



19 ES	11 21	NUMERO 457381	10 A 1
22	FECHA DE PRESENTACION 3 MAR 1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL A23L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ACIDA EN POLVO SECO DE LIBRE FLUENCIA.
--

71 SOLICITANTE (S) GENERAL FOODS CORPORATION
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 250 North Street, White Plains, New York 10625, EE.UU. de A.
--

72 INVENTOR (ES) William Alexander Mitchell, William Charles Seidel.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO Y MODET.

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de sólidos conteniendo ácido líquido para productos alimenticios y, más particularmente, se relaciona con un procedimiento para la preparación de polvos secos de libre fluencia que contienen cantidades sustanciales de un ácido líquido.

Los ácidos carboxílicos líquidos, comestibles, para alimentos, tales como ácido acético, ácido láctico, así como ácido fosfórico, sales de fosfatos ácidos y similares, se utilizan normalmente como ingredientes acidulantes de composiciones líquidas comestibles para proporcionar un sabor ácido deseable. Historicamente, los fosfatos y el ácido fosfórico han sido considerados como especialmente adecuados para su aplicación en alimentos, no solo debido a su sabor favorable, en comparación con otros ácidos minerales fuertes y sus sales, sino también debido al hecho de que son menos costosos que otros ácidos orgánicos líquidos. Sin embargo, el ácido fosfórico líquido no puede incorporarse en formulaciones en polvo seco tan fácilmente como el ácido orgánico sólido. Los acidulantes sólidos secos que contienen ácido fosfórico no han tenido éxito debido a que se ha requerido una gran cantidad de un vehículo seco sólido en tales mezclas al objeto de poderse obtener un producto seco de libre fluencia que contenga una cantidad sustancial del ácido. Si se añadiera una cantidad suficiente de dicha composición acidulante al producto alimenticio, para proporcionar la acidez deseada, la gran cantidad resultante de vehículo sólido presentaría problemas en sabor, apariencia o tacto del alimento producido. Por otra parte, el aumento de la cantidad de ácido fosfórico con respecto a la cantidad del vehículo, proporciona un sabor ácido deseable pero causa que la mezcla de ácido y vehículo sea demasiado húmeda y, por lo tanto, se producirá un apelmazado excesivo.

Los intentos recientes para producir polvos secos de libre fluencia a partir de ácidos líquidos, que han sido dirigidos principalmente al ácido fosfórico y sus sales ácidas sólidas, son numerosos. Por ejemplo, la Patente USA No. 3.030.213 concedida el 17 de abril de 1.962, describe un acidulante seco para utilizarse en formulaciones alimenticias y de bebidas, que comprenden una sal ácida sólida de ácido fosfórico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. La mezcla comprende de 76 a 95% de sal ácida, de 3,5 a 22 % de ácido fosfórico y de 0,1 a 2 % de ácido sulfúrico. La referencia anterior describe en la columna 3 la mezcla de los ácidos y de la sal a temperatura ambiente, seguido por secado a unos 100°C. Similarmente, la Patente USA No. 2.715.059 de Miller, concedida el 9 de agosto de 1.955, describe un método para preparar una composición que contiene ácido fosfórico seco mezclando el ácido fosfórico con pirofosfato ácido de sodio a temperatura ambiente y calentando la mezcla para promover la "reacción".

Finalmente, la Patente USA No. 3.657.010 concedida el 8 de abril de 1.972, describe el tratamiento ácido en caliente de un almidón hidrolizado, específicamente, calentando un material de almidón hidrolizado no voluminoso que tiene hasta 50% de monosacáridos, con ácido fosfórico, a temperaturas del orden de 149 a 188°C. La masa fundida se deja enfriar y solidificar lentamente y el sólido resultante se moltura para formar un polvo.

Podrá observarse que los intentos anteriores para producir un polvo de ácido de libre fluencia, estable, dirigidos principalmente a un polvo que contiene ácido fosfórico, de libre fluencia, tienen necesidad de utilizar mayores temperaturas y, en algunos casos, otros ingredientes. Las temperaturas mayores

han sido necesarias tradicionalmente para polimerizar el material de carbohidrato. Esto se traduce en un material anhidro que es relativamente no higroscópico. En la mayoría de los casos, estas composiciones de ácido secas tratadas en caliente, así como aquellas que contienen otros ingredientes, son extremadamente susceptibles a experimentar una reacción parda debido por lo menos en parte al ácido que ha reaccionado con el material de carbohidrato.

Constituye una característica de esta invención el proporcionar una composición seca de ácido, de libre fluencia, que comprende principalmente un carbohidrato soluble y un acidulante alimenticio líquido, cuya composición tiene una fijación de ácido de hasta 30% del ácido líquido y proporciona un polvo blanco de libre fluencia sin la necesidad de reaccionar el ácido con el carbohidrato, siendo dicha composición estable a temperatura ambiente y estando libre de cualquier tendencia a experimentar la reacción parda.

