con una pequeña cantidad de agua caliente y el producto
15 de carragenano extractado, modificado con cal, se recupera de la solución, después de la neutralización con ácido clorhídrico a pH 7, mediante precipitación con alcohol y secado. La resistencia en gel acuoso del producto es de 1330 g, determinada como se describe en la solicitud canadiense No. de serie
20 162.894, presentada el 5 de febrero de 1.973.

En la producción de material de carragenano esencialmente libre de calcio, adecuado como componente para las presentes composiciones, el procedimiento anterior se modifica antes de la neutralización con ácido clorhídrico para
25 proporcionar un intercambio prácticamente completo de cationes calcio y cualquier otro catión metálico componente del extracto de carragenano, en solución, con los iones sodio o potasio. Dicho intercambio iónico se efectúa como anteriormente se ha descrito mediante tratamiento de la solución de extracto con carbonato potásico o sódico, filtración del preci-
30

pitado resultante antes de la neutralización del filtrado con ácido clorhídrico y ulterior recuperación del material de carragenano en la forma del ión monovalente del filtrado mediante precipitación con alcohol isopropílico.

5

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra métodos de preparación de carragenato de potasio, amonio y sodio, intercambiados ionicamente, de utilidad en esta invención (Porciones B, C y D).

10

De forma similar al procedimiento del ejemplo 1, se extracta una cantidad de Chondrus crispus en presencia de hidróxido cálcico, para dar justo por encima de 10 litros de solución de extracto de carragenano filtrado, neutralizado (a pH 8-8,5), que contiene aproximadamente 2 % del polisacárido. Esta solución se divide en cuatro porciones A, B, C y D de 2,5 litros cada una, para el siguiente tratamiento.

15

Porción A

20

Esta porción se ultrafiltra, como se describe en la solicitud canadiense No. de serie 149.534 presentada el 16 de agosto de 1.972, utilizando un módulo de ultrafiltración tubular de 101,6 cm, acoplado con una membrana de ultrafiltración P.M. 30. La ultrafiltración se continúa hasta que el volumen de la solución original se ha reducido en un 50 %, es decir hasta que se han recogido 1,25 litros de ultrafiltrado. Las velocidades de flujo se determinan para varios aumentos en la cantidad de ultrafiltrado recogido. El aparato de ultrafiltración se inunda con agua caliente. Los lavados, junto con un auxiliar de filtración fina, se añaden a la solución de carragenano concentrada y la solución caliente se filtra. La solución de carragenano ultrafiltrada exhibe una mejora distintiva en color. El carragenano (carragenato cálcico)

25

30

cico) se recupera del filtrado por precipitación alcohólica, lavado en alcohol y secado. No se detecta carragenano en el ultrafiltrado tras la adición de alcohol.

Porción B

5 Esta porción se trata tan íntimamente como sea posible y del mismo modo que la porción A, excepto que después de la determinación de la velocidad de flujo al comienzo del experimento, se añaden porciones de 2 g de carbonato potásico con la determinación de la velocidad de flujo hasta que
10 no existe cambio alguno en la velocidad de flujo tras la ulterior adición del carbonato. Durante el periodo de adición de carbonato, existe una recirculación completa de solución de carragenano y ultrafiltrado al recipiente de la solución. Al término del periodo de la adición de carbonato, la solución
15 de carragenano se trata como la porción A, es decir se recogen 1,25 litros de ultrafiltrado, tras lo cual la solución se filtra para separar el precipitado de carbonato cálcico y se recupera el carragenato potásico por precipitación alcohólica.

20 Porción C

 Esta porción se trata del mismo modo que la porción B, excepto que el carbonato potásico se sustituye por carbonato amónico. Se recupera carragenato amónico, como en los casos anteriores, por precipitación alcohólica.

25 Porción D

 Esta porción se trata similarmente a la porción B, excepto que, en este caso, en lugar de carbonato potásico se utiliza carbonato sódico. Se recupera carragenato sódico, al igual que los productos de los casos anteriores, mediante
30 precipitación alcohólica.

Cada una de las muestras de carragenano utilizadas en los ejemplos ilustrativos 3, 4, 5, 8, 9 y 13 a 26 inclusive, de las tablas indicadas más adelante, han sido intercambiadas ionicamente al objeto de reducir su contenido en catión metálico polivalente a menos de 0,01 % en peso (100 partes por millón). Las muestras de carragenano sódico parcial y amónico parcial, usadas en los ejemplos comparativos 7 y 10 respectivamente, habían experimentado una reducción de su contenido en catión metálico polivalente del orden de 0,3 a 0,9% aproximadamente. En los ejemplos comparativos 6, 11 y 12, se utilizan carragenanos de calcio.

