

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-95016

21 EXPEDIENTE N°

54 TÍTULO POLIMERIZACION DE MONO Y DISACARIDOS CON ACIDOS CARBOXILICOS

Y LACTONAS

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C07H 1/00, 39/00

71 SOLICITANTE DANISCO USA, INC

DOMICILIO Ardsley, New York, Estados Unidos de América.

74 APODERADO EMILIO FERRERO

Código No. 1092

22 BOGOTÁ, D C.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



03 085016 00

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 03093016 00000000

Folios: 136 m

Fecha (AMB): 2003-10-24 17:01:45

Trámite 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE			
☒ Patente de Invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I		☒ Capítulo II	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre DANISCO USA, INC Dirección 430 Saw Mill River Road Ardsley New York 10502-2605 Estados Unidos de América Domicilio Ardsley New York Estados Unidos de América	IDENTIFICACION C C ☐ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____	
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre EMILIO FERRERO Dirección Carrera 4ª No 72-35 Teléfono 347 38 11 Fax 217 92 11 E-mail <u>clientes@camyo.com</u> Domicilio Bogotá Colombia	IDENTIFICACION C C ☒ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438 019</u> T P. <u>31 929</u>	
4 INVENTOR (ES) (72)	1- Pankaj SHAH 29868 Environ Circle, Lake Bluff, Illinois 60044, Estados Unidos de América. 3- Bengt LINDHOLM Vanha Heikkilantie 114, Fin-02400 Kirkkonummi, Finlandia 2- Hakan GROS Rajakallontie 14, Fin-02460 Kantvik Finlandia		
5	PCT (86) Solicitud Internacional No <u>PCT/US02/10877</u> Publicación Internacional No <u>WO 02/083739 A2</u> Fecha <u>4 de abril de 2002</u> Fecha <u>24 de octubre de 2002</u>		
6	Título (54) <u>POLIMERIZACION DE MONO Y DISACÁRIDOS CON ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y LACTONAS</u>		
7	Clasificación Internacional (51) <u>C08B</u> <u>C07H1/00, 39/00</u>		
8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>US</u>	(32) Fecha <u>10 de abril de 2001</u>
			(31) Número de Solicitud <u>60/282 805</u>

9

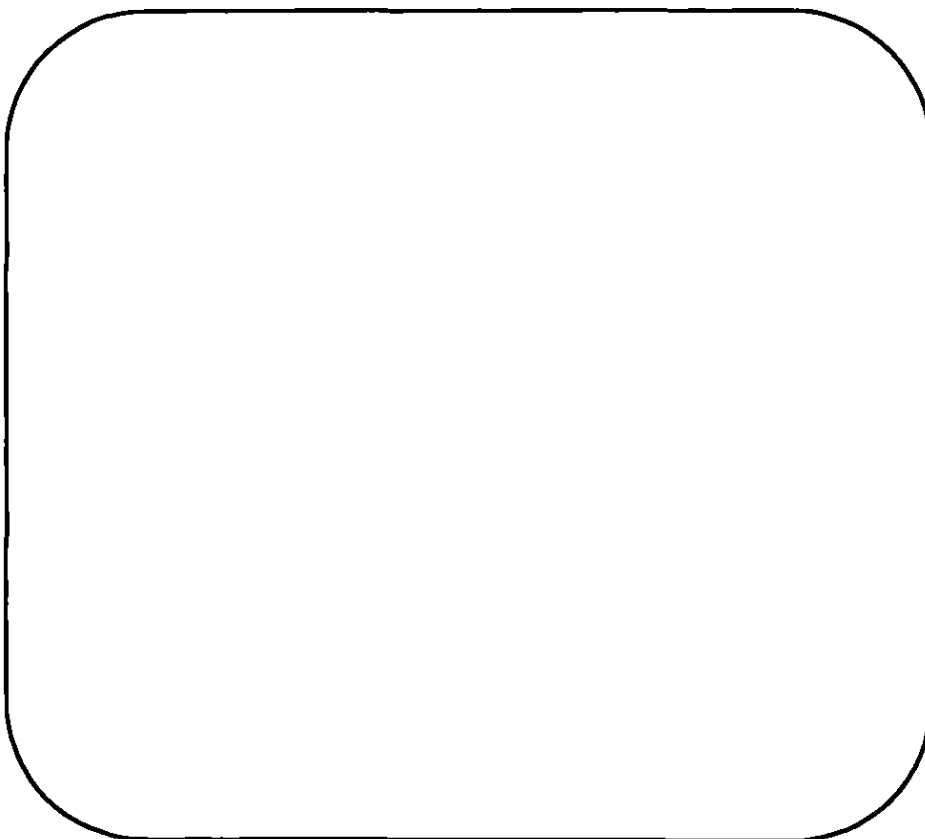
Comprobante de pago No 03-72.785 Fecha 7 de octubre de 1003

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 400 000 oo
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de accaso
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA.

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE EMILIO FERRERO

FIRMA 
C C 438 019 de Usaquén T P 31 929

DLM/mrm-ld-1-

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 October 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/083739 A2

- (51) International Patent Classification⁷ C08B
- (21) International Application Number PCT/US02/10677
- (22) International Filing Date 4 April 2002 (04.04.2002)
- (25) Filing Language English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data. / 60/282,805 / 10 April 2001 (10.04.2001) / US
- (71) Applicant. DANISCO USA, INC. [US/US] 430 Saw Mill River Road, Ardsley, NY 10502-2605 (US).
- (72) Inventors SHAH, Pankaj 29668 Environ Circle, Lake Bluff IL 60044 (US). GROS, Hakan Rejokalliontie 14, FIN-02460 Kantvik (FI). LINDHOLM, Bengt Varha Henkikantie 114 FIN-02400 Kirkkonummi (FI).
- (74) Agents DIGIGLIO, Frank, S. et al. Scully Scott, Murphy & Presser, 400 Garden City Plaza, Garden City, NY 11530 (US).
- (81) Designated States (national) AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GM, GU, HK, HN, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional) ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/083739 A2

(54) Title POLYMERIZATION OF MONO AND DISACCHARIDES WITH MONOCARBOXYLIC ACIDS AND LACTONES

(57) Abstract: The present invention is directed to a process for preparing a carbohydrate polymer which comprises polymerizing a sugar at a temperature below the point of substantial decomposition thereof and under reduced pressure in the presence of a catalytic effective amount of an organic acid selected from the group consisting of a monocarboxylic acid, a lactone of a monocarboxylic acid and anhydride while removing water formed during said polymerization said organic acid being non-volatile and having only one acidic functionality and having no amino groups thereon. It is also directed to the product produced therefrom.

POLYMERIZATION OF MONO AND DISACCHARIDES WITH
MONOCARBOXYLIC ACIDS AND LACTONES

5 FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to a novel method for the preparation of polydextrose, the product formed therefrom and to foodstuffs containing said polydextrose

10 BACKGROUND OF THE INVENTION

Polydextrose is a water-soluble, low-calorie, non-cariogenic bulking agent in food which contributes the bulk and texture normally associated with sugars in many food products. It is also used as an excipient in pharmaceutical products. Polydextrose is a randomly bonded highly branched glucose polymer.

Polydextrose is an essentially low-calorie sugar substitute which has many of the technological properties of sugar without the sweetness. It has been used most advantageously where conventional sugar based compositions have proven to be too sweet. This non-sweet bulking agent is especially useful when used in combination with high intensity sweeteners to provide low-calorie food products having the desirable texture of conventional sugar-containing food products without the calories associated with those products.

Polydextrose is commercially available in various forms, such as Polydextrose A, an amorphous, slightly acidic (pH of 2.5-3.5) fusible powder, Polydextrose N, a potassium hydroxide partially neutralized (pH of 5-6) light-colored 70% aqueous solution of Polydextrose A, and Polydextrose K, a

potassium bicarbonate partially neutralized (pH of 5-6)
powder form of Polydextrose A

Polydextrose is also available in another form,
which has been designated as Improved Polydextrose, a
5 form of Polydextrose A which is substantially free of
certain low molecular weight organic acids (pH of 3-4)

Commercial polydextrose is prepared in
accordance with the procedure described in United States
Patent Numbers 3,766,165 and 3,876,794, both to Rennhard
10 They disclose a procedure for preparing carbohydrate
polymers, including polydextrose by melting a dry
saccharide selected from the group consisting of glucose
and maltose at a temperature below the point of
substantial decomposition of the saccharide, maintaining
15 the molten saccharide at a temperature ranging from 140°C
to 295°C and at a reduced pressure in the presence of a
catalytic amount up to 10 mol percent of a food
acceptable polycarboxylic acid catalyst and in the
substantial absence of water until substantial
20 polymerization occurs and simultaneously removing water
formed during melting and polymerization Both the '165
and '794 Patents require polycarboxylic acids having at
least two carboxyl groups That is, both require
carboxylic acids having at least two acidic protons
25 thereon Examples of the polycarboxylic acids used in
the process in the '165 and '794 patents include citric
acid, fumaric acid, tartaric acid, succinic acid, adipic
acid, itaconic acid, and malic acid and the anhydride of
succinic, adipic and itaconic acids The polycarboxylic
30 acids are not only used as catalysts but also are cross-
linking agents and polymerization activators

7

Both the '165 and the '794 patents teach away from the use of monocarboxylic acids in the process for preparing the carbohydrate polymers. More specifically, they both state that monocarboxylic acids will not be effective as cross-linking agents and will not be as satisfactory as polycarboxylic catalysts in anhydrous melt polymerization.

Thus, based on the teachings therein, it was doubtful that the polycondensation for preparing polydextrose could be prepared in the presence of a monocarboxylic acid containing only one acidic hydrogen therein.

U S Patent No 5,051,500 to Elmore discloses a continuous polydextrose process in which maltose or glucose, polyol and edible carboxylic acid are each conveyed in separate streams into an apparatus having a vented chamber with means for conveying the ingredients longitudinally through the chamber with lateral mixing and minimal longitudinal mixing, then mixed together and melted in a first zone and conveyed to a second zone and finally reacted under reduced pressure. Elmore, et al also teach away from the use of monocarboxylic acids in their process, stating that they will not act as comonomers and may not be effective as crosslinking agents, and further that they will not be as satisfactory as polycarboxylic acids as catalysts in anhydrous melt polymerization.

Japanese patents 01012761, 01012762 and 5087083 describe the use of phosphoric acid in the process of preparing polydextrose. The concentration of phosphoric

acid utilized is at about 0.1%. They do not suggest the use of any other acid catalyst.

Water soluble polydextrose (also known as polyglucose or poly D-glucose) is commercially prepared by melting and heating dextrose (also known as glucose or D-glucose) preferably with about 5-15% by weight of sorbitol present, in the presence of a catalytic amount (about 0.5 to 3.0 mol%) of citric acid, a dicarboxylic acid.

Water-soluble polydextrose is an item of commerce which, as an approved food additive, is defined in the Food and Drug Section of the Code of Federal Regulations (21 C.F.R. 172.841). In its unimproved form, it is also described by Rennhard, U.S. Pat. No. 3,766,165, as a "[w]ater-soluble highly branched poly[dextrose] wherein the linkage of 1-6 predominates, having average molecular weight between about 1,500 and 18,000 and containing from about 0.5 to 5 mole percent of [citric] acid ester groups", i.e., water-soluble polydextrose is characterized by its content of from about 0.5 to 5 mol% of bound citric acid. According to Rennhard, the water-soluble polydextrose is preferably prepared using 0.5-5 mol percent of citric acid as catalyst. However, Rennhard's use of about 6 mol percent of citric acid produced more than two thirds undesired insoluble polydextrose. Rennhard also specified the optional use of about 5-20% (preferably 8-12%) by weight of sorbitol in the polymerization. The narrower range approximates the 10% by weight of sorbitol also noted in the C.F.R., cited above.

It has been alleged that the commercially prepared polydextrose utilizing the process described hereinabove has an off-flavor associated therewith. To minimize off flavor, commercial polydextrose is further refined on an ion-exchange column.

The present inventor has found that the off-flavor can be significantly reduced or eliminated if monocarboxylic acid is utilized in the preparation of the polydextrose. The present inventor has found that monocarboxylic acids having only one acidic hydrogen atom or lactones thereof can be used instead of dicarboxylic acid in catalytic amounts in the preparation of polydextrose, contrary to the teachings of Rennhard, *supra*. Moreover, he has found that the product so produced does not exhibit the off-flavor found in polydextrose produced using citric acid.

SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the present invention is directed to a process for preparing a carbohydrate polymer which comprises polymerizing a sugar selected from the group consisting of monosaccharide, disaccharide, oligosaccharide and hydrolysate of a carbohydrate polymer at a temperature below the substantial decomposition of said sugar and at a reduced pressure under effective polymerization conditions in the presence of a catalytic amount of a monocarboxylic acid or lactone thereof or an ariol while removing the water formed during said polymerization, said monocarboxylic acid or lactone thereof being non-volatile and having only one acidic functionality thereon, while said ariol is non-volatile

and has only one or two acidic functionalities thereon
In a preferred embodiment, a food acceptable polyol is
included in the reaction mixture The present invention
is also directed to the product thus formed and to a
5 foodstuff containing said carbohydrate polymer.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As used herein, the term "carbohydrate polymer"
is a carbohydrate polymer formed from monosaccharides
10 The monosaccharides contain from 3-6 carbon atoms and
include aldoses and ketoses Examples of monosaccharides
include glyceraldehyde, erythrose, threose, ribose,
arabinose, xylose, lyxose, allose, altrose, glucose,
mannose, gulose, idose, galactose, talose,
15 dihydroxyacetone, erythrulose, ribulose, xylulose,
psicose, fructose, sorbose and tagatose and the like
The monosaccharides may exist as either the D or L
isomers

The preferred monosaccharides contain 5 or 6
20 carbon atoms The most preferred monosaccharide is
glucose

Both the D and L forms as well as mixtures
thereof, including racemic mixtures thereof are
contemplated to be within the scope of the present
25 invention However, the preferred stereoisomer is the D
form A "disaccharide" is defined herein contains two
sugar units The sugar units may be the same or
different Examples include trehalose, isomaltose,
isomaltulose, and the like

30 An oligosaccharide is defined herein contains
3-10 sugar units and more preferably 3-6 sugar units

10
11

which may be the same or different. Examples include fructoligosaccharides, maltotriose, and the like.

5 An embodiment of the present invention requires the use of a monocarboxylic acid or lactones thereof as a catalyst. As used herein, the term "catalyst" refers to a substance that accelerates the rate of the reaction. However, unlike most catalysts, certain catalysts, when utilized in the present invention, viz, monocarboxylic acid and/or the lactones thereof, are partially consumed, and become associated with the carbohydrate polymer product. However, these catalysts do not act like reactants, as minute amounts of catalyst is associated with the product. In another embodiment, the acid catalyst is an arylol.

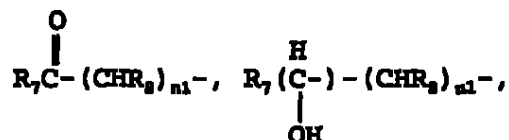
15 As indicated hereinabove, the catalysts used in the present invention are relatively non-volatile, since volatile acids may be vaporized during the polymerization reaction described herein. If utilized in foods, the monocarboxylic acids, the lactones thereof or arylols are food acceptable, that is, palatable and free of significant adverse effects at the level of ordinary use. Inedible monocarboxylic acids or lactones thereof or arylols are also chemically suitable for use in the process described herein, and may be used, in addition to the food acceptable acids and lactones, when the carbohydrate polymers produced in accordance with the present invention, is utilized in industrial applications. However, it is preferred that the acid catalysts used are non-toxic to mammals, especially humans. Moreover, the acid catalysts carboxylic acids and/or lactones thereof or arylols do not contain any

basic functionalities, e g , amino groups which are capable of being proton acceptors. Moreover, the monocarboxylic acids only contain one COOH group. Thus, the lactones utilized in the present invention are prepared from carboxylic acids containing one carboxy group. Furthermore, the arylols may contain 0 or 1 carboxy groups thereon.

The monocarboxylic acids used in the present process are organic monocarboxylic acids. They may be straight chained, branched or cyclic, they may be aliphatic, e g , alkyl, alkenyl or alkynyl, aryl or aryl alkyl monocarboxylic acids, heterocyclic or heterocyclic alkyl monocarboxylic acids, carbohydrate or hydroxy acids, including sugar monocarboxylic acids and steroidal monocarboxylic acids. They also may be hydroxy acids or keto acids.

The organic acid may be unsubstituted or substituted with one or more electron donating or electron withdrawing groups, as those terms are defined by one of ordinary skill in the art. Examples of electron donating groups and electron withdrawing groups include hydroxy, lower alkoxy, halo, nitro, cyano, lower alkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, aryl, aryl loweralkyl, thiol, lower thioalkyl, lower alkanoyl, formyl and the like. However, the organic acid, substituents on the organic acid may not be substituted with a group having a basic functionality, such as an amine, alkyl-amine or dialkylamine or another carboxylic acid substituent or derivative thereof, e g , ester, amide, and the like.