Los carbohidratos de la presente invención son aquellas dextrinas especiales que tienen bajos valores de equivalente de dextrosa del orden de 1 a 15 DE aproximadamente y que son excelentes materiales formadores de película. Dichas dextrinas especiales tienen un DP (grado de polimerización) de 1 a 20 unidades glucosa aproximadamente con un DP medio de 10 aproximadamente). Adicionalmente, y en comparación con las dextrinas normales descritas en la Patente USA No. 3.657.010 antes descrita, que contienen grandes cantidades de monosacáridos, las dextrinas especiales que se pueden producir por hidrólisis enzimática (por ejemplo alfa-amilasa a partir de *B. Subtilis*) contienen aproximadamente 10% menos de polímeros en la gama DP de 10 aproximadamente que las dextrinas normales que tienen el

5 mismo DE y tienen una preponderancia de contenido en trímero, hexámero y heptámero equivalente a más del 50% de los oligómeros (DP 10 y menos). Adicionalmente, las dextrinas especiales tienen solo una traza de 1% aproximadamente de glucosa y una cantidad muy limitada de maltosa.

10 El método que se puede utilizar en esta invención para derivar el polvo ácido seco de libre fluencia, consiste en co-secar la mezcla de ácido líquido y dextrina especial mediante un método de secado que sea eficaz para llevar a cabo el secado y al mismo tiempo la hidrólisis de la mezcla, por ejemplo secado por aspersión, liofilización, secado en vacío y similar.

15 Por consiguiente, una característica principal de esta invención consiste en proporcionar composiciones acidulantes, secas, no higroscópicas, que no requieren un calentamiento excesivo para derivar polvos de libre fluencia, los cuales pueden ser envasados herméticamente y almacenados durante largos periodos de tiempo sin apelmazados y sin reacciones pardas.

20 Constituye otro objeto de la invención proporcionar un polvo que contiene hasta 30% de ácido líquido y que es también susceptible a la absorción de otros agentes sazonantes.

25 Estas características se pueden llevar a cabo mediante co-secado del ácido líquido con dextrinas especiales utilizando métodos de secado que acabe la hidrólisis de modo que el ácido reaccione con la dextrina.

30 Inexperadamente se ha encontrado que ciertos materiales de dextrina pueden ser co-secados con ácidos líquidos bajo condiciones que no efectúen la hidrólisis de la composición, para obtener composiciones ácidas, secas, blancas, de libre fluencia, sin reaccionar, que tienen una mayor fijación de ácido

y una mayor estabilidad que las composiciones de ácido-dextrina secas, hidrolizadas, típicas.

5 La dextrina utilizada de acuerdo con esta invención son aquellas dextrinas que tienen una preponderancia de oligómeros y que tienen un equivalente dextrosa de hasta 15 y preferiblemente inferior a 10 DE aproximadamente; prefiriéndose la gama de 1 a 5 DE. En adición, estas dextrinas se disuelven fácilmente en agua para dar soluciones claras.

10 Estas dextrinas especiales pueden encontrarse en forma de jarabe o en forma sólida. El jarabe puede ser un jarabe disponible en el comercio o puede prepararse disolviendo los sólidos de dextrina en un medio líquido. Las dextrinas de poco a ningún enturbiado, que tienen un valor DE de 5 ó menos, son los materiales de almidón hidrolizado preferidos cuando el jarabe
15 se utiliza por las razones anteriormente mencionadas de su capacidad para fijar mayores concentraciones de ácido y para producir en general composiciones ácidas secas más estables.

20 Los jarabes o sólidos especiales de almidón hidrolizado, tales como los producidos mediante la modificación de un almidón granular a un valor DE inferior a 1 o almidones granulares modificados, gelatinizados, que tienen también un valor DE inferior a 1, pueden emplearse también para obtener un polvo ácido de almidón que no es enturbiante y que tiene una menor densidad aparente, menor higroscopicidad y mejores propiedades
25 de formación de película que las dextrinas no enturbiantes de bajo valor DE similares. Aunque estos almidones modificados y modificados-gelatinizados, son apreciablemente mejores fijadores de ácidos líquidos que, por ejemplo, los almidones sin modificar típicos, en términos de la fijación de mayores concentraciones
30 de dichos ácidos, su resistencia a la reacción parda no es tan buena como la que poseen las dextrinas especiales anterior-

mente mencionadas y, por lo tanto, estas últimas constituyen los materiales de carbohidrato preferidos para utilizarse en esta invención.