Cada uno de los geles de agua de los ejemplos 3, 4 y 5, tabla 4, se prepara por adición de una mezcla de carragenano adecuado y cloruro potásico a 150 ml de agua caliente con fuerte agitación mecánica. El calentamiento y agitación se continúan durante unos 10 minutos y la solución se diluye a 200 g con agua caliente. Las soluciones calientes se vierten en vasos de zumo de frutas de 177 cc, los cuales se colocan entonces en el refrigerador durante la noche, a 5°. Los geles de agua resultante se desmoldean y se examinan visualmente con respecto a la claridad y elasticidad.

Cada uno de los geles para postre de los ejemplos 6-26, tablas 5, 6 y 7, se preparan de forma análoga, es decir se calienta a 90° una solución de 28 g de azúcar en 150 ml de agua. Una mezcla de la muestra o muestras de carragenano, citrato potásico y ácido adípico (0,9 g) se añade lentamente a la solución de azúcar con fuerte agitación mecánica. El calentamiento y agitación se continúan durante unos 10 minutos y las soluciones se diluyen a 200 g con agua caliente. Las soluciones calientes se vierten en vasos de

zumo de frutas de 177 cc, cuyos bordes han sido extendidos con una cinta enmascarante, tras lo cual los vasos se colocan en el refrigerador (5º) durante la noche.

5 Los geles de postre se evalúan con respecto a la claridad, pérdida de agua y elasticidad. La claridad relativa y la pérdida de agua se estiman visualmente. Los geles transparentes son designados como claros y carentes de claridad (grado de turbidez) representado por 1 a 3 signos menos (-), indicando --- geles opacos. La pérdida de agua negligible se designa como nula y el grado de sinéresis se representa 10 por uno o más signos +, indicando +++ un rezumado considerable (varios ml). El grado de pérdida de agua se estima después de haberse calentado los geles de postre a temperatura ambiente.

15 Si bien es posible estimar la elasticidad o grado de rigidez de forma análoga tocando simplemente los geles, se obtiene una medida más cuantitativa de la elasticidad, en la mayoría de los ejemplos, mediante una determinación del pandeo del gel sin desmoldear. Para determinar el pandeo, 20 los geles se extraen a 5ºC del refrigerador, se elimina la cinta enmascarante y se corta el gel con la parte superior del vaso, desmoldeándose el gel invirtiendo el vaso. Las dimensiones interiores del vaso de zumo de frutas son: 7,8 cm altura x 6,1 cm diámetro superior x 4 cm diámetro de fondo. 25 El hundimiento se determina inmediatamente y se registra como el porcentaje de disminución de la altura del gel. Se obtienen geles para postre que poseen elasticidades deseables, con hundimientos de 14-40 %.

30 Se utilizó otra medida de la elasticidad en muchos ejemplos que implicaban determinaciones de la resis-

tencia del gel obtenidas con el aparato de ensayo de gelatina FIRA (Food Industrial Research Association). Los geles desmoldeados de la determinación del hundimiento se transfirieron a vasos de precipitados de 300 ml y se volvieron a fundir en un baño de agua caliente. Las soluciones fueron entonces vertidas en cubos de Plexiglass^(R) de 50 mm y se dejaron en el refrigerador durante la noche. Inmediatamente después de extraer los geles del refrigerador, se determinaron las resistencias del gel, como sigue: se insertó una pequeña pala de 2 x 2 cm en el gel y se hizo girar. La resistencia del gel es la fuerza en gramos necesaria para romper el gel. También se registraron los grados de rotación requeridos para romper el gel y la velocidad a la cual se rompían, rápida (F) o lenta (S). Los geles elásticos se caracterizan por una lenta rotura a elevados ángulos de rotación.