In one embodiment of the present invention, the monocarboxylic acids used in the present invention are defined by the formula RCOOH , wherein R is alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, aryl alkyl, heterocyclic, heterocyclic alkyl,



or a steroid wherein R_7 is lower alkyl or aryl or lower aryl alkyl, R_8 is lower alkyl or aryl or lower aryl alkyl and n_1 is 0 - 10 and more preferably 0 or 1 and most preferably 0

The R group may be unsubstituted or substituted with electron donating or electron withdrawing groups. It is preferred that the R group is either unsubstituted or substituted with lower alkyl, hydroxy, lower alkoxy, alkyl-carbonyloxy, or oxo (O) group. Moreover,



the lower alkyl and lower alkoxy groups may, in turn, be substituted with hydroxy, lower alkoxy, lower alkyl and the like

The acid utilized in the process is preferably a food acceptable acid and is relatively non-volatile

Preferred alkyl groups for R include alkyl groups containing 1-30 carbon atoms in the main chain and up to a total of 35 carbon atoms. It is preferred that the alkyl group contains 1-24 carbon atoms. The alkyl group can be straight chained or branched. Examples of RCOOH used in accordance with the present invention include formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric

15
14

acid, valeric acid, caproic acid, caprylic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid and the like

5 "Lower alkyl", when used alone or in conjunction with other groups, is meant to convey an alkyl group containing 1-6 carbon atoms. Examples of lower alkyl groups include methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, neopentyl, pentyl, isopentyl, hexyl and the like.

10 An "alkenyl group", as defined herein, when used alone or in conjunction with other groups, refers to an alkenyl group containing 2-30 carbon atoms and more preferably 2-24 carbon atoms. The alkenyl groups may be straight-chained or branched. They may be monounsaturated or polyunsaturated. It is preferred that the alkenyl group contains 1, 2, 3, 4, 5 or 6 carbon-carbon double bonds and more preferably 1-4 carbon-carbon double bonds and most preferably 1 or 2 carbon-carbon double bonds.

20 By "lower alkenyl", is meant an alkenyl group containing 2-6 carbon atoms, which may be branched or straight-chained. Examples include ethenyl, allyl, 2-propenyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 2-methyl-1-propenyl and the like.

25 By "alkynyl" as used herein is meant an alkynyl group containing 2-30 carbon atoms and more preferably 2-24 carbon atoms. The alkynyl groups may be straight chained or branched. The preferred alkynyl group is lower alkynyl, wherein the alkynyl group contains 2-6 carbon atoms. Examples include ethynyl, 1-propynyl, 2-propynyl, 1-butyne, 2-butyne, and the like.

30

14
15

It is preferred that the alkynyl group contain no more than 4 carbon-carbon triple bonds and more preferably 1 or 2 carbon-carbon triple bonds and most preferably one carbon-carbon triple bond

5 It is preferred that the alkyl, alkenyl and alkynyl groups are all unsubstituted or if substituted, they may be substituted with one or more of the groups defined hereinabove. Nevertheless, if substituted, it is preferred that they are substituted with one or more
10 lower alkyl, lower alkenyl, hydroxy, lower alkoxy or oxo groups. Thus, for example, pyruvic acid, lactic acid, glycolic acid, and the like are contemplated to be within the scope of RCOOH

The monocarboxylic acids, as defined herein,
15 include fatty acids. A fatty acid, as defined herein, is a carboxylic acid derived from or contained in an animal or vegetable fat or oil. They are composed of a chain of alkyl groups containing from 4 to 26 carbon atoms. They may be saturated, such as butyric, lauric, palmitic,
20 stearic acids and the like or unsaturated, containing one or more carbon-carbon double bonds, such as oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidonic acid, 1- or 2-butenic acid, sorbic acid, and the like. As defined herein, the term includes omega 3-fatty acids

25 As defined herein, the R group may be a cycloaliphatic monocarboxylic acid, wherein the cycloaliphatic is cycloalkyl or cycloalkenyl. The cycloaliphatic group may be unsubstituted or substituted with any one of the substituents described hereinabove

30 A preferred cycloalkyl group contains 3-18 ring carbon atoms, and up to a total of 24 carbon atoms

15
16

Moreover, preferably, it contains 5-18 ring carbon atoms. It may be monocyclic, bicyclic or polycyclic. It is preferred that it contains 1, 2, 3 or 4 rings. It is also preferred that the rings are fused. In the most preferred embodiment, the cycloalkyl group contains 5, 6 or 10 ring carbon atoms. Examples of cycloalkyl acid include quinic acid, cyclohexane-carboxylic acid and the like.

A preferred cycloalkenyl group contains 5-18 ring carbon atoms and up to a total of 6 carbon-carbon double bonds, and up to a total of 24 carbon atoms. As defined herein, the term cycloalkenyl excludes aryl, as aryl is defined separately hereinbelow. The cycloalkenyl groups may be monocyclic, bicyclic or polycyclic. It is preferred that the rings are fused. The cycloalkenyl group contains 1, 2, 3, 4, 5 or 6 carbon-carbon double bonds, and more preferably 1 or 2 carbon-carbon double bonds, and more preferably 1 double bond. It is preferred that the cycloalkenyl group contains 5, 6 or 10 ring carbon atoms.

As defined herein, R may be aryl or arylalkyl, wherein aryl as defined herein, either alone or in conjunction with other groups, is an aromatic compound containing only ring carbon atoms, and preferably containing 6-18 ring carbon atoms and up to a total of 24 carbon atoms. The aryl groups may contain 1 ring or more than one ring, although it is preferred that it contains 1, 2, 3 or 4 rings. Moreover, it is preferred that the rings are fused. The aryl rings may be unsubstituted or substituted with one or more of the substituents described hereinabove. If substituted, it is preferred

46
17

that the substituents are oxo, lower alkyl, hydroxy, halo, lower alkoxy, and the like. Examples of R include phenyl, naphthyl, xylyl, tolyl and the like. Thus, the monocarboxylic acids utilized in the present invention include salicylic acid, acetyl salicylic acid, phenylacetic acid, benzoic acid, o-toluic, m-toluic, p-toluic, hydroxybenzoic acid, methoxybenzoic acid, chlorobenzoic acid, bromobenzoic acid, nitrobenzoic acid, cinnamic acid, ferulic acid and the like.

As defined herein, R may be heterocyclic or heteroaromatic, whereby the cyclic aliphatic or aromatic rings, as defined hereinabove, have at least one of the carbon atoms replaced by a heteroatom, such as O or S. It is preferred that not more than 4 carbon atoms are replaced by a heteroatom, such as O or S. More preferably, it is preferred that the heterocyclic or heteroaromatic groups contain 1, 2 or 3 ring heteroatoms. The heterocyclics include the benzoheterocyclics. Examples include furyl, tetrahydrofuryl, thienyl and the like. It is preferred that the heterocyclic does not contain a basic nitrogen atom.

R may also be heterocyclic alkyl or heteroaromatic alkyl.

Another embodiment of the present invention includes sugar acids which are prepared from the corresponding sugar by techniques known by one of ordinary skill in the art. For example, bromine water oxidizes aldoses to aldonic acids. Both uronic acid and aldonic acids are contemplated to be used in the present process. The sugars from which the sugar acids are prepared are monosaccharides, disaccharides or

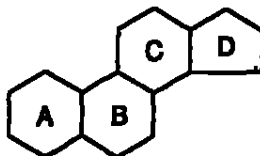
17
18

oligosaccharides The preferred sugars from which the
aldonic and uronic acids are prepared are aldoses The
sugars preferably are monosaccharides and contain 3-6
carbon atoms Examples of aldose sugars include
5 glycerinaldehyde, erythrose, threose, ribose, arabinose,
xylose, lyxose, allose, altrose, glucose, mannose,
gulose, idose, and galactose It is preferred that the
aldoses are in the D-configuration Thus, the
monocarboxylic acids utilized in the process of the
10 present invention include the corresponding uronic acid
and aldonic acids of the aforementioned D-sugars
Examples include D-glucuronic acid, gulose uronic acid,
n-acetyl neuraminic acid, deoxyoctulosonic acid, and the
like

15 Steroidal monocarboxylic acids are also
contemplated to be within the scope of the monocarboxylic
acids used in the present invention The steroid is
either substituted directly by a carboxyl group or
indirectly by a carboxy group through an intervening
20 bridging group, such as e g , alkylene, alkenylene,
arylalkylene, arylkenylene, alkoxy, thioalkyl, alkanoyl,
and the like The bridging groups may be further
unsubstituted or substituted with the substituents
defined hereinabove

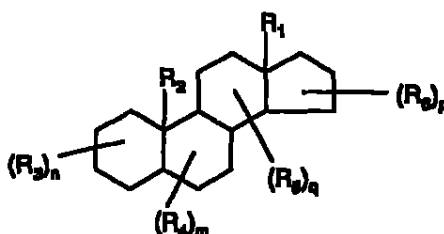
25 Steroids have the basic core structure depicted
hereinbelow

18
19



with the rings conventionally designated as A, B, C and D

The preferred steroidal monocarboxylic acids used in the present invention have the formula



wherein R₁ and R₂ are independently hydrogen or lower alkyl,

each R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are independently, hydrogen or one of the substituents defined hereinabove on R. It is preferred that each R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are independently hydrogen, hydroxy, lower alkoxy, lower alkyl, oxo, carboxy, lower alkyl substituted by carboxy, lower alkoxy substituted by carboxy, lower carbalkoxy wherein one and only one of R_3 , R_4 , R_5 or R_6 contains a carboxy group

In the above formula,

n la 0-4;

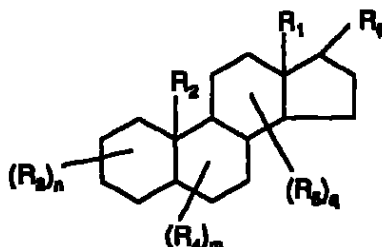
p 18 0-4, and

m and q are independently 0-2

19
20

It is to be noted that n , m , q and p indicate the number of substituents on each ring. For example, when n is 1, the A ring contains 1 R_1 substituent and the remaining groups on the A ring are hydrogen, when n is 2, the A ring contains 2 R_1 substituents, which R_1 substituents may be the same or different. However, when n is 0, then the A ring is unsubstituted. The same is true with respect to $(R_2)_m$, $(R_3)_q$ and $(R_4)_p$. At least one of the rings is substituted and contains a carboxy group, either substituted on the ring or a substituent which is itself substituted by carboxy. It is preferred that the carboxy group is substituted on the ring or on a lower alkyl group which is substituted on one of the rings. It is more preferred that the carboxy group is substituted on an alkyl group which is substituted on one of the rings, and it is even more preferred that the carboxy group is at the terminal end of the alkyl group. It is most preferred that the carboxy group is substituted on an alkyl group which is substituted on the D ring.

The more preferred steroid acid has the formula



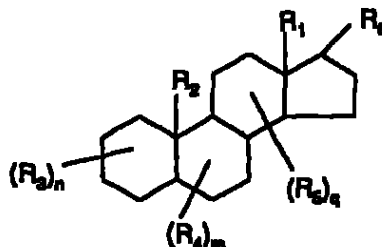
wherein R_1 is a lower alkyl group containing a carboxy, and R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , n , m and q are as defined hereinabove.

The preferred R_1 is CH_2 .

20
24

It is to be noted that n , m , q and p indicate the number of substituents on each ring. For example, when n is 1, the A ring contains 1 R_1 substituent and the remaining groups on the A ring are hydrogen, when n is 2, the A ring contains 2 R_1 substituents, which R_1 substituents may be the same or different. However, when n is 0, then the A ring is unsubstituted. The same is true with respect to $(R_1)_n$, $(R_2)_q$ and $(R_3)_p$. At least one of the rings is substituted and contains a carboxy group, either substituted on the ring or a substituent which is itself substituted by carboxy. It is preferred that the carboxy group is substituted on the ring or on a lower alkyl group which is substituted on one of the rings. It is more preferred that the carboxy group is substituted on an alkyl group which is substituted on one of the rings, and it is even more preferred that the carboxy group is at the terminal end of the alkyl group. It is most preferred that the carboxy group is substituted on an alkyl group which is substituted on the D ring.

The more preferred steroid acid has the formula



wherein R_5 is a lower alkyl group containing a carboxy, and R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , n , m and q are as defined hereinabove.

The preferred R_1 is CH_3 .

24
22

The preferred R_1 is CH_3

It is preferred that R_2 is OH

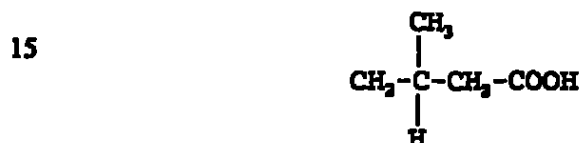
R_4 , when present is preferably OH

It is preferred that n is 1 It is also

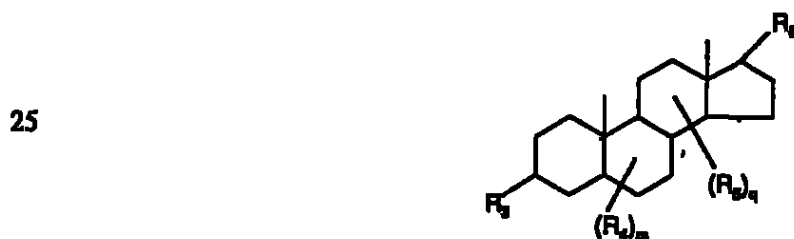
5 preferred that q is 0

The preferred value of m is 0 or 1

It is preferred that R_5 is a C_1 - C_4 alkyl group substituted by COOH, which R_5 may be straight chained or branched The preferred R_5 contains the COOH substituted at the terminal carbon It is even more preferred that R_5 is branched In the most preferred embodiment, R_5 is a butyl moiety and more preferably an iso-butyl substituted at the terminal carbon with carboxy, i e ,



20 An even more preferred steroid acid has the formula



wherein

30 R_1 , R_4 , R_5 and R_6 are as defined hereinabove
The preferred steroidal acids are cholic acid, lithocholic acid, chenodeoxycholic acid and deoxycholic acid

As defined herein, lactones of the monocarboxylic acid ring may be used in place of the monocarboxylic acid. Lactones are, by definition, α cyclic esters. They may be formed by the intramolecular reaction of hydroxylated or halogenated carboxylic acid with elimination of water or hydrogen halide, respectively. The lactones are preferably 5, 6 or 7 membered rings, containing 1 ring oxygen and a carbon ring atom adjacent thereto substituted by oxo, with the remaining atoms in the ring being carbon atoms. The preferred ring size is 5 or 6 atoms.

Many of the sugar acids form lactones under mild conditions. The lactones formed from the sugar acids are preferably 5 or 6 membered, and these 5 or 6 membered lactones are preferred.

Examples of lactones include galactonic acid gamma-lactone and glucondeltalactone, and the like.

The carboxylic acids used in the present invention include α and β keto acids or hydroxy acids of

the formula $R_1C(=O)(CHR_2)_{n_1} - COOH$ and $R_1C(OH)(CHR_2)_{n_1} - COOH$

wherein R_1 , R_2 and n_1 are as defined hereinabove. Preferably, n_1 is 0 or 1. If a keto acid or hydroxy acid is the carboxylic acid, it is preferred that it is a α -hydroxy acid or α -keto acid. Preferred keto and hydroxy acids are pyruvic acid, lactic acid and glycolic acid.

Examples of preferred monocarboxylic acids used in the present invention are formic acid, acetic acid, propionic acid, salicylic acid, acetyl salicylic acids,

23
24

glucondeltalactone, benzoic acid, lactic acid, pyruvic acid, glycolic acid, cholic acid, lithocholic acid, deoxycholic acid, chenodeoxycholic acid, galactonic acid γ -lactone, sorbic acid, stearic acid, D-glucuronic acid, 5 quinic acid, glycolic acid, folic acid, behenic acid, folic acid, and the like

As indicated hereinabove, the acid used in the process for preparing a carbohydrate polymer may be an arylol. As defined herein, the arylol is an aryl group 10 with an OH group substituent thereon. The aryl group may be further substituted by an alkyl group (i.e., alkylarylol) or alkenyl group (i.e., alkenylarylol), as defined herein. Thus, the term arylol includes OH substituted aryl, which aryl group may optionally be 15 substituted with alkyl or alkenyl groups or combination of both. The aryl may be further unsubstituted or substituted with one or more electron withdrawing or electron donating substituents, as defined hereinabove. The aryl group may be substituted directly with a carboxy 20 group or a lactone or a substituent on the aryl may be substituted with a carboxylic acid or lactone thereof. However, the aryl group or substituent thereon can have only one carboxy group or lactone thereof.

In this embodiment, when the acid is arylol, 25 the most preferred aryl group is phenyl. The phenyl group may be further substituted by one or more of the substituents as described hereinabove, e.g., alkyl or alkenyl, or a substituent thereon may be substituted by one or more of these substituents. It is preferred, 30 however, that the arylol, e.g., phenol, is substituted by an electron withdrawing group, such as nitro, lower

24
25

alkenyl, and the like Preferred examples include phenol, hydroxy-benzoic acid, e g , p-hydroxy benzoic acid, and the like

5 It is preferred that if the arylol group is substituted with alkyl or alkenyl, that the alkyl and alkenyl groups, each independently contain 1-6 carbon atoms The alkenyl group may contain 1, 2, 3, 4, 5 or 6 carbon-carbon double bonds, and more preferably 1-4 carbon double bonds and most preferably 1 or 2 carbon-
10 carbon double bonds

The monocarboxylic acids or the lactones thereof and arylol, described hereinabove are either commercially available or are prepared by standard
15 synthetic techniques without an undue amount of experimentation

It is preferred that the amount of acid catalyst utilized in the polymerization reaction ranges between about 0.01 to about 25 mol % and more preferably from about 0.1 to about 10 mol % and even more preferably
20 from about 0.1 to about 5 mol% and most preferably from about 0.1 mol % to about 1 mol % relative to the reactants used in the process It is to be noted that as the amount of acid is increased, the rate of polycondensation increases The use of larger amounts of
25 acid, however, e g , in amounts greater than about 25 mol %, in general, causes the formation of polycondensates which are too acidic for use in foodstuffs Where acid concentrations become too high, problems may arise with regard to neutralizing and/or reducing or removing the
30 excess acid which is present in the final product mixture

The reaction is effected at temperatures effective for the polymerization reaction to occur. Preferably, the temperature should be at least about 130°C, and more preferably greater than about 140°C. The upper limit of course is the decomposition temperature of the reactants utilized.