5 Los ácidos adecuados para usarse en esta invención
pueden ser cualquiera de los ácidos líquidos para alimentos,
aceptables, tanto orgánicos como inorgánicos, siendo el ácido
fosfórico y las sales ácidas de este último los ácidos mejor
conocidos y preferidos de esta clase de ácidos alimenticios,
debido a las mayores concentraciones de ácido fosfórico y sales
10 fosfatos que pueden fijarse de acuerdo con el método de esta
invención. Cuando las sales ácidas de ácidos fosfóricos se
utilizan bien solas o bien en combinación con ácido fosfórico
mismo o cualquier otro edulcorante líquido, las sales fosfatos
preferiblemente utilizadas son ortofosfato monosódico, ortofos-
15 fato monopotásico, ortofosfato monocálcico o mezclas de estas
sales. Se pueden utilizar otras sales fosfatos solubles, tales
como pirofosfato de disodio o dihidrógeno, si bien deberán
utilizarse solamente pequeñas cantidades de estos últimos,
normalmente en combinación con ortofosfatos, debido a que
20 los pirofosfatos imparten un post-sabor peculiarmente amargo a
los productos alimenticios en el caso de que se utilicen en
cantidades demasiado grandes. El fosfato puede contener agua
de hidratación, si bien en cantidades no excesivas.

 Las composiciones acidulantes de esta invención
25 se pueden preparar mediante co-secado de un ácido concentrado
líquido con la dextrina o material de almidón modificado, bien
solos o bien en combinación con otros ingredientes, mediante
métodos de secado que no lleven a cabo la hidrólisis del produc-
to, tales como secado por aspersion, secado por vacío, secado
30 por congelación (liofilización) o similares, prefiriéndose el

5 secado por aspersión. Esto significa normalmente que la composición de ácido líquido y almidón no se someterá a temperaturas superiores a 90°C aproximadamente. En caso de secado por aspersión, esto significa que la temperatura de entrada no deberá ser superior a unos 200°C, lo cual se traducirá en una temperatura de salida de 90°C aproximadamente. Los ácidos líquidos se pueden pulverizar también sobre la dextrina en masa de modo que los ingredientes líquidos se distribuyan y absorban uniformemente sobre las superficies de las partículas sólidas de dextrina. Sin embargo, es preferible que la composición sea co-secada al nivel de humedad más bajo posible al objeto de obtener la composición ácida seca más estable.

10 Si se desea, el acidulante acabado se puede mezclar con uno o más de los otros ingredientes del producto particular en el cual ha de incorporarse, tal como los ingredientes de un postre o polvo de bebida, tal como azúcar o una cantidad eficaz de un material sazonante, ácido cítrico, y puede almacenarse durante largos periodos de tiempo sin apelmazado y sin reacción parda.

20 Será evidente que los ingredientes de los presentes acidulantes secos se pueden incorporar directamente en el alimento o bebida que se ha de acidificar, sin combinarse antes de su empleo en una composición seca, puesto que no se requiere ninguna reacción entre los componentes de esta invención. Esto comprenderá normalmente co-secar todo el producto alimenticio o la mayoría de los ingredientes, sin combinar en primer lugar la dextrina y/o almidón modificado con el ácido líquido.

30 Se llevó a cabo un estudio para determinar no solo la cantidad máxima de ácido fosfórico que podría fijarse sobre los materiales fijantes preferidos de esta invención, sino tam-

bién para determinar a que nivel se producía la reacción, en el caso de que se produjese.

La Tabla I muestra el color de los productos secos producidos mediante co-secado en diversas dextrinas especiales con ácido fosfórico. Debe observarse que de los materiales evaluados solamente el 5 DE MOR-REX (dextrina comercial) produce un polvo blanco estable cuando se fija a un nivel de ácido fosfórico del 30%. Según hipótesis, la estabilidad se atribuye a las elevadas concentraciones de trímero, hexámero y heptámero presentes en este tipo de dextrina. Adicionalmente, solo las muestras co-secadas con 5 DE MOR-REX producen soluciones claras como el agua en agua fría sin sabor.

Las muestras descritas en la Tabla I fueron todas ellas secadas por aspersión bajo condiciones de ensayo idénticas, como sigue: secador por aspersión Niro mantenido a una temperatura entre 145 y 175°C y los materiales secados almacenados a 32°C y una humedad relativa del 70%.