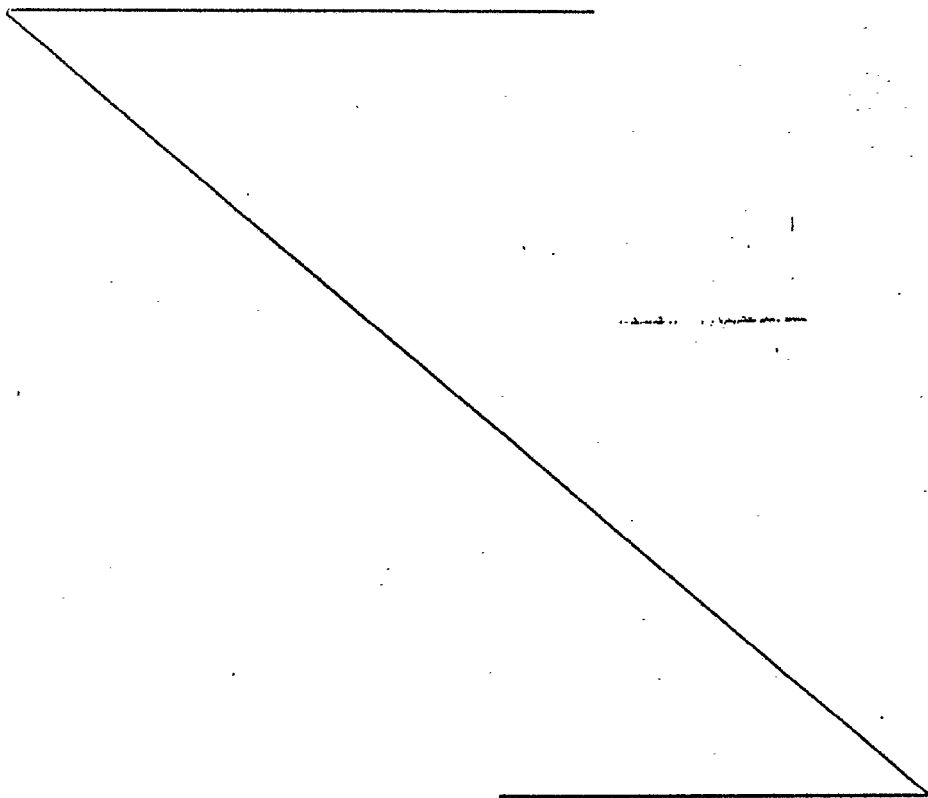


TABLA IV

Geles de agua usando carragenano sensible al potasio

Ejemplo	Carragenano sensible al potasio		KCl %	% total de agente gelificante	Claridad	Elasticidad
	Catión presente en carragenano	% carragenano usado en el gel				
3	Na	0,8	0,2	1,0	Claro	Comparable con un gel de gelatina
4	K	0,75	0,2	0,95	Claro	Más rígido que un gel de gelatina
5	K	0,6	0,2	0,8	Claro	Comparable con un gel de gelatina

TABLA V

Geles para postre usando carragenanos sensibles al potasio

Ejemplo	Cation presente en carragenano	% en peso de carragenano	Citrato potásico %	% total de agente gelificante	Claridad	Pérdida de agua	Hundimiento %	ENSAYO FIRA		
								Resistencia del gel g	Rotación a la rotura	Velocidad de rotura
6	Ca	0,8	0,15	0,95	---	+++	0	65	15g	F
7	Parcial Na	0,8	0,15	0,95	-	+++	21	nd*		
8	Na	0,8	0,15	0,95	Claro	++	18	25	30g	S
9	K	0,8	0,15	0,95	Claro	++	14	80	40g	S
10	Parcial NH ₄	0,8	0,15	0,95	-	++	14	nd*		

*nd = no determinado.

TABLA V

Geles para postre usando carragenanos sensibles al potasio

Ejemplo	Catión presente en carragenano	% en peso de carragenano	Citrato potásico %	% total de agente gelificante	CI
6	Ca	0,8	0,15	0,95	
7	Parcial Na	0,8	0,15	0,95	
8	Na	0,8	0,15	0,95	C
9	K	0,8	0,15	0,95	C
10	Parcial NH ₄	0,8	0,15	0,95	

*nd = no determinado.

de e e	Claridad	Pérdida de agua	Hundi miento %	ENSAYO FIRA		
				Resis- tencia del gel g	Rotación a la rotura	Velocidad de rotura
	—	+++	0	65	15º	F
	-	+++	21	nd ^M		
	Claro	++	18	25	30º	S
	Claro	++	14	80	40º	S
	-	++	14	nd ^M		

inado.

TABLA VI
Geles para postre

Ejemplo	Carragenano sensible al potasio		Carragenano sensible al calcio		Citrato potásico %	% total de agente gelificante	Claridad	Pérdida de agua	Hundimiento %	ENSAYO FIRA		
	Catión presente	% en peso de carragenano	Catión presente	% en peso de carragenano						Resistencia del gel g	Rotación a la rotura	Velocidad de rotura
11	Ca	0,6	-	-	0,15	0,75	—	+++	3	33	15º	F
12	Ca	0,15	Ca	0,6	0,2	1,00 ⁺⁺	—	Nada	24	25	40º	S
13	Na	0,6	-	-	0,15	0,75	Claro	++	30	nd*		
14	Na	0,6	Na	0,2	0,15	0,95	Claro	Nada	30	nd*		
15	Na	0,6	Na	0,4	0,15	1,15	Claro	Nada	25	15	40º	S
16	K	0,6	-	-	0,15	0,75	Claro	++	18	28	30º	S
17	K	0,6	K	0,4	0,15	1,15	Claro	Nada	25	28	30º	S
18	K	0,6	Na	0,4	0,15	1,15	Claro	Nada	21	20	20º	S

+ incluyendo 0,05 % sulfato cálcico

* nd = no determinado.