The reaction may be effected in inert solvents, that is solvent which do not react with the products and reactants. However, it is preferred that the polymerization reaction is effected without the use of solvents. Moreover, it is preferred that the polymerization reaction is effected by homogeneously mixing the reactants.

As those skilled in the art will perceive, the amount of acid required for a particular polymerization, the polymerization duration, the polymerization temperature and the nature of the products desired are all interdependent. The selection of the amount of acid to be used in this invention should take account of these factors. It is preferred that the polymerization reaction is performed under anhydrous conditions or substantially anhydrous conditions. In an embodiment of the present invention, the reaction is performed in an inert atmosphere, such as under nitrogen or helium or under vacuum.

During the polymerization reaction, water is formed. The accumulation of water retards the reaction. Therefore, it is most beneficial to the reaction if the water formed is removed. This can be accomplished by techniques known to one of ordinary skill in the art.

The inclusion of a food acceptable polyol such as sorbitol in the saccharide-carboxylic acid reaction

3/6
27

mixtures prior to polycondensation yields superior products. In most cases, about 80% or more (w/w) of the polyol cannot be isolated from the condensation product, demonstrating that it has been chemically incorporated in the polymer. These additives function as internal plasticizers to reduce viscosity, and also provide improved color and taste. This is evident, for example, in the manufacture of hard candy from such condensation polymers, where the rheological properties of the product are improved during processing, foaming is minimized, and a better tasting product of lighter color is obtained. Polyol concentrations of from about 5 to 20% by weight of the total reaction mixture provide such advantages, and levels of about 8-12% by weight are preferred.

In addition to sorbitol, other food-acceptable polyols can be used in the present process. Examples include glycerol, erythritol, xylitol, mannitol and galactitol, hydrogenated starch hydrolysates and the like. Disaccharide as well as oligosaccharide polyols are included in the definition of polyol or sugar alcohols as used herein. Examples of these higher polyols include lactitol and maltitol. Sorbitol, however, is preferred.

Chemical purification is not generally required for the products of this invention. It is preferred that the product produced in accordance with the present process is a carbohydrate polymer that is relatively soluble in water at 25°C.

As indicated hereinabove, it is preferred that the process described herein is used to prepare polydextrose (or polyglucose) and polymaltose.

27
28

The preferred polymerization process is polycondensation

5 In an embodiment of the present invention, the reaction is effected by melt concentration, however it is not necessary to melt the sugar for the reaction to occur

10 The following illustrates the polymerization process. Although the process described is directed to the melt polymerization process, it is just exemplary and used for illustrative purposes. Moreover, the following process is directed to the use of polydextrose. The production of polydextrose by this process is just exemplary. The process described hereinbelow is applicable to preparing other carbohydrate polymers and therefore the details described hereinbelow should not be considered to be limited to producing polydextrose or to just the melt polymerization process.

15 The preferred product produced by the present invention in accordance with the above-identified process is a soluble polydextrose or polymaltose. The resulting polydextrose products comprise branched chains of polydextrose wherein the linkage 1-6 predominates.

20 As used herein, the terms "polydextrose" and "polyglucose" are synonymous and are to be used interchangeably.

25 It will also be understood that the term "polydextrose", and "polymaltose" are intended to denote polymeric materials in which the majority of monomeric units contained therein are glucose or maltose, respectively.

30

5 The starting materials used in the present process are monosaccharides, the identity of which is dependent upon the carbohydrate polymer desired to be formed. For example, if the products desired to be formed polymaltose or polyglucose, then the starting monosaccharides are maltose or glucose, respectively. It will be readily apparent to those skilled in the art that dextrose or maltose suitable as raw materials can be obtained from a variety of sources, including, for example, acid or enzyme-catalyzed hydrolysis of naturally occurring glucose polymers. Thus, for example, dextrose can be obtained by hydrolysis of cellulose or hemicellulose while either dextrose or maltose or a mixture of both can be obtained by hydrolysis of starch. It will be further apparent that unpurified preparations such as starch hydrolysates, will be suitable as raw materials. Such materials are within the scope of the present invention.

20 The starting sugar, e.g., dextrose may be anhydrous or monohydrate solid or in solution.

25 In one of the preferred embodiments of the polymerization process, an anhydrous or a substantially anhydrous melt of the starting substances is expediently prepared in order to ensure homogenous mixing of the reaction components. The melt can be obtained, for example, by melting the starting substances at temperatures below the decomposition point or by evaporation of an aqueous solution of the starting saccharides, preferably under reduced pressure.

30 The anhydrous melt polymerization may be carried out at a pressure below atmospheric pressure.

The preferred pressures do not exceed about 300 mm Hg, and range preferably, from about 10^{-5} to 100-300 mm Hg, which can be obtained by the use of a vacuum pump, a steam jet ejector, an aspirator or by other means commonly used in the art. The vacuum is required in order to exclude air from the polymerization and to remove the water of hydration and the water liberated in the polymerization reaction. Air should be excluded from the environment of the polymerizing mixture in order to minimize decomposition and discoloration of the polyglucoses or polymaltoses formed in the polymerization. A fine stream of nitrogen has also been found to be useful with this invention as a method for excluding air and removing the waters of hydration and polymerization which are formed. Where the nitrogen purge is used, the vacuum requirements are lessened but pressures of 100-300 mm Hg or less are still preferred.

The duration of the reaction and the reaction temperature are interdependent variables in the operation of this invention.

The reaction temperature for the melt condensation preferably ranges from about 140°C to about 295°C and more preferably ranges between about 140 and 280°C. The elevated temperature is of advantage for evaporating the water formed during the reaction. When carrying out the process batchwise, the temperature should expediently be between about 130 and 180°C, preferably between 140 and 160°C. The reaction time which is necessary to attain the desired degree of polymerization decreases with increasing temperature. At higher temperatures, the reaction time can be kept

correspondingly short and in this way discoloration and caramelization can be avoided to as large an extent as possible. The temperatures used are preferably between about 150°C and 280°C, preferably between 170 and 220°C and more. The precise temperature for the anhydrous melt polymerization depends on several factors including, e g , initial ratio of glucose, maltose or other sugars to the acid which is used, and the reaction time and the like, and it is within the skill of the ordinary skilled artisan to determine the proper temperature for the polymerization.

The production of a large proportion of soluble glucose or maltose polymers preferably utilizes catalytic amounts of organic acid as defined herein, e g , monocarboxylic acid or lactone or arylol. Preferably, they are present in the ranges indicated hereinabove.

The thermal exposure (reaction time and temperature) used in the production of soluble carbohydrate polymers, e g , polyglucoses or polymaltoses, by melt polymerization should be as low as possible, since discoloration, caramelization and degradation increase with prolonged exposure to high temperature. Fortunately, however, as the temperature of the polymerization is increased, the time required to achieve substantially complete polymerization decreases.

The progress of the polycondensation can be monitored by the disappearance of the starting material. This can be attributed to the evaporation of the water formed during the reaction.

In another process, the polycondensation is as described hereinabove except that the sugar is not melted.

31
32

but condensed under the reaction conditions described hereinabove in the presence of an organic acid, as defined herein and optionally but preferably in the presence of a polyol under polymerization conditions. In this embodiment, an anhydrous sugar or sugar substantially free of water, e g , monohydrate, of the sugar, is mixed with acid and optionally polyol as described hereinabove. The above process may, for example, be utilized with a liquid sugar, e g , liquid dextrose, under polymerization conditions described herein.

The inclusion of a food acceptable polyol such as sorbitol in the saccharide-carboxylic acid reaction mixtures prior to polycondensation yields superior products. In a preferred embodiment, the dextrose or maltose is subjected to melt polycondensation reaction in the presence of a monocarboxylic acid, as described herein and a polyol.

Further purification is not generally required for the products of this invention.

Neutralization of the carbohydrate polymers, e g , polyglucoses or polymaltoses may be desirable for certain applications, despite the very low levels of acid catalyst which are employed. For example, where the products are to be used in dietetic foods containing whole milk, excess acid which may be present in the unneutralized products will tend to curdle the milk. In the case of the soluble products, the solutions thereof are neutralized directly. This neutralization may be accomplished by techniques known to one of ordinary skill in the art, e g , by adding suitable bases, e g ,

carbonates, bicarbonates or hydroxides of alkali or alkaline earth metals, for example, potassium, sodium, calcium or magnesium to the solutions of polyglucose or polymaltose. Where sodium and potassium are used
5 together, a physiologically balanced mixture may be used. Other materials which may be used to adjust the pH of soluble products of the process, such as, for example, polyglucose or polymaltose solutions, include L-lysine, D-glucosamine, N-methyl glucamine and ammonium hydroxide.
10 Other methods for reducing the acidity of solutions of the carbohydrate polymers are dialysis and ion exchange.

The acid associated with the carbohydrate polymer can also be neutralized by passing a concentrated aqueous solution of the carbohydrate polymer through one
15 or more adsorbent resins, a weakly basic ion exchange resin, a type II strongly basic ion exchange resin or a mixed bed resin comprising a basic ion exchange resin, or a cation exchange resin as described in U S Patent Nos 5,667,593 and 5,645,647, the contents of both of which
20 are incorporated by reference.

The carbohydrate polymer produced by the process described hereinabove may be further subjected to molecular sieving methods known to one of ordinary skill in the art such as ultrafiltration (UF), reverse osmosis
25 (RO), size exclusion and the like. Moreover, the carbohydrate polymer may be subjected or if partially purified, may be further subjected to any other art recognized purification techniques.

Furthermore, the carbohydrate polymer produced
30 hereinabove may be subjected to reduction, e.g., hydrogenation, using the techniques described in U S

33
34

Patent Nos 5,601,863 to Borden, et al , 5,620,871 to Caboche, et al and 5,424,418 to Duflot, the contents of which are incorporated by reference The hydrogenated products may also be subjected to any of the purification methods described herein

Decolorization of the soluble carbohydrate polymers, e g , polyglucoses and polymaltoses, or hydrogenated or reduced produced by this invention is often desirable for certain uses Soluble carbohydrate polymers, e g , polyglucose or polymaltose or their hydrogenated products thereof may be decolorized by contacting the soluble carbohydrate polymer (e g , polyglucose or polymaltose) with activated carbon or charcoal, by slurring or by passing the solution through a bed of the solid adsorbent Soluble carbohydrate polymers (e g , polyglucoses and polymaltoses) may be bleached with sodium chlorite, hydrogen peroxide or similar material which are used for bleaching flour

For the polyglucoses, the linkages which predominate are primarily 1-6, but other linkages also occur

The polyglucoses as well as the carbohydrate polymers formed by the process herein have the utilities of the corresponding carbohydrate polymers if prepared by another method For example, just as polydextrose formed by other methods, the polydextrose may be formed in accordance with the present process described hereinabove are substantially low or non-caloric

The products of the process described herein can be used as dietetic fillers for a wide range of food-stuffs, such as confectionery, baked goods, ice cream and

34
35

the like The carbohydrate polymers prepared in accordance with the present process, especially soluble carbohydrate polymers, e g , soluble polyglucoses and polymaltoses, are useful for imparting the physical properties of natural foods, other than sweetness, to dietetic foods from which the natural sugars have been removed and replaced by artificial or other sweeteners In baked goods, for example the carbohydrate polymers affect rheology and texture in a manner analogous to sugar and can replace sugar as a bulking agent

Other uses for the soluble carbohydrate polymers, e g , polyglucoses, produced in accordance with the process described herein are found in low calorie jellies, jams, preserves, marmalades, and fruit butters, in dietetic frozen food compositions, including ice cream, iced milk, sherbet and water ices, in baked goods, such as cakes, cookies, pastries and other foodstuffs containing wheat or other flour, in icings, confectionery and confectionary like products, including chocolate, candy and chewing gum, in beverages such as non-alcoholic soft drinks and root extracts, in syrups, in toppings, sauces and puddings, in salad dressings and as bulking agents for dry low calorie sweetener compositions The use of the carbohydrate polymers, e g , polyglucoses, of this invention allows the elimination of 20-100% of the normal fat, oil or fatty triglycerides components of the food The degree of fat, oil or fatty triglyceride elimination will naturally vary with the type of food, for example, in a French salad dressing, it is possible to completely eliminate the oily component normally included In chocolate coatings, ice cream mixes and

3F
36

whipped toppings, 20-80% of the fat, oil or triglyceride can be eliminated while still retaining the required food characteristics such as texture, gloss, viscosity and taste of the food product

5 In other types of food products, at least part of the carbohydrate ordinarily contained is replaced by the soluble carbohydrate polymers, especially polyglucoses produced in accordance with the present invention. Also, in some products at least part of the
10 fatty-triglyceride and substantially all of the carbohydrate ordinarily contained is replaced by the soluble carbohydrate polymer, e g , polyglucose produced in accordance with the process of the present invention

15 This so-called fat-sparing effect is possible without decreasing the quality of the food, in that the required food characteristics such as texture, gloss, viscosity and taste are still retained. Furthermore, the calorific value of these foods is lowered considerably by the fact that the soluble carbohydrate polymers, e g ,
20 polyglucoses, produced in accordance with the present invention can be used to replace sugars and fatty-triglycerides which are contained in the natural counterparts of the dietetic foods

25 This fat-sparing effect is possible in dessert products such as puddings and ice creams. For example, about 0.2 to 1 part by weight of polydextrose produced in accordance herewith, replaces each part by weight of the fatty-triglyceride and carbohydrate normally present in the product

30 In the case of garnishes such as salad dressings (e g Italian, French, Blue Cheese), mayonnaise, gravy mix and barbecue sauce, from about 0.3

to 3 parts by weight of carbohydrate polymer, e g ,
polydextrose, produced in accordance with the present
process replaces each part by weight of the fatty-
triglyceride and carbohydrate normally present in the
product

5

In confections, such as sweet chocolate,
whipped toppings and milk shakes, from about 0.3 to 1.5
parts by weight of the carbohydrate polymer, e g ,
polydextrose, produced in accordance with the present
process replaces each part by weight of the fatty-
triglyceride and carbohydrate normally present in the
product

10

In leavened baked foods such as cakes, cookies
and cupcakes, from about 0.25 to 1.5 part by weight of
the carbohydrate polymer, e g , polydextrose, produced in
accordance with the present invention replaces each part
by weight of the fatty-triglyceride and carbohydrate
normally present in the product

15

Artificial sweeteners which may be used in
conjunction with the carbohydrate polymers, e g ,
polydextrose formed in accordance with the present
invention in these food products include saccharin, L-
aspartyl-L-phenylalanine methyl ester, aspartyl-D-valine
isopropyl ester, aspartyl amino malonates and dialkyl
aspartyl aspartates, N-acylkymurenines, stevioside,
glycyrrhizin neohesperidin dihydrochalcone, acesulfame K,
alitame, talin, sucralose, and the like. The term L-
aspartyl-L-phenylalanine methyl ester and methyl L-
aspartyl phenylalanine are used interchangeably

25

As previously mentioned, aside from the
replacement of sugar in many recipes there is an
appreciable flour sparing and/or fat sparing effect that

30

is possible without decreasing the quality of the food
This of course, provides a further reduction in total
calorie value of the food

5 When the carbohydrate polymers, e g ,
polyglucoses and polymaltoses are incorporated into
dietetic foods, the resultant foods retain the palatable
and appetizing qualities of their natural counterparts
Furthermore, the calorific value of these dietetic foods
10 is lowered considerably by the fact that the products of
this invention have been used to replace sugars, starches
and fats which are contained in the natural counterparts
of the dietetic foods

The carbohydrate polymers produced in
accordance with the present invention especially, the
15 polydextrose, are useful as fillers in pharmaceutical
compositions

The carbohydrate polymers produced in
accordance with the present invention also have non-food
and non-pharmaceutical utilities and industrial
20 utilities, just like polydextrose prepared by other
processes

The products prepared in accordance with the
present process are different from the polysaccharides
prepared by other processes, including the products
25 obtained utilizing polybasic acids as the catalyst
Unlike the products prepared by utilizing the polybasic
acids, the products prepared by the present invention do
not have diester crosslinking associated therewith
Moreover, unlike the products of the present invention,
30 the products utilizing polybasic acids do not have
monocarboxylic acids associated therewith But more

importantly, the carbohydrate polymers produced by the present process, especially the polydextrose products, have reduced off-flavors, as compared to the polydextrose prepared by the process described in U S Patent Nos
5 3,766,165 and 3,876,794 using citric acid, or they have substantially eliminated the off-flavors associated with the products using citric acid and other polycarboxylic acids as the catalyst are completely eliminated. Furthermore, the carbohydrate polymers, e g ,
10 polydextrose prepared in accordance with the present process prior to purification taste blander than the polydextrose or other sugar polymers prepared using polycarboxylic acid or phosphoric acid prior to purification.

15 The preferred product produced for in accordance with this invention is polydextrose.

The following non-limited examples further illustrate the invention.

20 In the following examples, the American Public Health Association (APHA) color of an aqueous solution of the polydextrose prepared in accordance with this invention was taken. It is to be noted that a color of zero on the APHA scale (colorless) is the most desirable.