TABLA I
Algunas propiedades de diversas dextrinas y
ácido fosfórico
co-secados por aspersión

<u>Dextrina</u>	<u>% ácido fosfórico</u>	<u>Color del producto</u>
Maltrin 10	30%	Gris marrón oscuro
Capsul (dextrina emulsionante)	30%	Canela
National 51-6190 (almidón normal)	30%	Negro
MOR-REX 1918	30%	Amarillo-verdoso
MOR-REX 1918	25%	Amarillo claro
MOR-REX 5 DE	5%	Blanco
MOR-REX 5 DE	10%	Blanco
MOR-REX 5 DE	15%	Blanco
MOR-REX 5 DE	20%	Blanco
MOR-REX 5 DE	25%	Blanco
MOR-REX 5 DE	30%	Blanco
MOR-REX 5 DE	40%	ningún valor; vítreo

5 A partir de los resultados de la Tabla I podrá observarse que el material de dextrina que tiene un valor DE de 5 no solo produce un producto más estable en términos de resistencia a la reacción parda, sino que el material 5 DE MOR-REX (de las dextrinas evaluadas) tenía las propiedades de fijación más elevadas al mismo tiempo que retenía su carácter anti-reacción parda.

10 Los productos secos formados de acuerdo con esta invención, especialmente, ácidos líquidos fijados en dextrinas que tienen una preponderancia de oligómeros y un valor DE preferiblemente no superior a 15 y/o almidones hidrolizados especiales que tienen un valor DE inferior a 1 cuando se almacenan en
15 jarras de cristal o en envases herméticamente cerrados en condiciones ambiente normales de temperatura y humedad, no exhiben evidencia alguna de reacción parda. Esto no es posible cuando, por ejemplo, se exponen similarmente sólidos de jarabe de maíz que tienen elevadas concentraciones de monosacáridos y en especial aquellos que tienen en adición un valor DE superior a 15 aproximadamente, y tratados por el método de esta invención.

20 Esta invención se ilustra adicionalmente, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

25 Se disuelven 300 g de 5 DE MOR-REX en 600 ml de agua. A esta mezcla se añaden 117 g de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se seca por aspersion en un secador por aspersion Niro con una temperatura de entrada del aire de 130 a 140°C. Se produce un polvo estable blanco que contiene aproximadamente 30% de ácido fosfórico.

30 El polvo blanco es facilmente soluble en agua fría para dar una solución blanca como el agua. Tras la valoración,

se encuentra que pueden valorarse dos grupos ácido a pH 9 y, sobre esta base, se ha determinado que la totalidad del ácido se fija según este método. El valor de la valoración revela adicionalmente que el ácido fosfórico está libre o es fácilmente liberable del carbohidrato cuando se disuelve en agua fría.

EJEMPLO 2

Se disuelven 200 g de dextrina de valor DE 5 en 400 ml de agua. A esta mezcla se añade lo siguiente:

- 64 gm de fosfato monosódico hidratado
- 92 gm de fosfato monocálcico hidratado
- 44 gm de ácido fosfórico (85%).

La mezcla se seca por aspersion con una temperatura de entrada de aire de 160 a 170°C. Se obtiene un polvo blanco y estable. La totalidad del ácido fosfórico añadido se puede encontrar en base a dos grupos ácido por valoración a pH 9.

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

5 1.- Procedimiento para preparar una composición ácida en polvo seco de libre fluencia, conteniendo hasta 30% aproximadamente de ácido y cuyo polvo es estable a temperatura ambiente y tiene una tendencia reducida a experimentar la reacción parda, caracterizado porque comprende las etapas de:

10 a) seleccionar un carbohidrato del grupo consistente en dextrinas que tienen una preponderancia de oligómeros y un equivalente dextrosa de 5 a 15 aproximadamente, almidones granulados e hidrolizados que tienen un equivalente dextrosa inferior a 1 aproximadamente, almidones granulados, hidrolizados y gelatinizados que tienen un equivalente dextrosa inferior a 1 aproximadamente y combinaciones de los anteriores; y

15 b) co-secar el carbohidrato con un ácido líquido mediante secado, en donde la temperatura del ácido líquido y del carbohidrato no excede de 90°C aproximadamente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de carbohidrato es una dextrina.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la dextrina tiene un equivalente dextrosa de 1 a 10 aproximadamente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la dextrina tiene un equivalente dextrosa de 1 a 5 aproximadamente.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la dextrina tiene un grado de polimerización de 1 a 20 aproximadamente.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido es ácido fosfórico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

terizado porque el ácido líquido es ácido acético.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido líquido es ácido láctico.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de carbohidrato y el ácido líquido se secan por aspersión.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbohidrato es una dextrina, el ácido líquido es ácido fosfórico y dicha dextrina y dicho ácido fosfórico se secan por aspersión bajo condiciones tales que la dextrina absorba un 30% de ácido fosfórico en peso con respecto al polvo conteniendo ácido fosfórico resultante.

15 11.- Procedimiento para preparar una composición ácida en polvo seco de libre fluencia, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 MAR 1957

GENERAL FOODS CORPORATION.