TABLA VI
Geles para postre

Ejemplo	Carragenano sensible al potasio		Carragenano sensible al calcio		Citrato potásico %	% total de agente gelificante	C
	Catión presente	% en peso de carragenano	Catión presente	% en peso de carragenano			
11	Ca	0,6	-	-	0,15	0,75	
12	Ca	0,15	Ca	0,6	0,2	1,00 ⁺⁺	
13	Na	0,6	-	-	0,15	0,75	
14	Na	0,6	Na	0,2	0,15	0,95	
15	Na	0,6	Na	0,4	0,15	1,15	
16	K	0,6	-	-	0,15	0,75	
17	K	0,6	K	0,4	0,15	1,15	
18	K	0,6	Na	0,4	0,15	1,15	

+ incluyendo 0,05 % sulfato cálcico

* nd = no determinado.

total de agen de geli ficante	Claridad	Pérdida de agua	Hundi- miento %	ENSAYO FIRA		
				Resisten- cia del gel g	Rotación a la rotura	Velocidad de rotura
0,75	—	+++	3	33	15º	F
1,00 ⁺⁺	—	Nada	24	25	40º	S
0,75	Claro	++	30	nd ³⁶		
0,95	Claro	Nada	30	nd ³⁶		
1,15	Claro	Nada	25	15	40º	S
0,75	Claro	++	18	28	30º	S
1,15	Claro	Nada	25	28	30º	S
1,15	Claro	Nada	21	20	20º	S



TABLA VII

Geles para postre usando carragenato potásico

Ejemplo	Carragenano sensible al potasio %	Carragenano sensible al calcio %	Citrato potásico %	% total de agente gelificante	Claridad	Pérdida de agua	Hundimiento %	ENSAYO FIRA		
								Resistencia del gel g	Rotación a la rotura	Velocidad de rotura
19	0,28	0,28	0,24	0,80	Claro	Nada	32	19	55g	S
20	0,22	0,34	0,24	0,80	Claro	Nada	39	15	65g	S
21	0,40	0,26	0,16	0,80	Claro	Nada	30	30	65g	S
22	0,40	0,40	0,20	1,00	Claro	Nada	25	30	50g	S
23	0,35	0,35	0,30	1,00	Claro	Nada	22	50	68g	S
24	0,65	0,43	0,12	1,2	Claro	Nada	17	65	42g	S
25	0,48	0,48	0,24	1,2	Claro	Nada	16	27	32g	S
26	0,34	0,50	0,36	1,2	Claro	Nada	20	45	68g	S

TABLA VII

Geles para postre usando carragenato potásico

Ejemplo	Carragenano sensible al potasio %	Carragenano sensible al calcio %	Citrato potásico %	% total de agente gelificante	Claridad
19	0,28	0,28	0,24	0,80	Claro
20	0,22	0,34	0,24	0,80	Claro
21	0,40	0,26	0,16	0,80	Claro
22	0,40	0,40	0,20	1,00	Claro
23	0,35	0,35	0,30	1,00	Claro
24	0,65	0,43	0,12	1,2	Claro
25	0,48	0,48	0,24	1,2	Claro
26	0,34	0,50	0,36	1,2	Claro

ad	Pérdida de agua	Hundimiento %	ENSAYO FIRA		
			Resistencia del gel g	Rotación a la rotura	Velocidad de rotura
	Nada	32	19	55º	S
	Nada	39	15	65º	S
	Nada	30	30	65º	S
	Nada	25	30	50º	S
	Nada	22	50	68º	S
	Nada	17	65	42º	S
	Nada	16	27	32º	S
	Nada	20	45	68º	S

Las ventajosas propiedades de los geles para postre de esta invención se demuestran claramente por los ejemplos indicados anteriormente en las tablas IV, V, VI y VII.