EXAMPLE 1

5 A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and Gluconodeltalactone (GDL) (3 0 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 188°C for approximately 20 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 175 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 1.4%.

EXAMPLE 2

15 A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and Benzoic acid (3 0 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 182°C for about 20 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 175 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 2.5%.

EXAMPLE 3

25 A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and Benzoic acid (0.3 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 180°C for about 15 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests.

20
41

The color of the final product was approximately 225 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 1%

5

EXAMPLE 4

A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and acetic acid (30 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 180°C for about 45 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 200 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 1.5%.

15

EXAMPLE 5

A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and acetic acid (0.35 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 177°C for about 21 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 125 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 2.0%.

25

EXAMPLE 6

A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and Lactic acid (0.6 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 150°C

30

47
42

for about 15 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 100 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 3.3%.

EXAMPLE 7

A mixture of dextrose monohydrate (270 g), sorbitol (30 g) and Cholic acid (0.09 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at approximately 154°C for approximately 80 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 175 APHA without any post-treatments and the residual glucose was 56%.

EXAMPLE 8

A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and salicylic acid (0.6 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 160°C for about 50 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 100 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 5.5%.

EXAMPLE 9

5 A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and pyruvic acid (0.06 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 160°C for about 90 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 150 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 5.7%.

10

EXAMPLE 10

15 A mixture of dextrose monohydrate (270 g), sorbitol (30 g) and Lithocholic acid (0.9 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at temperatures ranging from 152°C to 168°C for about 100 minutes while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The residual glucose was 2.8%.

20

EXAMPLE 11

25 A mixture of dextrose monohydrate (270 g), sorbitol (30 g) and chenodeoxycholic acid (0.09 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 159°C for about 90 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The residual glucose was 3.6%.

30

43
44**EXAMPLE 12**

5 A mixture of dextrose monohydrate (270 g),
sorbitol (30 g) and salicylic acid (1.5 g) was placed in
a 2L glass container and heated under low pressure at
159°C for about 25 min while stirring. The reaction
mixture was cooled to obtain the product as a glass which
10 was powdered and used for analytical and applications
tests. The color of the final product was 100 APHA
without any post-treatments, and the residual glucose was
4.6%.

EXAMPLE 13

15 A mixture of dextrose monohydrate (269 g),
sorbitol (30 g) and D-Glucuronic acid (0.75 g) was placed
in a 2L glass container and heated under low pressure at
temperatures ranging from 152°C-169°C for about 40 min
20 while stirring. The reaction mixture was cooled to
obtain the product as a glass which was powdered and used
for analytical and applications tests. The color of the
final product was 150 APHA without any post-treatments,
and the residual glucose was 3.9%.

25

EXAMPLE 14

A mixture of dextrose monohydrate (269 g),
sorbitol (30 g) and stearic acid (0.75 g) was placed in a
30 2L glass container and heated under low pressure at 157°C
for about 140 min while stirring. The reaction mixture

44
45

was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 150 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 3.0%.

5

EXAMPLE 15

A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and Quinic acid (0.75 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 154°C for 20 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product, as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 100 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 3.3%.

10

15

EXAMPLE 16

A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and sorbic acid (0.75 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 154°C for about 107 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 100 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 4.4%.

20

25

EXAMPLE 17

A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and Mucic acid (3 g) was placed in a 2L

30

was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 150 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 3.0%.

5

EXAMPLE 15

A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and Quinic acid (0.75 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 154°C for 20 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product, as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 100 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 3.3%.

15

EXAMPLE 16

A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and sorbic acid (0.75 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 154°C for about 107 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 100 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 4.4%.

25

EXAMPLE 17

A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and Mucic acid (3 g) was placed in a 2L

30

46
47

glass container and heated under low pressure at 154°C for about 48 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The residual glucose was 1.4%.

EXAMPLE 18

A mixture of dextrose monohydrate (285 g), sorbitol (15 g) and Deoxycholic acid (0.09 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 157°C for about 30 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the residual glucose was 9.0%.

EXAMPLE 19

A mixture of dextrose monohydrate (269 g), sorbitol (30 g) and Linolenic acid (0.75 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 155°C for about 75 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 100 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 1.8%.

47
48**EXAMPLE 20**

5 A mixture of dextrose monohydrate (267 g),
sorbitol (30 g) and Acetylsalicylic acid (3 0 g) was
placed in a 2L glass container and heated under low
pressure at 152°C for about 40 min while stirring The
reaction mixture was cooled to obtain the product as a
glass which was powdered and used for analytical and
applications tests The residual glucose was 4 0%

10

EXAMPLE 21

15 A mixture of dextrose monohydrate (267 g),
sorbitol (30 g) and Glycolic acid (3 g) was placed in a
2L glass container and heated under low pressure at 156°C
for about 35 min while stirring The reaction mixture
was cooled to obtain the product as a glass which was
powdered and used for analytical and applications tests
The residual glucose was 4 0%

20

EXAMPLE 22

25 A mixture of dextrose monohydrate (267 g),
sorbitol (30 g) and Glyoxylic acid (3 g) was placed in a
2L glass container and heated under low pressure at 155°C
for about 40 min while stirring The reaction mixture
was cooled to obtain the product as a glass which was
powdered and used for analytical and applications tests
The residual glucose was 4 9%

30

48
49**EXAMPLE 23**

5 A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and Galacturonic acid (3 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 135°C for about 65 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The residual glucose was 4.4%.

10

EXAMPLE 24

15 A mixture of dextrose monohydrate (270 g), sorbitol (30 g) and Formic acid (0.3 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at 156°C for about 75 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The color of the final product was 75 APHA without any post-treatments, and the residual glucose was 4.6%.

20

EXAMPLE 25

25 A mixture of dextrose monohydrate (267 g), sorbitol (30 g) and Commercial oleic acid (3 g) was placed in a 2L glass container and heated under low pressure at approximately 156°C for about 30 min while stirring. The reaction mixture was cooled to obtain the product as a glass which was powdered and used for analytical and applications tests. The residual glucose was 2.3%.

30

K4
30EXAMPLE 26

5 A mixture of dextrose monohydrate (297 g), and
Gluconodeltalactone (30 g) was placed in a 2L glass
container and heated under low pressure at 150°C for
about 30 min while stirring. The reaction mixture was
cooled to obtain the product as a glass which was
powdered and used for analytical and applications tests.
10 The color of the final product was 150 APHA without any
post-treatments, and the residual glucose was 2.7%.

5 The above preferred embodiments and examples are given to illustrate the scope and spirit of the present invention. These embodiments and examples will make apparent to those skilled in the art other embodiments and examples. These other embodiments and examples are within the contemplation of the present invention.

 Therefore, the present invention should be limited only by the appended claims.

87
52WHAT IS CLAIMED IS

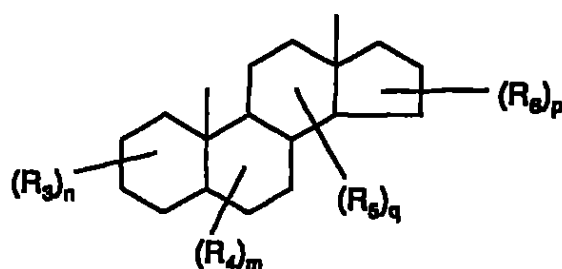
- 1 A process for preparing a carbohydrate
polymer which comprises polymerizing a sugar selected
from the group consisting of a monosaccharide,
5 dissacharide, oligosaccharide and hydrolysate of a
carbohydrate polymer at a temperature below the point of
substantial decomposition of said sugar and under reduced
pressure and under conditions effective for
polymerization in the presence of a catalytic effective
10 amount of an organic acid thereof while removing water
formed during said polymerization, said organic acid
being a monocarboxylic acid or lactone thereof or arylol
- 2 The process according to Claim 1 wherein
said organic acid is present in a range from 0.01 to
15 about 25 mol% relative to the sugar
- 3 The process according to Claim 2 wherein
said organic acid is present in amounts ranging from
about 0.01 to about 1 mol%
- 4 The process according to Claim 1 wherein
20 the organic acid is an arylol
- 5 The process according to Claim 4 wherein
the organic acid is a phenol, alkyl substituted phenol or
alkenyl substituted phenol, wherein the alkyl and alkenyl
groups each independently contain 1-6 carbon atoms
- 25 6 The process according to Claim 1 wherein
the organic acid is a monocarboxylic acid
- 7 The process according to Claim 1 wherein
the organic acid is a steroid monocarboxylic acid, sugar
monocarboxylic acid, aryl monocarboxylic acid, aralkyl
30 monocarboxylic acid, aliphatic monocarboxylic acid,
cycloaliphatic monocarboxylic acid, or heterocyclic

F2
53

monocarboxylic acid or heterocyclic alkyl monocarboxylic acid or combination thereof or a lactone of the organic acid

8 The process according to Claim 1 wherein the organic acid is aldouronic acid or aldonic acid

9 The process according to Claim 7 wherein the steroid monocarboxylic acid has the formula



wherein each R_1 , R_4 , R_5 and R_6 are independently hydrogen, hydroxy, lower alkoxy, lower alkyl, oxo, carboxy or lower alkyl substituted with carboxy,

n is 0-4,

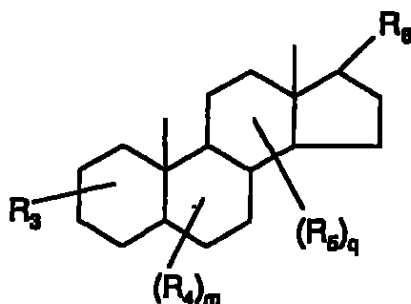
p is 0-4, and

n and q are independently 0-2, with the proviso that only one of R_1 , R_4 , R_5 or R_6 contains a carboxy group

10 The process according to Claim 9 wherein R_6 is an alkyl group substituted by carboxy, and p is 1

11 The process according to Claim 7 wherein the steroid monocarboxylic acid has the formula

5



- 12 The process according to Claim 1 wherein
the organic acid is a monocarboxylic fatty acid
- 10 13 The process according to Claim 1 wherein
the organic acid has the formula $RCOOH$ wherein R is alkyl
containing 1-24 carbon atoms or alkenyl containing 2-24
carbon atoms and 1, 2, 3 or 4 carbon-carbon double bonds,
cycloaliphatic containing 3-18 ring carbon atoms, aryl
15 containing 6-18 ring carbon atoms, arylalkyl containing
6-18 ring carbon atoms and 1-6 carbon atoms bridging the
aryl group and the $COOH$, heterocyclic, heterocyclic
alkyl, heteroaromatic or heteroaromatic alkyl, wherein
heterocyclic contains 3-18 ring atoms and at least 1 ring
20 and at most 4 ring heteroatoms, and the remainder are
carbon ring atoms, heteroaromatic contains 5-18 ring
atoms and at least 1 and at most 4 ring heteroatoms, and
the remainder are carbon ring atoms wherein the
heteroatom is O or S, heterocyclic alkyl is an alkyl group
25 containing 1-6 carbon atoms bridging a heterocyclic group
and the $COOH$, and heteroaromatic alkyl is an alkyl group
containing 1-6 carbon atoms bridging the heteroaromatic
group and the $COOH$ group
- 14 The process according to Claim 1 wherein
10 the organic acid is benzoic acid, salicylic acid or
acetyl salicylic acid

57
55

15 The process according to Claim 1 wherein
the organic acid is a lactone of a monocarboxylic acid

16 The process according to Claim 15 wherein
the lactone is glucono delta lactone

5 17 The process according to Claim 1 wherein
from about 5 to 20% by weight of a food acceptable polyol
is added prior to or during said polymerization

10 18 The process according to Claim 17 wherein
the polyol is selected from the group consisting of
sorbitol, glycerol, erythritol, xylitol, mannitol and
galactitol

19 The process according to Claim 18 wherein
the polyol is sorbitol

15 20 The process according to Claim 1 wherein
polymerization occurs at a pressure of less than about
300 mm Hg

21 The process according to Claim 1 wherein
the product is polydextrose

20 22 The process according to Claim 1 wherein
the organic acid is glycolic acid, pyruvic acid or lactic
acid

23 The process according to Claim 1 wherein
the organic acid is a monocarboxylic acid or lactone
thereof

25 24 The process according to Claim 19 wherein
the product is polydextrose

30 25 The process according to Claim 1 wherein
the product is polydextrose or polymaltose and the
process comprises polycondensing a sugar selected from
the group consisting of D-glucose and maltose at a
temperature ranging from about 140°C to about 295°C and

55
56

at reduced pressure in the presence of a catalytic effective amount of a said organic acid, while removing water formed during said polymerization organic acid being

5 26 The process according to Claim 26 wherein the process comprises melting the sugar at a temperature ranging from about 140°C to about 295°C and at reduced pressure in the presence of a catalytic effective amount of an organic acid, while removing water formed during
10 said polymerization

 27 The process according to Claim 25 wherein said organic acid is present in about 0.01 to about 25 mol% relevant to the sugar

 28 The process according to Claim 27 wherein
15 said organic acid is present in amounts ranging from about 0.01 mol% to about 1 mol%

 29 The process according to Claim 25 wherein the organic acid is a steroid monocarboxylic acid, sugar monocarboxylic acid, aryl monocarboxylic acid, aralkyl
20 monocarboxylic acid, aliphatic monocarboxylic acid, cycloaliphatic monocarboxylic acid, or heterocyclic monocarboxylic acid or heterocyclic alkyl monocarboxylic acid

 30 The process according to Claim 25 wherein
25 the organic acid is an arylol

 31 The process according to Claim 30 wherein the organic acid is a phenol, alkyl substituted phenol or alkenyl substituted phenol, wherein the alkyl and alkenyl groups contain 1-6 carbon atoms

32 The process according to Claim 25 wherein the organic acid is a monocarboxylic acid or a lactone thereof

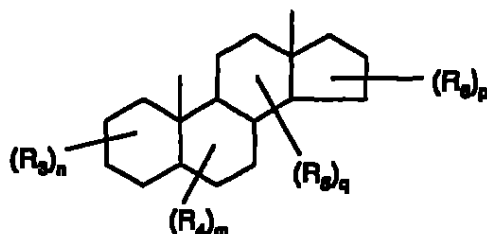
33 The process according to Claim 32 wherein the organic acid is a monocarboxylic acid

34 The process according to Claim 32 wherein the organic acid is a lactone of a monocarboxylic acid

35 The process according to Claim 25 wherein the organic acid is a sugar monocarboxylic acid

36 The process according to Claim 35 wherein the monocarboxylic acid is aldouronic acid or aldonic acid

37 The process according to Claim 29 wherein the steroid monocarboxylic acid has the formula



wherein each R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are independently hydrogen hydroxy, lower alkoxy, lower alkyl, oxo, carboxy or lower alkyl substituted with carboxy,

n is 0-4,

p is 0-4, and

n and q are independently 0-2, with the proviso that only one of R_3 , R_4 , R_5 or R_6 contains a carboxy group

38 The process according to Claim 25 wherein the monocarboxylic acid is a fatty monocarboxylic acid

27
52

39 The process according to Claim 25 wherein
the monocarboxylic acid has the formula RCOOH wherein R
is alkyl containing 1-24 carbon atoms or alkenyl
containing 2-24 carbon atoms and 1, 2, 3 or 4 carbon-
5 carbon double bonds, cycloaliphatic containing 3-18 ring
carbon atoms, aryl containing 6-18 ring carbon atoms,
arylalkyl containing 6-18 ring carbon atoms and 1-6
carbon atoms bridging the aryl group and the COOH,
heterocyclic, heterocyclic alkyl, heteroaromatic or
10 heteroaromatic alkyl, wherein heterocyclic contains 3-18
ring atoms and at least 1 ring and at most 4 ring
heteroatoms, and the remainder are carbon ring atoms,
heteroaromatic contains 5-18 ring atoms and at least 1
and at most 4 ring heteroatoms, and the remainder are
15 carbon ring atoms wherein the heteroatom is O, S or N,
heterocyclic alkyl is an alkyl group containing 1-6 carbon
atoms bridging a heterocyclic group and the COOH, and
heteroaromatic alkyl is an alkyl group containing 1-6
carbon atoms bridging the heteroaromatic group and the
20 COOH group

40 The process according to Claim 25 wherein
the organic acid is benzoic acid, salicylic acid or
acetyl salicylic acid

41 The process according to Claim 25 wherein
25 a polyol is additionally present

42 The process according to Claim 25 wherein
the organic acid is a lactone of a sugar monocarboxylic
acid

43 The process according to Claim 42 wherein
30 the lactone is glucono delta lactone

44 The process according to Claim 25 wherein from about 5 to 20% by weight of a food acceptable polyol is added prior to or during said polymerization

5 45 The process according to Claim 44 wherein the polyol is selected from the group consisting of sorbitol, glycerol, erythritol, xylitol, mannitol and galactitol

46 The process according to Claim 45 wherein the polyol is sorbitol

10 47 The process according to Claim 25 wherein the polymerization occurs at a pressure of less than about 300 mm Hg

15 48 The process according to Claim 25 wherein the organic acid is an α -keto monocarboxylic acid or an α -hydroxy monocarboxylic acid

49 The process according to Claim 48 wherein the monocarboxylic acid is glycolic acid, pyruvic acid or lactic acid

20 50 The process according to any of Claims 1-24 wherein the carbohydrate polymer is subjected to purification

51 The process according to Claim 50 wherein purification comprises neutralizing the acid associated therewith

25 52 The process according to Claim 51 wherein neutralizing comprises contacting the carbohydrate polymer with base

30 53 The process according to Claim 51 wherein neutralizing comprises dialyzing the carbohydrate polymer

17
60

54 The process according to Claim 51 wherein neutralizing comprises making a concentrated solution of the carbohydrate polymer and passing said concentrated solution through an adsorbent resin

5 55 The process according to Claim 54 wherein the adsorbent resin is an ion exchange resin

56 The process according to Claim 50 wherein the carbohydrate polymer is contacted with molecular sieves

10 57 The process according to any of Claims 1-24 wherein the carbohydrate polymer is hydrogenated

58 The process according to Claim 57 wherein the carbohydrate polymer is subjected to purification and hydrogenation

15 59 The process according to Claim 58 wherein purification comprises neutralizing the acid associated with the carbohydrate polymer

20 60 The process according to Claim 59 wherein neutralizing comprises passing the carbohydrate polymer or the hydrogenated carbohydrate polymer through an ion-exchange resin

61 The process according to any one of Claims 25-49 wherein the product is subjected to purification

25 62 The process according to Claim 61 wherein the purification comprises neutralizing the acid associated with the product

63 The process according to Claim 62 wherein neutralizing comprises contacting the product with base

30 64 The process according to Claim 62 wherein neutralizing comprises dialyzing the product

60
61

65 The process according to Claim 62 wherein neutralization comprises making a concentrated solution of the product and passing said concentrated solution through an adsorbent resin

5 66 The process according to Claim 65 wherein the adsorbent resin is an ion exchange resin

67 The process according to Claim 61 wherein the product is contacted with molecular sieves

10 68 The process according to any of Claims 25-49 wherein the product is hydrogenated

69 The process according to Claim 68 wherein the product is subjected to purification and hydrogenation

15 70 The process according to Claim 69 wherein purification comprises neutralizing the acid associated with the product or hydrogenated product

20 71 The process according to Claim 70 wherein neutralizing comprises making a concentrated solution of the product or hydrogenated product and passing the concentrated solution through an ion-exchange resin

72 The product of any one of Claims 1-24

73 The product of any one of Claims 25-49

74 The product of any one of Claims 50-71

25 75 A carbohydrate polymer associated with a monocarboxylic acid or lactone thereof

76 The carbohydrate polymer of Claim 75 which is further associated with a polyol

77 The carbohydrate polymer according to Claim 76 wherein the polyol is sorbitol

30 78 A substantially purified product of any one of Claims 75-77

61
62

79 The carbohydrate polymer according to Claim 75 or 76 which is purified by contacting the same with a base in sufficient quantity to substantially neutralize the acid associated therewith

5 80 The carbohydrate polymer according to Claim 75 or 76 which is passed through an adsorbent resin

10 81 The carbohydrate polymer according to Claim 80 wherein the adsorbent resin is an ion exchange resin

82 The carbohydrate polymer according to Claim 75 or 76 which is contacted with molecular sieve

83 The carbohydrate polymer according to Claim 82 which is subjected to purification

15 84 The carbohydrate polymer according to Claim 83 wherein the purification comprises neutralizing the acid associated therewith

20 85 The carbohydrate polymer according to Claim 84 wherein neutralizing comprises making a concentrated solution of the carbohydrate polymer and passing the concentrated solution through an ion exchange resin

86 The carbohydrate polymer according to any one of Claims 75-85 which is hydrogenated

25 87 The carbohydrate polymer according to any one of Claims 75-86 wherein the carbohydrate polymer is polydextrose or hydrogenated polydextrose

88 A process for administering an edible organic acid to an animal which comprises

30 (a) polymerizing a sugar selected from the group consisting of a monosaccharide, disaccharide,

oligosaccharide and hydrolysate of a carbohydrate polymer
at a temperature below the point of substantial
decomposition of said sugar and under reduced pressure
under polymerization effective conditions in the presence
5 of a catalytic effective amount of an edible organic acid
thereof while removing water formed during said
polymerization, said organic acid being non-volatile,
wherein said organic acid is a monocarboxylic acid or
lactone thereof or arylol,

10 (b) adding the product of (a) to foodstuff or
feed, and

(c) administering the foodstuff or feed of (b)
to said animal

15 89 The process according to Claim 88 wherein
the animal is a human

90 A process of making a food which comprises

(a) polymerizing a sugar selected from the
group consisting of a monosaccharide, disaccharide,
oligosaccharide and hydrolysate of a carbohydrate polymer
20 at a temperature below the point of substantial
decomposition of said sugar and under reduced pressure
and under polymerization effective conditions in the
presence of a catalytic effective amount of an edible
organic acid thereof while removing water formed during
25 said polymerization, said organic acid being non-
volatile, wherein said organic acid is a monocarboxylic
acid or lactone thereof or arylol

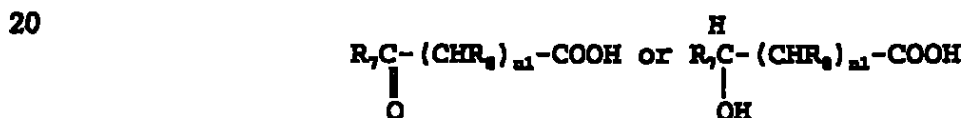
(b) adding the product of (a) to foodstuff or
feed

91 A foodstuff or feed containing a polymerized carbohydrate polymer prepared by the process comprising

5 (a) polymerizing a sugar selected from the group consisting of a monosaccharide, disaccharide, oligosaccharide and hydrolysate of a carbohydrate polymer at a temperature below the point of substantial decomposition of said sugar and under reduced pressure under polymerization effective conditions in the presence
10 of a catalytic effective amount of an edible organic acid thereof while removing water formed during said polymerization, said organic acid being non-volatile, said organic acid being a monocarboxylic acid or lactone thereof or arylol, and

15 (b) adding the product of (a) to foodstuff or feed

92 The process according to Claim 1 wherein the monocarboxylic acid is a keto acid or hydroxy acid of the formula

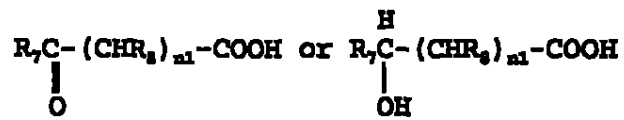


wherein

25 R_1 and R_2 are independently lower alkyl, aryl or lower arylalkyl and n_1 is 0 or 1

93 The process according to Claim 92 wherein n_1 is 0

30 94 The process according to Claim 25 wherein the monocarboxylic acid is a keto acid or hydroxy acid of the formula

B4
65

5 wherein

R_7 and R_8 are independently lower alkyl, aryl or lower arylalkyl and n_1 is 0 or 1

95 The process according to Claim 94 wherein n_1 is 0

10

PATENT COOPERATION TREATY

From the RECEIVING OFFICE

PCT

NOTIFICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION NUMBER AND OF THE
INTERNATIONAL FILING DATE

(PCT Rule 20.5(c))

To:
FRANK S. DIGIGLIO
SCULLY, SCOTT MURPHY & PRESSER
400 GARDEN CITY PLAZA
GARDEN CITY NEW YORK 11530

Date of mailing
(day/month/year)

07 MAY 2002

Applicant's or agent's file reference
11666

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US02/10677

International filing date (day/month/year)
04 Apr 2002

Priority date (day/month/year)
10 Apr 2001

Applicant

DANISCO CULTOR AMERICA, INC

Title of the invention

POLYMERIZATION OF MONO AND DISACCHARIDES WITH MONOCARBOXYLIC ACIDS AND LACTONES

1 The applicant is hereby notified that the international application has been accorded the international application number and the international filing date indicated above.

2 The applicant is further notified that the record copy of the international application

07 MAY 2002



was transmitted to the International Bureau on



has not yet been transmitted to the International Bureau for the reason indicated below and a copy of this notification has been sent to the International Bureau*



because the necessary national security clearance has not yet been obtained.



because (reason to be specified)

* The International Bureau monitors the transmittal of the record copy by the receiving Office and will notify the applicant (with Form PCT/IB/301) of its receipt. Should the record copy not have been received by the expiration of 14 months from the priority date, the International Bureau will notify the applicant (Rule 22.1(c)).

3 FOREIGN TRANSMITTAL LICENSE INFORMATION

Completed by TS



Additional license for foreign transmittal not required. This subject matter is covered by a license already granted or the equivalent U.S. national application. Refer to that license for information concerning its scope.



License for foreign transmittal not required 37 CFR 5.11(e)(1) or 37 CFR 5.11(e)(2). However a license may be required for additional subject matter. See 37 CFR 5.15(b).



Foreign transmittal license granted. 35 U.S.C. 184 37 CFR 5.11 on

02 May 2002

(date)



37 CFR 5.15(a)



37 CFR 5.15(b)

Name and mailing address of the receiving Office
Assistant Commissioner for Patent, Box PCT
Washington, D.C. 20231 Attn: RO/US

Facsimile No. 703-305-3230

Authorized officer
Tyetta Staton

Telephone No. 703-305-3671

JS

PATENT COOPERATION TREATY

66
67

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To
FRANK S DIGIGLIO
SCULLY SCOTT MURPHY & PRESSER
400 GARDEN CITY PLAZA
GARDEN CITY NY 11530

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of Mailing (day/month/year) 01 NOV 2002

Applicant's or agent's file reference
11666

FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below

International application No
PCT/US02/10677

International filing date
(day/month/year)
04 April 2002 (04 04 2002)

Applicant
DANISCO CULTOR AMERICA INC

1 ☒ The applicant is hereby notified that the international search report has been established and is transmitted herewith

Filing of amendments and statement under Article 19

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46)

When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the international search report

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41 22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet

2 ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect is transmitted herewith

3 ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2 the applicant is notified that

☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices

☐ no decision has been made yet on the protest the applicant will be notified as soon as a decision is made

4 Reminders

Shortly after 18 months from the priority date the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90 bis 1 and 90 bis 3 respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

Within 19 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later) otherwise the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices

In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the PCT Applicant's Guide Volume II National Chapters and the WIPO Internet site

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner for Patents
Box PCT
Washington, D C 20231
Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer
EVERETT WHITE

Telephone No. (703)308-1235

Form PCT/ISA/220 (April 2002)

(See notes on accompanying sheet)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference I1666	FOR FURTHER ACTION	see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.
International application No PCT/US02/10677	International filing date (day/month/year) 04 April 2002 (04.04.2002)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 10 April 2001 (10.04.2001)
Applicant DANISCO CULTOR AMERICA INC		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.



It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1 Basis of the Report

a With regard to the language: the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.



the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:



contained in the international application in written form.



filed together with the international application in computer-readable form.



furnished subsequently to this Authority in written form.



furnished subsequently to this Authority in computer-readable form.



the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.



the statement that the information recorded in computer-readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

2 ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I)

3 ☐ Unity of invention is lacking (See Box II)

4 With regard to the title:



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established by this Authority to read as follows:

5 With regard to the abstract:



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established according to Rule 38.2(b) by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6 The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____



as suggested by the applicant.



because the applicant failed to suggest a figure.



because this figure better characterizes the invention.



None of the figures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US02/10677

68
69

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) C07H 1/00 37/00 A23G 3/00 US CL 536/123 1 124 426/658 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U S 536/123 1 124 426/658 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable search terms used) EAST STN FILE-WPIX														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category *	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No												
Y	US 3 766 165 A (RENNHARD) 16 October 1973 (16 10 1973), abstract column 4 line 37, see entire document.	1-94												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C ☐ See patent family annex														
<table border="0"><tr><td>* Special categories of cited documents.</td><td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td></tr><tr><td>A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td></tr><tr><td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td><td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art</td></tr><tr><td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td><td>A document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td></td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			* Special categories of cited documents.	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	A document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents.	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	A document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 28 September 2002 (28.09.2002)		Date of mailing of the international search report 01 NOV 2002												
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20531 Facsimile No (703) 305-3230		Authorized officer EVERETT WHITE Telephone No (703) 308-1235 <i>Valerie Bell Hargreaves</i>												

68
70

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of DANISCO USA, Inc

For Polymerization of Mono and Disaccharides
With Monocarboxylic Acids and Lactones

PCT Serial No PCT/US02/10677

Filed 4 April 2002

U S S N 60/282,805

Earliest Priority Date 10 April 2001

Docket. 11666

Date. November 8, 2002

Commissioner of Patents

Box PCT

Washington, D C. 20231

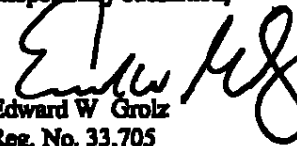
Attention. PCT/IPEA

DEMAND UNDER ARTICLE 31

Dear Sir

Applicant respectfully requests that the subject application be the subject of an international preliminary examination pursuant to Article 31 of the Patent Cooperation Treaty Attached hereto is the required Demand, and a check in the amount of \$627 00 to cover official fees.

Respectfully submitted,



Edward W. Grolz
Reg. No. 33,705

Scully, Scott, Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City, New York 11530
516-742-4343

CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL"

"Express Mail" mailing label No. EV 160131828 US

Date of Deposit. November 8, 2002

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office Addressee" service under 37 C.F.R. Sec. 1.10 on the date indicated above and is addressed to Commissioner of Patents, Box PCT, Washington D C 20231 Attn. PCT/IPEA.

Date November 8, 2002


Shiba Jaglal

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or if two or more Authorities are with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line IPEA/ US

70
71

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty
The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated)

For International Preliminary Examining Authority use only			
Identification of IPEA		Date of receipt of DEMAND	
Box No I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference 11888	
International application No. PCT/US02/10677	International filing date (day/month/year) 4 April 2002 (04 04 02)	(Earliest) Priority date (day/month/year) 10 April 2001 (10 04 01)	
Title of invention POLYMERIZATION OF MONO AND DISACCHARIDES WITH MONOCARBOXYLIC ACIDS AND LACTONES			
Box No. II APPLICANT(S)			
Name and address. (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) DANISCO USA, Inc 430 Saw Mill River Road Ardsley New York 10502-2805 United States of America		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
		Applicant's registration No. with the Office	
State (that is country) of nationality US		State (that is, country) of residence. US	
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)			
State (that is country) of nationality		State (that is, country) of residence:	
Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)			
State (that is country) of nationality		State (that is, country) of residence:	
☐ Further applicants are indicated on a continuation sheet.			

2/5
72**Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE, OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE**

The following person is ☒ agent ☐ common representative
 and ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination
☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.
☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier

Name and address *(Family name followed by given name, for a legal entity, full official)*
The address must include postal code and name of country.)

GROLZ, EDWARD W
 SCULLY, SCOTT MURPHY & PRESSER
 400 Garden City Plaza
 Garden City New York 11530
 United States of America

Telephone No.

518-742-4343

Facsimile No.

518-742-4368

Teleprinter No.

Agent's registration No. with the Office
 33,705

☐ Address for correspondence Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION**Statement concerning amendments ***

1 The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of

☒ the international application as originally filed.

the description ☒ as originally filed

☐ as amended under Article 34

the claims ☐ as originally filed

☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)

☐ as amended under Article 34

the drawings ☐ as originally filed

☐ as amended under Article 34

2 ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.

3 ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69 1(d)) *(This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)*

* Where no check box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination English

☒ which is the language in which the international application was filed.

☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.

☐ which is the language of publication of the international application

☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination

Box No. V ELECTION OF STATES

The applicant hereby elects all eligible States *(that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT)*

excluding the following States which the applicant wishes not to elect

Box No VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination

		For International Preliminary Examining Authority use only	
		received	not received
1	translation of international application sheets	☐	☐
2	amendments under Article 34 sheets	☐	☐
3	copy (or where required, translation) of amendments under Article 19 sheets	☐	☐
4	copy (or where required, translation) of statement under Article 19 sheets	☐	☐
5	letter sheets	☐	☐
6	other (specify) sheets	☐	☐

The demand is also accompanied by the item(s) marked below

- | | |
|---|--|
| 1 ☒ fee calculation sheet | 5 ☐ statement explaining lack of signature |
| 2 ☐ original separate power of attorney | 6 ☐ sequence listing in computer readable form |
| 3 ☐ original general power of attorney | 7 ☒ other (specify): Letter- Demand Under Article 31 |
| 4 ☐ copy of general power of attorney reference number, if any | |

Box No VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).


Edward W. Grolz
Agent for the Applicant

For International Preliminary Examining Authority use only

- Date of actual receipt of DEMAND
- Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60 1(b)
- ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply
 ☐ The applicant has been informed accordingly
- ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80 5
- ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand

International application No PCT/US02/10677	For International Preliminary Examining Authority use only	
Applicant's or agent's file reference 11686	Date stamp of the IPEA	
Applicant DANISCO USA, Inc.		
CALCULATION OF PRESCRIBED FEES		
1 Preliminary examination fee	490 00	P
2 Handling fee <i>(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the handling fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the amount to be entered at H is 25% of the handling fee.)</i>	137 00	H
3 Total of prescribed fees Add the amounts entered at P and H and enter total in the TOTAL box	627 00	
TOTAL		
MODE OF PAYMENT		
☐ authorization to charge deposit account with the IPEA (see below)	☐ cash	
☒ cheque	☐ revenue stamps	
☐ postal money order	☐ coupons	
☐ bank draft	☐ other (specify)	
AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT <i>(This mode of payment may not be available at all IPEAs)</i>		
☐ Authorization to charge the total fees indicated above.	IPEA/ <u>US</u>	
☒ <i>(This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the IPEA so permit)</i> Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.	Deposit Account No. <u>19-1013</u>	
	Date: <u>8 November 2002</u>	
	Name: <u>Edward W Grolz</u>	
	Signature: <u><i>Edward W Grolz</i></u>	

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT
OF DEMAND BY COMPETENT INTERNATIONAL
PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

(PCT Rules 59 3(e) and 61 1(b) first sentence
and Administrative Instructions, Section 601(a))

To
FRANK S DIGIGLIO
SCULLY SCOTT MURPHY & PRESSER
400 GARDEN CITY PLAZA
GARDEN CITY NEW YORK 11530

Date of mailing
(day/month/year) 26 NOV 2002

Applicant's or agent's file reference
11666

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No
PCT/US02/10677

International filing date (day/month/year)
04 Apr 2002

Priority date (day/month/year)
10 Apr 2001

Applicant
DANISCO CULTOR AMERICA, INC

- 1 The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority considers the following date as the date of receipt of the demand for international preliminary examination of the international application

08 NOV 02

- 2 That date of receipt is:

- ☒ the actual date of receipt of the demand by this Authority (Rule 61 1(b)).
☐ the actual date of receipt of the demand on behalf of this Authority (Rule 59 3(e)).
☐ the date on which this Authority has, in response to the invitation to correct defects in the demand (Form PCT/IPEA/404), received the required corrections.