5 Los geles simples de agua ilustrados en los ejemplos 3-5 de la tabla IV, muestran que el carragenano sensible al potasio, en presencia de cloruro de potasio, producen geles elásticos y claros comparables con los geles de gelatina. Ambas formas de sodio y potasio de carragenano, en donde el contenido en catión de metal polivalente había sido reducido a menos de 0,01 % en peso, exhiben este nuevo e inesperado resultado.

10 Los ejemplos 6-10 de la tabla V muestran que se producen geles para postre, elásticos y claros, usando carragenano sensible al potasio y citrato de potasio, si los iones calcio son intercambiados por iones monovalentes. En los ejemplos indicados en la tabla V, se consigue la claridad más elevada en los ejemplos ilustrativos 8 y 9 empleando carragenanos de un contenido en calcio esencialmente negligible.

15 Los ejemplos 12, 14, 15, 17, 18 de la tabla VI, con completa correlación, muestran que se elimina la pérdida de agua incorporando carragenano sensible al calcio en la formulación. Los geles de los ejemplos ilustrativos 14, 15, 25 17, 18, eran considerablemente más deseables que el del ejemplo comparativo 12, sobre la base de claridad. En el ejemplo comparativo 12, la composición contenía 0,05 % de sulfato de calcio añadido, así como el contenido en calcio que surge de la utilización de la forma cálcica de los carragenanos.

30

El catión monovalente preferido de esta invención es potasio. Con respecto a claridad, pérdida de agua y elasticidad, los geles para postre de carragenato de sodio y potasio son comparables como se muestra en los ejemplos 15, 17 y 18. Sin embargo, los geles de carragenato de potasio exhiben una mayor resistencia al esfuerzo cortante, es decir una menor tendencia a fracturarse cuando son manejados. Los geles para postre de carragenato de potasio predominantemente de los ejemplos 16, 17 y 18, pudieron laminarse extremo sobre extremo, sin dividirse, mientras que los geles para postre de carragenato de sodio de los ejemplos 13, 14 y 15 se dividieron cuando se trataron de este modo.

Los ejemplos ilustrativos 19-26 de la tabla VII muestran que los geles para postre preferidos de esta invención pueden producirse usando varias cantidades y proporciones de los tres componentes del agente gelificante, es decir la forma de potasio del carragenano sensible al potasio, la forma de potasio del carragenano sensible al calcio y citrato potásico.

Si bien las presentes composiciones han sido ilustradas mediante un número limitado de ejemplos detallados para los fines de una comparación válida, será evidente para los expertos en la técnica que muchas otras variaciones y modificaciones caen dentro del alcance de la invención, tales como otras proporciones, otras sales de potasio e incorporación de aditivos compatibles, incluyendo materias colorantes, agentes sazonantes, etc.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de composiciones para preparar geles de agua claros y elásticos, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (a) extraer carragenano kappa de algas con hidróxido cálcico, para preparar un carragenano sensible al potasio;
- (b) convertir el carragenano de calcio casi formado a la sal de un ion monovalente elegido entre sodio, potasio y amonio mediante reacción del carragenano de calcio con un carbonato de dichos iones, para producir con ello un carragenano de 10 sodio, potasio o amonio que tiene un contenido en catión polivalente inferior a 0,01% en peso basado en el peso de carragenano monovalente; y
- (c) combinar el carragenano sensible al potasio con una 15 sal potásica soluble en agua, no tóxica, distinta al carragenato de potasio, en una cantidad igual a 10 - 110% en peso aproximadamente, basado en el peso de dicho carragenano sensible al potasio.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la composición se añade, en una cantidad de 30 a 155% en peso aproximadamente basado en el carragenano sensible al potasio, un carragenano sensible al calcio de una sal de metal alcalino o de amonio, preparado por extrac- 25 ción con hidróxido de calcio de carragenano iota de algas, y ulterior reacción del mismo con un carbonato de metal alcalino o de amonio, para producir un carragenano sensible al calcio en forma de una sal de metal alcalino o de amonio, que tiene un contenido en catión de metal polivalente inferior al 0,01% en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla adicionalmente un agente edulcorante y un ácido orgánico libre para impartir sabor agrídulce.

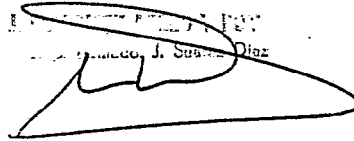
5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal de potasio es citrato potásico.

5.- Procedimiento de obtención de composiciones para preparar geles de agua claros y elásticos, todo ello tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 JUN 1977

UNIROYAL Ltd.

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains the text "INSTRUMENTO PUBLICO" at the top and "J. Suarez Diaz" at the bottom. The signature is a stylized, cursive name.