- 3 ☐ **ATTENTION** That date of receipt is AFTER the expiration of 19 months from the priority date. Consequently the election(s) made in the demand does (do) not have the effect of postponing the entry into the national phase until 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)). Therefore, the acts for entry into the national phase must be performed within 20 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 22). For details, see the PCT Applicant's Guide, Volume II.

☐ (If applicable) This notification confirms the information given by telephone, facsimile transmission or in person on

- 4 Only where paragraph 3 applies, a copy of this notification has been sent to the International Bureau.

Name and mailing address of the IPEA/
Assistant Commissioner for Patent, Box PCT
Washington, D.C. 20231 Attn:RO/US

Authorized officer
Tyetta Staton

Facsimile No. 703-305-3230

Telephone No. 703-305-3671

Form PCT/IPEA/402 (July 1998)

**TRANSMITTAL LETTER TO THE
UNITED STATES RECEIVING OFFICE**

Date	04 April 2002
International Application No.	
Attorney Docket No	11888

7F
36

I Certification under 37 CFR 1.10 (if applicable)

EV028018118US
Express Mail mailing number

04 April 2002
Date of Deposit

I hereby certify that the application/correspondence attached hereto is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to Assistant Commissioner for Patents, Washington, D C 20231

<i>Mary DiGiovanna</i>
Signature of person mailing correspondence

Mary DiGiovanna
Typed or printed name of person mailing correspondence

II ☒ New International Application

TITLE	POLYMERIZATION OF MONO AND DISACCHARIDES WITH MONOCARBOXYLIC ACIDS AND LACTONES
-------	---

Earliest priority date (Day/Month/Year)
10 April 2001

SCREENING DISCLOSURE INFORMATION In order to assist in screening the accompanying international application for purposes of determining whether a license for foreign transmittal should and could be granted and for other purposes, the following information is supplied. (Note: check as many boxes as apply)

- A. ☐ The invention disclosed was not made in the United States.
- B. ☐ There is no prior U S application relating to this invention
- C. ☒ The following prior U S application(s) contain subject matter which is related to the invention disclosed in the attached international application (NOTE: priority to these applications may or may not be claimed on form PCT/RO/101 (Request) and this listing does not constitute a claim for priority)

application no	60/282 805	filed on	10 April 2001
application no		filed on	

- D. ☒ The present international application ☒ is identical ☐ contains less subject matter than that found in the prior U S application(s) identified in paragraph C
- E. ☐ The present international application ☐ contains additional subject matter not found in the prior U S application(s) identified in paragraph C above. The additional subject matter is found on pages and ☐ DOES NOT ALTER ☐ MIGHT BE CONSIDERED TO ALTER the general nature of the invention in a manner which would require the U S application to have been made available for inspection by the appropriate defense agencies under 35 U S C 181 and 37 CFR 5.1 See 37 CFR 5.15

III ☐ A Response to an Invitation from the RO/US The following document(s) is (are) enclosed

- A. ☐ A Request for An Extension of Time to File a Response
- B. ☐ A Power of Attorney (General or Regular)
- C. ☐ Replacement pages

pages		of the request (PCT/RO/101)	pages		of the figures
pages		of the description	pages		of the abstract
pages		of the claims			

- D. ☐ Submission of Priority Documents

Priority document		Priority document	
-------------------	--	-------------------	--

- E. ☐ Fees as specified on attached Fee Calculation sheet form PCT/RO/101 annex

IV ☐ A Request for Rectification under PCT 91 ☐ A Petition ☐ A Sequence Listing Diskette

V ☐ Other (please specify)

The person
signing this
form is the

- ☐ Applicant
- ☒ Attorney/Agent (Reg No)
33,705

Edward W Grolz
Typed name of signer

E. W. Grolz

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) 11686

36
37

Box No. I TITLE OF INVENTION
POLYMERIZATION OF MONO AND DISACCHARIDES WITH MONOCARBOXYLIC ACIDS AND LACTONES

Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor

Name and address (Family name followed by given name for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.)

DANISCO CULTOR AMERICA INC
430 Saw Mill River Road
Ardsley New York 10502-2605
United States of America

Telephone No.

Facsimile No

Teleprinter No

Applicant's registration No. with the Office

State (that is country) of nationality
US

State (that is country) of residence:
US

This person is applicant for the purposes of ☒ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address (Family name followed by given name for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.)

SHAH PANKAJ
29668 Environ Circle
Lake Bluff Illinois 60044
United States of America

This person is

☐ applicant only

☐ applicant and inventor

☒ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is country) of nationality

State (that is country) of residence

This person is applicant for the purposes of ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE, OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as

☒ agent

☐ common representative

Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

DIGIGLIO, FRANK S or GROLZ, EDWARD W
Scully Scott Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City New York 11530
United States of America

Telephone No.

516 742-4343

Facsimile No

516 742-4366

Teleprinter No

Agent's registration No. with the Office
33 705

☐ Address for correspondence Mark this check box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent

77
78

Continuation of Box No III FURTHER APPLICANTS AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used this sheet should not be included in the request

Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) GROS, HAKAN Rajakalliontie 14 FIN-02460 Kantvik Finland		This person is ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☒ inventor only (If this check-box is marked do not fill in below)
Applicant's registration No with the Office		State (that is country) of nationality
State (that is country) of residence		This person is applicant for the purposes of ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box
Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) LINDHOLM BENGT Vanha Heikkiläntie 114 02400 Kirkkonummi Finland		This person is ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☒ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below)
Applicant's registration No with the Office		State (that is country) of nationality
State (that is country) of residence		This person is applicant for the purposes of ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box
Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)		This person is ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)
Applicant's registration No. with the Office		State (that is country) of nationality
State (that is country) of residence		This person is applicant for the purposes of ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box
Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)		This person is ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)
Applicant's registration No with the Office		State (that is country) of nationality
State (that is country) of residence		This person is applicant for the purposes of ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet		

Case OCT/RO/01/18-19-2003

79
80

Box No VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is		
		national application country	regional application * regional Office	international application receiving Office
item (1) 10 April 2001 10 04 01	60/282 805	US		
item (2)				
item (3)				
item (4)				
item (5)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as

☒ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ item (4) ☐ item (5) ☐ other, see Supplemental Box

* Where the earlier application is an ARIPO application indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii))

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen the two-letter code may be used)

ISA/ us

Request to use results of earlier search, reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority)

Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

Box No VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration)

Number of
declarations

- | | | |
|---|--|--|
| ☐ Box No. VIII (i) | Declaration as to the identity of the inventor | |
| ☐ Box No. VIII (ii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent | |
| ☐ Box No. VIII (iii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application | |
| ☐ Box No. VIII (iv) | Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) | |
| ☐ Box No. VIII (v) | Declaration as to non prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty | |

81

Box No IX CHECK LIST, LANGUAGE OF FILING

This international application contains	This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item)	Number of items
(a) the following number of sheets in paper form	1 ☒ fee calculation sheet	
request (including declaration sheets) 5	2 ☐ original separate power of attorney	
description (excluding sequence listing part) 45	3 ☐ original general power of attorney	
claims 14	4 ☐ copy of general power of attorney reference number if any	
abstract 1	5 ☐ statement explaining lack of signature	
drawings 0	6 ☐ priority document(s) identified in Box No VI as item(s)	
Sub-total number of sheets 65	7 ☐ translation of international application into (language)	
sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form whether or not also filed in computer readable form see (b) below)	8 ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	
Total number of sheets 65	9 ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD R or other))	
(b) sequence listing part of description filed in computer readable form	(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application)	
(i) ☐ only (under Section 801 (a)(i))	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter	
(ii) ☐ in addition to being filed in paper form (under Section 801 (a)(ii))	(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column	
Type and number of carriers (diskette CD-ROM, CD-R or other) on which the sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii) in right column)	10 ☒ other (specify) Transmittal Letter	
Figure of the drawings which should accompany the abstract	Language of filing of the international application English	

Box No X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request)

Danisco Cultor America Inc

By _____
Name typewritten _____
Title _____

For receiving Office use only		2 Drawings
1 Date of actual receipt of the purported international application		☐ received
3 Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application		☐ not received
4 Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 17(2)		
5 International Searching Authority (if two or more are competent) ISA/	6 ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau.

81
82

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Request

For receiving Office use only

International Application No.

Date stamp of the receiving Office

Applicant's or agent's
file reference

11666

Applicant

Danisco Cultor America, Inc

CALCULATION OF PRESCRIBED FEES

1 TRANSMITTAL FEE

240 00

T

2 SEARCH FEE

700 00

S

International search to be carried out by US

(If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search indicate the name of the Authority which is chosen to carry out the international search.)

3 INTERNATIONAL FEE

Basic Fee

Where item (b) of Box No. IX applies, enter Sub-total number of sheets } 65
Where item (b) of Box No. IX does not apply, enter Total number of sheets }

b1

first 30 sheets

407 00

b1

b2

35

x

9 00

=

315.00

b2

number of sheets

fee per sheet

b3

additional component (only if sequence listing part of description is filed in computer readable form under Section 801(a)(i), or both in that form and on paper, under Section 801(a)(ii))

400

x

fee per sheet

=

b3

Add amounts entered at b1 b2 and b3 and enter total at B

722.00

B

Designation Fees

The international application contains 92 designations

5

x

88 00

=

440 00

D

number of designation fees

amount of designation fee

payable (maximum 5)

Add amounts entered at B and D and enter total at I

1,162 00

I

(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the international fee Where the applicant is (or all applicants are) so entitled the

4 FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable)

15.00

P

5 TOTAL FEES PAYABLE

Add amounts entered at T, S, I and P, and enter total in the TOTAL box

2,117 00

TOTAL

☐ The designation fees are not paid at this time.

MODE OF PAYMENT

☐ authorization to charge

☐ postal money order

☐ cash

☐ coupons

☒ cheque

☐ bank draft

☐ revenue stamps

☐ other (specify)

AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT

(This mode of payment may not be available at all receiving Offices)

☐ Authorization to charge the total fees indicated above

☒ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the receiving Office so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.

☐ Authorization to charge the fee for priority document:

Receiving Office RO/ US

Deposit Account No 19-1013

Date: 04 April 2002

Name: Edward W. Gritz

Signature:

POLIMERIZACION DE MONO Y DISACARIDOS CON ACIDOS CARBOXILICOS Y LACTONAS

Campo de la invención

La invención se refiere a un metodo novedoso para la preparación de polidextrosa, el producto formado a partir de dicho método y productos alimenticios que contienen dicha polidextrosa.

Antecedentes de la invencion

La polidextrosa es un agente voluminizante de bajas calorías, soluble en agua y no cariogénico en los alimentos que contribuye a la textura y al volumen asociado normalmente con los azúcares presentes en muchos productos alimenticios. También, se lo utiliza como excipiente en productos farmacéuticos. La polidextrosa es un polímero de glucosa altamente ramificado y unido aleatoriamente.

La polidextrosa constituye un sustituto del azúcar esencialmente de bajas calorías que posee muchas de las propiedades tecnológicas del azúcar sin la dulzura. Se la ha utilizado en forma muy ventajosa en los casos en que se ha probado que las composiciones basadas en el azúcar eran demasiado dulces. Este agente voluminizante no dulce resulta especialmente útil cuando se lo utiliza en combinación con dulcificantes de gran intensidad para proporcionar productos alimenticios de bajas calorías que poseen la textura deseable de los productos alimenticios convencionales que contienen azúcar sin las calorías asociadas con esos productos.

La polidextrosa se encuentra comercialmente disponible en varias formas, tal como la Polidextrosa A, que consiste en un polvo fundible, amorfo y apenas ácido (pH 2,5-3,5), Polidextrosa N, que consiste en una solución de Polidextrosa A acuosa en un 70% de color claro parcialmente neutralizada con hidróxido de potasio (pH 5-6), y Polidextrosa K, que es

una forma en polvo de la Polidextrosa A parcialmente neutralizada con bicarbonato de potasio (pH 5-6)

La polidextrosa se encuentra disponible también en otra forma, llamada Polidextrosa Mejorada, que consiste en una forma de la Polidextrosa A sustancialmente libre de ciertos ácidos orgánicos de bajo peso molecular (pH 3-4)

La polidextrosa comercial se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en las patentes estadounidenses 3 766 165 y 3 876 794, ambas de Rennhard. Dichas patentes describen un procedimiento para preparar carbohidratos polímeros, incluida la polidextrosa mediante la fusión de un sacárido seco seleccionado del grupo que comprende glucosa y maltosa a una temperatura menor que el punto de descomposición sustancial del sacárido, manteniendo el sacárido fundido a una temperatura de entre 140°C y 295°C y a una presión reducida en presencia de una cantidad catalítica de hasta 10 por ciento molar de un catalizador de ácido policarboxílico aceptable para alimentos y en ausencia sustancial de agua hasta que se produce la polimerización sustancial y se retira en forma simultánea el agua formada durante la fusión y la polimerización. Tanto la patente '165 como la '794 requieren ácidos policarboxílicos que poseen al menos dos grupos carboxilo. Es decir, ambas requieren ácidos carboxílicos que posean al menos dos protones ácidos. Ejemplos de ácidos policarboxílicos utilizados en los procesos de las patentes '165 y '794 incluyen ácido cítrico, ácido fumarico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido itacónico, y ácido malico, y el anhídrido de ácidos succínico, adípico e itacónico. Los ácidos policarboxílicos no sólo se utilizan como catalizadores sino que también son agentes reticulantes y activadores de la polimerización.

Las patentes japonesas 01012761, 01012762, y 5087083 describen el uso de ácido fosfórico en el proceso de preparación de polidextrosa. La concentración de ácido fosfórico

utilizado es de aproximadamente 0,1% Dichas patentes no sugieren el uso de ningun otro catalizador ácido

La polidextrosa soluble en agua (también conocida como poliglucosa o poliglucosa-D) se prepara comercialmente mediante la fusión y calentamiento de dextrosa (también conocida como glucosa o glucosa-D) preferentemente con aproximadamente el 5-15% en peso de sorbitol presente, en presencia de una cantidad catalítica (aproximadamente 0,5 a 3,0% molar de ácido cítrico, un ácido dicarboxílico

La polidextrosa soluble en agua es un artículo de comercio, aprobado como aditivo para los alimentos, que se define en la Sección de Alimentos y Fármacos del Código de Normas Federales (21 C F R 172 841) En su forma no mejorada, se describe en la patente estadounidense 3 766 165 de Rennhard como "una poli[dextrosa] altamente ramificada y soluble en agua en la que predomina la unión de 1-6, posee peso molecular promedio entre aproximadamente 1500 y 18000 y contiene desde aproximadamente 0,5 a 5 % molar de grupos éster de ácido [cítrico] ", es decir que la polidextrosa soluble en agua se caracteriza por su contenido de aproximadamente 0,5-5% molar de ácido cítrico unido De acuerdo con Rennhard, la polidextrosa soluble en agua se prepara preferentemente utilizando 0,5-5% molar de ácido cítrico como catalizador Sin embargo, la utilización de Rennhard de aproximadamente 6% molar de ácido cítrico produjo más de dos tercios de polidextrosa insoluble indeseada Rennhard también especificó el uso opcional de aproximadamente 5-20% (preferentemente 8-12%) en peso de sorbitol en la polimerización El rango más estrecho se aproxima al 10% en peso de sorbitol y se observa también en el C F R. citado precedentemente

Se alegó que la polidextrosa preparada en forma comercial mediante el uso del proceso descrito precedentemente posee un sabor anormal asociado con la misma Para

minimizar dicho sabor anormal, la povidextrosa comercial se refina adicionalmente sobre una columna de intercambio de iones

El presente inventor ha descubierto que el sabor anormal puede reducirse o significativamente o eliminarse si se utiliza ácido monocarboxílico en la preparación de la povidextrosa. El presente inventor descubrió que los ácidos monocarboxílicos que poseen solamente un átomo de hidrógeno ácido o lactonas de los mismos pueden utilizarse en lugar del ácido dicarboxílico en cantidades catalíticas en la preparación de la povidextrosa, contrariamente a las enseñanzas de Rennhard, ut supra. Asimismo, el presente inventor descubrió que el producto producido de esta forma no presenta el sabor anormal hallado en la povidextrosa producida con la utilización de ácido cítrico

Resumen de la invención

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para preparar un carbohidrato polímero que comprende polimerizar un azúcar seleccionado del grupo que comprende monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos, e hidrosatos de un carbohidrato polímero a una temperatura inferior a la descomposición sustancial de dicho azúcar y a una presión reducida bajo condiciones de polimerización efectivas en presencia de una cantidad catalítica de un ácido monocarboxílico o lactona del mismo o un ariol mientras se retira el agua formada durante dicha polimerización. Dicho ácido monocarboxílico o lactona del mismo no es volátil y posee solamente una funcionalidad ácida en la misma, mientras que dicho ariol no es volátil y posee solamente una o dos funcionalidades ácidas en la misma. En una modalidad preferida, un poliol aceptable para alimentos se incluye en la mezcla de reacción. La presente invención se refiere también al producto así formado y a los productos alimenticios que contienen dicho carbohidrato polímero

Descripción detallada de la invención

Tal como se utiliza en la presente, el término "carbohidrato polímero" es un carbohidrato polímero formado a partir de monosacáridos. Los monosacáridos contienen desde 3 a 6 átomos de carbono e incluyen aldosas y cetosas. Ejemplos de monosacáridos incluyen gliceraldehído, eritrosa, treosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, allosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, dihidroxiacetona, entrulosa, ribulosa, xilulosa, psicosa, fructosa, sorbosa, tagatosa y similares. Los monosacáridos pueden existir tanto como isómeros D o como isómeros L.

Los monosacáridos preferidos contienen 5 o 6 átomos de carbono. El monosacárido más preferido es la glucosa.

Tanto las formas D y L como sus mezclas, incluidas las mezclas racémicas, se encuentran comprendidas dentro del alcance de la presente invención. Sin embargo, el estereoisómero preferido es la forma D. Un "disacárido" se define en la presente con un contenido de dos unidades de azúcar. Las unidades de azúcar pueden ser iguales o diferentes. Como ejemplos de dichas unidades se incluyen trealosa, isomaltosa, isomatulosa, y similares.

Un oligosacárido se define en la presente con un contenido de 3-10 unidades de azúcar y más preferentemente 3-6 unidades de azúcar que pueden ser iguales o diferentes, por ejemplo fructoligosacaridos, maltotriosa, y similares.

Una modalidad de la presente invención requiere el uso de un ácido monocarboxílico o lactonas del mismo como catalizador. Tal como se utiliza en la presente, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que acelera la velocidad de la reacción. Sin embargo, en forma distinta a la mayoría de los catalizadores, ciertos catalizadores, cuando se los utiliza en la presente invención, a saber ácido carboxílico y/o

lactonas del mismo, se consumen en forma parcial y se asocian con el producto de carbohidrato polímero. Sin embargo, estos catalizadores no actúan como reactivos, ya que cantidades mínimas de catalizador se asocian con el producto. En otra modalidad, el catalizador ácido es un ariol.

Como se indica precedentemente, los catalizadores utilizados en la presente invención son relativamente no volátiles, puesto que los ácidos volátiles pueden evaporarse durante la reacción de polimerización descrita en la presente. Si se utilizan en los alimentos, los ácidos monocarboxílicos, las lactonas de los mismos o los arioles son aceptables para alimentos, es decir, sabrosos y libres de efectos adversos importantes a nivel de uso común. Los ácidos monocarboxílicos o las lactonas de los mismos o los arioles no comestibles también son químicamente apropiados para utilizarse en el proceso descrito en la presente, y pueden utilizarse además de los ácidos y lactonas aceptables para alimentos, cuando los carbohidratos polímeros producidos de acuerdo con la presente invención se utilizan en aplicaciones industriales. Sin embargo, se prefiere que los catalizadores ácidos utilizados no sean tóxicos para los mamíferos, especialmente para el ser humano. Además, los ácidos carboxílicos de catalizadores ácidos y/o lactonas de los mismos o arioles no contienen ninguna funcionalidad básica, por ejemplo grupos amino capaces de ser aceptantes de protones. Asimismo, los ácidos monocarboxílicos sólo contienen un grupo COOH. De esta forma, las lactonas utilizadas en la presente invención se preparan a partir de ácidos carboxílicos que contienen un grupo carboxi. Además, los arioles pueden contener de 0 a 1 grupo carboxi.

Los ácidos monocarboxílicos utilizados en el presente proceso son ácidos monocarboxílicos orgánicos que pueden ser de cadena directa, ramificada o cíclica, pueden ser alifáticos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos de alquilo, alquenilo, o alquínilo, ariol

o arilalquilo, ácidos monocarboxílicos heterocíclicos o alquilheterocíclicos, ácidos de carbohidrato o hidroxiaácidos, incluidos los ácidos monocarboxílicos de azúcar y ácidos monocarboxílicos esteroides. También, pueden ser hidroxiaácidos o cetoácidos.

El ácido orgánico puede ser no sustituido o sustituido con uno o más grupos donantes de electrones o retiradores de electrones, siendo dichos términos definidos por un experto común en la técnica. Ejemplos de grupos donantes de electrones y de grupos retiradores de electrones incluyen hidroxilo, alcoxi inferior, halo, nitro, ciano, alquilo inferior, alquenilo inferior, alquinilo inferior, arilo, alquilo inferior de arilo, tiol, tioalquilo inferior, alcanilo inferior, formilo, y similares. Sin embargo, el ácido orgánico, los sustituyentes en el ácido orgánico no pueden sustituirse con un grupo que posee una funcionalidad básica, como una amina, alquilamina o dialquilamina u otro sustituyente de ácido carboxílico o derivado del mismo, por ejemplo, ester, amida, y similares.

En una modalidad de la presente invención, los ácidos monocarboxílicos utilizados en la presente invención se definen por la fórmula RCOOH , en donde R es alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, arilalquilo, heterocíclico, alquilo heterocíclico,



o un esteroide donde R_7 es alquilo o arilo inferior o arilalquilo inferior; R_8 es alquilo o arilo inferior o arilalquilo inferior y n_1 es 0-10 y más preferentemente 0 o 1 y de mayor preferencia 0.

El grupo R puede ser no sustituido o sustituido con grupos donantes de electrones o retiradores de electrones. Se prefiere que el grupo R sea no sustituido o sustituido con un grupo alquilo inferior, hidroxilo, alcoxi inferior, alquilcarbonilo, u oxo



Asimismo, los grupos alquilo inferior y alcoxi inferior pueden, en cambio, sustituirse con hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo inferior y similares

El ácido utilizado en el proceso es preferentemente un ácido aceptable para alimentos y es relativamente no volátil

Los grupos alquilo preferidos para R incluyen los grupos alquilo que contienen de 1 a 30 átomos de carbono en la cadena principal y hasta un total de 35 átomos de carbono. Se prefiere que el grupo alquilo contenga de 1 a 24 átomos de carbono. El grupo alquilo puede ser de cadena recta o ramificada. Ejemplos de RCOOH utilizados de acuerdo con la presente invención incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, y similares

"Alquilo inferior", cuando se lo utiliza solo o junto con otros grupos, está destinado a transmitir un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo inferior incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, secbutilo, neopentilo, pentilo, isopentilo, hexilo, y similares

Un "grupo alqueno", como se define en la presente, cuando se lo utiliza solo o en conjunción con otros grupos, se refiere a un grupo alqueno que contiene 2-30 átomos de carbono y más preferentemente 2-24 átomos de carbono. Los grupos alqueno pueden ser de cadena recta o ramificada, monoinsaturados o poliinsaturados. Se prefiere que el grupo alqueno contenga 1, 2, 3, 4, 5, o 6 doble enlaces carbono-carbono y más preferentemente

1-4 doble enlaces carbono-carbono y mas preferentemente 1 o 2 doble enlaces carbono-carbono

Por "alquenilo inferior" se entiende un grupo alquenilo que contiene 2-6 átomos de carbono, que puede ser de cadena recta o ramificada, por ejemplo etenilo, alilo, 2-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 2-metil-1-propenilo y similares

Por "alquinilo" como se utiliza en la presente se entiende un grupo alquinilo que contiene 2-30 átomos de carbono y más preferentemente 2-24 átomos de carbono. Los grupos alquinilo pueden ser de cadena recta o ramificada. El grupo alquinilo preferido es alquinilo inferior, en donde el grupo alquinilo contiene 2-6 átomos de carbono. Como ejemplo se incluyen etenilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, y similares

Se prefiere que el grupo alquinilo contenga no más de 4 triple enlaces de carbono-carbono y más preferentemente 1 o 2 triple enlaces de carbono-carbono y más preferentemente un triple enlace de carbono-carbono

Se prefiere que los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo sean todos no sustituidos o si fuesen sustituidos, que ellos puedan sustituirse con uno o más de los grupos definidos precedentemente. No obstante, si fueran sustituidos, se prefiere que se sustituyan con uno o más grupos alquilo inferior, alquenilo inferior, hidroxí, alcoxi inferior u oxo. De esta manera, el ácido piruvico, ácido láctico, ácido glicólico, y similares se encuentran comprendidos en el alcance de RCOOH

Los ácidos monocarboxílicos, como se definen anteriormente, incluyen ácidos grasos. Un ácido graso, como se define en la presente, es un ácido carboxílico derivado de una grasa o aceite animal o vegetal o contenido en dicha grasa o aceite animal. Están compuestos por una cadena de grupos alquilo que contienen de 4 a 26 átomos de carbono. Pueden ser saturados, como por ejemplo los ácidos butírico, laurico, palmítico, esteárico, y

similares, o insaturados, que contienen uno o más doble enlaces carbono-carbono, tal como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolenico, ácido aracnudoico, ácido 1- o 2- buténico, ácido sórbico, y similares. Como se define en la presente, el término incluye ácidos grasos omega 3

Como se define en la presente, el grupo R puede ser un ácido monocarboxílico cicloalifático, en donde el cicloalifático es cicloalquilo o cicloalqueno. El grupo cicloalifático puede ser no sustituido o sustituido con cualquiera de los sustituyentes descritos precedentemente en la presente

Un grupo cicloalquilo preferido contiene 3-18 átomos de carbono en el anillo, y hasta un total de 24 átomos de carbono

Asimismo, preferentemente, contiene 5-18 átomos de carbono en el anillo. Puede ser monocíclico, bicíclico, o policíclico. Se prefiere que contenga 1, 2, 3 o 4 anillos. También, se prefiere que los anillos se encuentren fusionados. En la modalidad más preferida, el grupo cicloalquilo contiene átomos de carbono de 5, 6 o 10 anillos. Ejemplos de ácido de cicloalquilo incluyen ácido quínico, ácido ciclohexancarboxílico y similares

Un grupo cicloalqueno preferido contiene 5-18 átomos de carbono en el anillo y hasta un total de 6 doble enlaces de carbono-carbono, y hasta un total de 24 átomos de carbono. Como se define en la presente, el término cicloalqueno excluye ariolo, puesto que ariolo se define en forma separada a continuación. Los grupos cicloalqueno pueden ser monocíclicos, bicíclicos o policíclicos. Se prefiere que los anillos se encuentren fusionados. El grupo cicloalqueno contiene 1, 2, 3, 4, 5, o 6 doble enlaces de carbono-carbono, y más preferentemente 1 o 2 doble enlaces de carbono-carbono, y más preferentemente 1 doble enlace. Se prefiere que el grupo cicloalqueno contenga 5, 6 o 10 átomos de carbono en el anillo

Como se define en la presente, R puede ser arilo o arilalquilo, en donde arilo como se define en la presente, solo o junto con otros grupos, es un compuesto aromático que contiene solamente átomos de carbono de anillo y preferentemente contiene 6-18 átomos de carbono en el anillo y hasta un total de 24 átomos de carbono. Los grupos arilo pueden contener 1 anillo o más que un anillo, aunque se prefiere que contenga 1, 2, 3 o 4 anillos. Asimismo, se prefiere que los anillos se encuentren fusionados. Los anillos de arilo pueden ser no sustituidos o sustituidos con uno o más de los sustituyentes descritos precedentemente. Si son sustituidos, se prefiere que los sustituyentes sean oxo, alquilo inferior, hidroxilo, halo, alcoxi inferior, y similares. Ejemplos de R incluyen fenilo, naftilo, xililo, tolilo, y similares. De esta manera, los ácidos monocarboxílicos utilizados en la presente invención incluyen ácido salicílico, ácido salicílico de acetilo, ácido fenilacético, ácido benzoico, o-tolúico, m-tolúico, p-tolúico, ácido hidroxibenzoico, ácido metoxibenzoico, ácido clorobenzoico, ácido bromobenzoico, ácido nitrobenzoico, ácido cinámico, ácido ferúlico, y similares.

Como se define en la presente, R puede ser heterocíclico o heteroaromático, mediante el cual los anillos alifáticos o aromáticos cíclicos, como se definen precedentemente, poseen al menos uno de los átomos de carbono reemplazados por un heteroátomo, tal como O o S. Se prefiere que no más de 4 átomos de carbono se reemplacen por un heteroátomo, como O o S. Más preferentemente, se prefiere que los grupos heterocíclicos o heteroaromáticos contengan 1, 2 o 3 heteroátomos en el anillo. Los heterocíclicos incluyen los benzoheterocíclicos. Como ejemplos se incluyen furilo, tetrahydrofurilo, tienilo y similares. Se prefiere que el heterocíclico no contenga un átomo de nitrógeno básico.

R puede ser también alquilo heterocíclico o alquilo heteroaromático.

Otra modalidad de la presente invención incluye ácidos de azúcar que se preparan a partir del azúcar correspondiente mediante técnicas conocidas por un experto común en la técnica. Por ejemplo, el agua de bromo oxida aldosas a ácidos aldónicos. Tanto el ácido urónico como los ácidos aldónicos se encuentran comprendidos para utilizarse en el presente proceso. Los azúcares a partir de los cuales se preparan los ácidos de azúcar son monosacáridos, disacáridos u oligosacáridos. Los azúcares preferidos a partir de los cuales se preparan los ácidos aldónicos y urónicos son aldosas. Los azúcares son de preferencia monosacáridos y contienen 3-6 átomos de carbono. Como ejemplos de azúcares de aldosa se incluyen gliceraldehído, eritrosa, treosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, allosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, y galactosa. Se prefiere que las aldosas sean de configuración D. De esta manera, los ácidos monocarboxílicos utilizados en el proceso de la presente invención incluyen el ácido urónico correspondiente y los ácidos aldónicos de los D-azúcares mencionados precedentemente. Como ejemplos se incluyen el ácido D-glucurónico, ácido urónico de gulosa, ácido n-acetilneuramínico, ácido deoxioctulosómico, y similares.

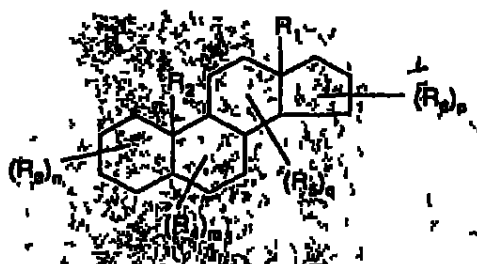
Los ácidos monocarboxílicos esteroides se contemplan también dentro del alcance de los ácidos monocarboxílicos utilizados en la presente invención. El esteroide se sustituye directamente por un grupo carboxilo o indirectamente por un grupo carboxi a través de un grupo de puenteo interviniente, como por ejemplo alquileo, alquenileo, arilalquileo, arilquenileo, alcoxi, toalquilo, alcanilo, y similares. Los grupos de puenteo pueden ser además no sustituidos o sustituidos con los sustituyentes definidos precedentemente.

Los esteroides poseen la estructura de núcleo básica descrita a continuación



con los anillos convencionalmente designados como A, B, C y D

Los ácidos monocarboxílicos esteroides preferidos utilizados en la presente invención poseen la fórmula



en donde R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno o alquilo inferior;

cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son independientemente hidrógeno o uno de los sustituyentes definidos precedentemente en R. Se prefiere que cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 sean independientemente hidrógeno, hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo inferior, oxo, carboxilo, alquilo inferior sustituido por carboxilo, alcoxi inferior sustituido por carboxilo, carbalcoxi inferior en donde uno y solamente uno de R_3 , R_4 , R_5 , o R_6 contiene un grupo carboxilo

En la fórmula precedente,

n es 0-4,

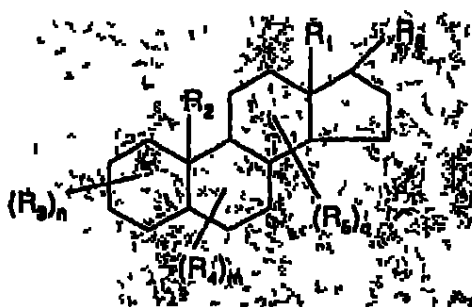
p es 0-4, y

m y q son independientemente 0-2

Debe observarse que n , m , q y p indican la cantidad de sustituyentes en cada anillo

Por ejemplo, cuando n es 1, el anillo A contiene un sustituyente R_3 y los grupos restantes en el anillo A son hidrógeno. Cuando n es 2, el anillo A contiene 2 sustituyentes R_3 , y dichos sustituyentes R_3 pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, cuando n es 0, entonces el anillo A es no sustituido. Lo mismo es cierto con respecto a $(R_4)_m$, $(R_5)_q$ y $(R_6)_p$. Al menos uno de los anillos es sustituido y contiene un grupo carboxi, ya sea sustituido en el anillo o un sustituyente que es sustituido por carboxi. Se prefiere que el grupo carboxi sea sustituido en el anillo o sobre un grupo alquilo inferior sustituido en uno de los anillos. Es de mayor preferencia que el grupo carboxi se sustituya sobre un grupo alquilo sustituido en uno de los anillos, y se prefiere más aún que el grupo carboxi se encuentre en el extremo terminal del grupo alquilo. Se prefiere aún más que el grupo carboxi se sustituya sobre un grupo alquilo sustituido en el anillo D.

El ácido esteroide mas preferido posee la fórmula



en donde R_6 es un grupo alquilo inferior que contiene un carboxi, y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , n , m y q son como se definen precedentemente.

El R_1 preferido es CH_3

El R_2 preferido es CH_3

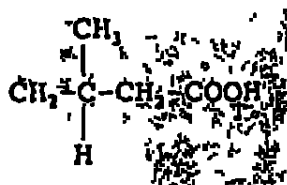
Se prefiere que R_3 sea OH

R_4 , cuando se encuentra presente es preferentemente OH

Se prefiere que n sea 1 Asimismo, se prefiere que q sea 0

El valor preferido de m es 0 o 1

Se prefiere que R_6 sea un grupo alquilo (C_1-C_4) sustituido por COOH Dicho R_6 puede ser de cadena recta o ramificada El R_6 preferido contiene el COOH sustituido en el carbono terminal Se prefiere más aun que R_6 sea ramificado En la modalidad más preferida, R_6 es una porción de butilo y más preferentemente un isobutilo sustituido en el carbono terminal con carboxi, es decir



Un ácido esteroide aún más preferido posee la fórmula



en donde

R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 son como se definen precedentemente

Los ácidos esteroidales preferidos son ácido cólico, ácido litocólico, ácido chenodeoxicólico, y ácido deoxicólico

Como se define en la presente, las lactonas del anillo de ácido monocarboxílico pueden utilizarse en lugar del ácido monocarboxílico. Las lactonas son, por definición, esteres cíclicos. Pueden formarse por reacción intramolecular del ácido carboxílico hidroxilado o halogenado con eliminación de agua o de haluro de hidrógeno, respectivamente. Las lactonas son preferentemente anillos de 5, 6 o 7 miembros, que contienen 1 oxígeno en el anillo y un átomo de anillo de carbono adyacente al mismo sustituido por oxo, siendo los átomos restantes en el anillo átomos de carbono. El tamaño de anillo preferido es de 5 o 6 átomos.

Muchos de los ácidos de azúcares forman lactonas bajo condiciones leves. Las lactonas formadas a partir de los ácidos de azúcar son preferentemente de 5 o 6 miembros, y se prefieren estas lactonas de 5 o 6 miembros.

Entre los ejemplos de lactonas se incluyen el ácido galactónico, gamma-lactona y glucondeltalactona, y similares.

Los ácidos carboxílicos utilizados en la presente invención incluyen cetoácidos α y β o hidroxiácidos de la fórmula



en donde R_1 , R_2 y n_1 son como se definen precedentemente.

De preferencia, n_1 es 0 o 1. Si un cetoácido o hidroxiácido es el ácido carboxílico, se prefiere que sea un hidroxiácido α o cetoácido α . Los ácidos ceto e hidroxi preferidos son ácido pirúvico, ácido láctico y ácido glicólico.

Ejemplos de ácidos monocarboxílicos preferidos utilizados en la presente invención son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido salicílico, ácidos salicílicos de acetilo, glucondeltalactona, ácido benzoico, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido glicólico, ácido cólico, ácido litocólico, ácido deoxicólico, ácido chenodeoxicólico, ácido galactónico, γ -lactona, ácido sórbico, ácido esteárico, ácido D-glucurónico, ácido quínico, ácido glicólico, ácido fólico, ácido behénico, ácido fólico, y similares

Como se indica precedentemente, el ácido utilizado en el proceso de preparación de un carbohidrato polímero puede ser un arilol. Como se define en la presente, el arilol es un grupo arilo con un sustituyente de grupo OH en el mismo. El grupo arilo puede sustituirse además con un grupo alquilo (es decir, alquilarilol) o un grupo alquenilo (es decir, alquenilarilol), como se define en la presente. De esta manera, el término "arilol" incluye arilo sustituido por OH, cuyo grupo arilo puede ser opcionalmente sustituido con grupos alquilo o alquenilo o por una combinación de ambos. El arilo puede ser además no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes retiradores o donantes de electrones, como se define anteriormente. El grupo arilo puede sustituirse directamente con un grupo carboxi o una lactona o un sustituyente sobre el arilo puede sustituirse con un ácido carboxílico o lactona del mismo. Sin embargo, el grupo arilo o sustituyente del mismo puede poseer solamente un grupo carboxi o lactona del mismo.

En la presente modalidad, cuando el ácido es arilol, el grupo arilo más preferido es fenilo. El grupo fenilo puede sustituirse además con uno o más de los sustituyentes descritos anteriormente, por ejemplo alquilo o alquenilo, o un sustituyente en el mismo puede sustituirse por uno o más de estos sustituyentes. Sin embargo, se prefiere que el arilol, por ejemplo fenol, se sustituya con un grupo retirador de electrones, tal como nitro,

alqueno inferior, y similares. Entre los ejemplos preferidos se incluyen fenol, ácido hidroxibenzoico, por ejemplo ácido p-hidroxibenzoico y similares.

Se prefiere que si el grupo anilol se sustituye con alquilo o alqueno, que los grupos alquilo y alqueno, cada uno en forma independiente contenga 1-6 átomos de carbono. El grupo alqueno puede contener 1, 2, 3, 4, 5 o 6 doble enlaces carbono-carbono, y más preferentemente 1-4 doble enlaces de carbono y más preferentemente 1 o 2 doble enlaces carbono-carbono.

Los ácidos monocarboxílicos o las lactonas de los mismos y el anilol descritos precedentemente se encuentran disponibles comercialmente o se preparan mediante técnicas sintéticas estándar sin una cantidad indebida de experimentación.

Se prefiere que la cantidad de catalizador ácido utilizado en la reacción de polimerización oscile entre aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25% molar y más preferentemente desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% molar y aún más preferentemente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% molar y de mayor preferencia desde aproximadamente 0,1% molar hasta aproximadamente 1% molar en relación con los reactivos utilizados en el proceso. Ha de observarse que a medida que aumenta la cantidad de ácido, la proporción de policondensación aumenta. Sin embargo, el uso de cantidades mayores de ácido, por ejemplo en cantidades mayores que aproximadamente 25% molar, en general, causa la formación de policondensados que son demasiado ácidos para utilizar en productos alimenticios. En los casos en que las concentraciones de ácido se vuelven demasiado altas, pueden surgir problemas respecto de la neutralización y/o reducción o eliminación del exceso de ácido presente en la mezcla del producto final.

La reacción se efectúa a temperaturas efectivas para que se produzca la reacción de polimerización. De preferencia, la temperatura debería ser por lo menos de aproximadamente 130°C, y aún más preferente mayor que aproximadamente 140°C. El límite máximo por supuesto es la temperatura de descomposición de los reactivos utilizados.

La reacción puede efectuarse en solventes inertes, es decir que el solvente que no reacciona con los productos y los reactivos. Sin embargo, se prefiere que la reacción de polimerización se efectúe sin el uso de solventes. Asimismo, se prefiere que la reacción de polimerización se realice mediante la mezcla homogénea de los reactivos.

Así como entenderan los expertos en la técnica, la cantidad de ácido requerida para una polimerización particular, la duración de la polimerización, la temperatura de polimerización, y la naturaleza de los productos desecados son todas interdependientes. La selección de la cantidad de ácido a utilizarse en la presente invención debería basarse en estos factores. Se prefiere que la reacción de polimerización se realice bajo condiciones anhidras o condiciones sustancialmente anhidras. En una modalidad de la presente invención, la reacción se realiza en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o helio o al vacío.

Durante la reacción de polimerización, se forma agua. La acumulación de agua retarda la reacción. Por lo tanto, resulta más beneficioso para la reacción si se retira el agua formada. Ello puede realizarse mediante técnicas conocidas para un experto común en la materia.

La inclusión de un poliol alimenticiamente aceptable, tal como sorbitol, en la mezcla de reacción de ácido sacáridocarboxílico antes de la policondensación rinde productos superiores. En la mayoría de los casos, aproximadamente el 80% o más (p/p) del

poliol no puede aislarse del producto de condensación, lo cual demuestra que se ha incorporado químicamente en el polímero. Estos aditivos funcionan como plastificadores internos para reducir la viscosidad, y también proporcionan color y sabor mejorados. Ello resulta evidente, por ejemplo, en la fabricación de dulces duros a partir de dichos polímeros de condensación, en donde las propiedades reológicas del producto son mejoradas durante el proceso, se minimiza el espumado, y se obtiene un producto con mejor sabor y de color más claro. Las concentraciones de poliol desde aproximadamente 5 a 20% en peso de la mezcla total de reacción proporcionan dichas ventajas, y se prefieren niveles de aproximadamente 8-12% en peso.

Además del sorbitol, pueden utilizarse otros polioles alimenticiamente aceptables en el presente proceso. Entre los ejemplos se incluyen glicerol, eritritol, xilitol, manitol, y galactitol, hidrosilatos de almidón hidrogenados y similares. En la definición de poliol o alcoholes de azúcar como se utilizan en la presente se incluyen los disacáridos así como también los oligosacáridos. Entre los ejemplos de estos polioles superiores se incluyen el lactulol y maltulol. Sin embargo, se prefiere sorbitol.

La purificación química generalmente no se requiere para los productos de la presente invención. Se prefiere que el producto producido de acuerdo con el presente proceso sea un carbohidrato polímero que es relativamente soluble en agua a 25°C.

Como se indica precedentemente, se prefiere que el proceso descrito en la presente se utilice para preparar povidexrosa (o poliglucosa) y polimaltosa.

El proceso de polimerización preferido es la policondensación.

En una modalidad de la presente invención, la reacción se realiza mediante concentración de fusión. Sin embargo, no es necesario fundir el azúcar para que se produzca la reacción.

El proceso de polimerización se ilustra a continuación. Aunque el proceso descrito se refiere al proceso de polimerización de fundición, es simplemente ejemplificativo y se utiliza para fines ilustrativos. Asimismo, el siguiente proceso se refiere al uso de polidextrosa. La producción de polidextrosa mediante el presente proceso es simplemente ejemplificativo. El proceso descrito a continuación resulta aplicable para preparar otros carbohidratos polímeros y por lo tanto los datos descriptos a continuación no deberían considerarse como limitados a la producción de polidextrosa o a simplemente el proceso de polimerización por fundición.

El producto preferido producido por la presente invención de acuerdo con el proceso identificado anteriormente es una polidextrosa o una polimaltosa soluble. Los productos de polidextrosa resultantes comprenden cadenas ramificadas de polidextrosa en donde predominan el enlace 1-6.

Como se utiliza en la presente, los términos "polidextrosa" y "poliglucosa" son sinónimos y se usan indistintamente.

Asimismo, se entenderá que el término "polidextrosa" y "polimaltosa" significan materiales poliméricos en los que la mayoría de las unidades monoméricas contenidas en ellos son glucosa o maltosa, respectivamente.

Los materiales de partida utilizados en el presente proceso son monosacáridos, cuya identidad depende del carbohidrato polímero deseado a formar. Por ejemplo, si los productos deseados a formar son polimaltosa o poliglucosa, entonces los monosacáridos de partida son maltosa o glucosa, respectivamente. Será fácilmente evidente para aquellos expertos en la técnica que la dextrosa o maltosa adecuadas como materiales crudos pueden obtenerse a partir de una variedad de fuentes, incluidos, por ejemplo, por hidrólisis catalizada con enzimas o ácido de polímeros de glucosa producidos naturalmente. De esta

manera, por ejemplo, puede obtenerse dextrosa mediante hidrólisis de celulosa o hemicelulosa mientras que la dextrosa o maltosa o una mezcla de ambas puede obtenerse mediante hidrólisis de almidón. Asimismo, será evidente que las preparaciones no purificadas como los hidrosilatos de almidón serán adecuadas como materiales crudos. Dichos materiales se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

El azúcar de partida, por ejemplo, la dextrosa puede ser anhidro o monohidrato sólido o en solución.

En una de las modalidades preferidas del proceso de polimerización, una fusión anhidra o sustancialmente anhidra de las sustancias de partida se prepara convenientemente para asegurar la mezcla homogénea de los componentes de reacción. La fusión puede obtenerse, por ejemplo, mediante la fusión de las sustancias de partida a temperaturas inferiores al punto de descomposición o mediante la evaporación de una solución acuosa de los sacáridos de partida, preferentemente bajo presión reducida.

La polimerización por fusión anhidra puede llevarse a cabo a una presión inferior a la presión atmosférica.

Las presiones preferidas no exceden aproximadamente 30 mm Hg, y oscilan preferentemente entre aproximadamente 10^{-5} a 100-300 mm Hg, lo cual puede obtenerse mediante el uso de una bomba de vacío, una bomba de chorro de vapor, una aspiradora o mediante otros medios utilizados comúnmente en la técnica. El vacío se requiere a fin de excluir el aire de la polimerización y para eliminar el agua de la hidratación y el agua liberada en la reacción de polimerización. Debería excluirse el aire del ambiente de la mezcla polimerizadora para minimizar la descomposición y la descoloración de las poliglucosas o polimaltosas formadas en la polimerización. También se descubrió que una corriente fina de nitrógeno es útil con la presente invención como método para excluir el

aire y retirar el agua formada de la hidratación y de la polimerización. Cuando se utiliza una purga de nitrógeno, los requisitos de vacío son reducidos pero todavía se prefieren presiones de 100-300 mm Hg o menores

La duración de la reacción y la temperatura de reacción son variables interdependientes en el funcionamiento de la presente invención.

La temperatura de reacción para la condensación por fusión preferentemente oscila desde aproximadamente 140°C hasta aproximadamente 295°C y más preferentemente oscila entre aproximadamente 140 y 280°C. La temperatura elevada es ventajosa para evaporar el agua formada durante la reacción. Cuando el proceso se lleva a cabo por lotes, la temperatura debería ser convenientemente de entre aproximadamente 130 y 180°C, de preferencia entre 140 y 160°C. El tiempo de reacción necesario para alcanzar el grado deseado de polimerización disminuye con la temperatura en aumento. A temperaturas superiores, el tiempo de reacción puede mantenerse en forma correspondiente más corto y de esta manera puede evitarse la descoloración y la caramelización tanto como sea posible. Las temperaturas utilizadas están preferentemente entre aproximadamente 150°C y 280°C, de preferencia entre 170 y 220°C y más. La temperatura precisa para la polimerización por fusión anhidra depende de varios factores, incluidos, por ejemplo, la relación inicial de glucosa, maltosa u otros azúcares con el ácido que se utiliza, y el tiempo de reacción y similares, y se encuentra dentro de la capacidad de un experto común en la técnica la determinación de la temperatura adecuada para la polimerización.

La producción de una gran proporción de polímeros de glucosa o maltosa solubles utiliza preferentemente cantidades catalíticas de ácido orgánico como se define en la presente, por ejemplo ácido carboxílico o lactona o anilol. De preferencia, ellos se encuentran presentes en los rangos indicados precedentemente.

La exposición térmica (tiempo de reacción y temperatura) utilizada en la producción de carbohidratos polímeros solubles, por ejemplo poliglucosas o polimaltosas, mediante polimerización por fusión debería ser tan baja como sea posible, dado que la descoloración, caramelización y degradación aumentan con la exposición prolongada a altas temperaturas. Sin embargo, afortunadamente, a medida que aumenta la temperatura de la polimerización, disminuye el tiempo requerido para lograr la polimerización sustancialmente completa.

El progreso de la policondensación puede monitorearse por la desaparición del material de partida. Ello puede atribuirse a la evaporación del agua formada durante la reacción.

En otro proceso, la policondensación es tal como se describe precedentemente, excepto que el azúcar no se funde sino que se condensa bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente en presencia de un ácido orgánico, como se define en la presente y opcionalmente pero de preferencia en presencia de un poliol bajo condiciones de polimerización. En esta modalidad, un azúcar anhidro o azúcar sustancialmente libre de agua, por ejemplo monohidrato, del azúcar, se mezcla con ácido y opcionalmente poliol tal como se describe precedentemente. El proceso mencionado anteriormente puede utilizarse, por ejemplo, con un azúcar líquida, por ejemplo, dextrosa líquida, bajo las condiciones de polimerización descritas en la presente.

La inclusión de un poliol alimenticiamente aceptable, tal como sorbitol en las mezclas de reacción del ácido sacáridocarboxílico antes de la policondensación rinde productos superiores. En una modalidad preferida, la dextrosa o maltosa se somete a reacción de policondensación por fusión en presencia de un ácido monocarboxílico, como se describe en la presente y un poliol.

Generalmente, no se requiere una purificación adicional para los productos de la presente invención

La neutralización de los carbohidratos polímeros, por ejemplo poliglucosas o polimaltasas, pueden ser deseables para ciertas aplicaciones, a pesar de los niveles muy bajos de catalizadores ácidos empleados. Por ejemplo, cuando los productos han de utilizarse en alimentos dietéticos que contienen leche entera, el exceso de ácido que puede estar presente en los productos no neutralizados puede cuajar la leche. En el caso de los productos solubles, las soluciones de los mismos se neutralizan directamente. Dicha neutralización puede lograrse por técnicas conocidas por un experto común en la técnica, por ejemplo mediante el agregado de bases adecuadas como, por ejemplo, carbonatos, bicarbonatos o hidróxidos de metales alcali o alcalinotérreos, por ejemplo potasio, sodio, calcio o magnesio, a las soluciones de poliglucosa o polimaltosa. Cuando se utilizan sodio y potasio juntos, puede utilizarse una mezcla fisiológicamente equilibrada. Otros materiales que pueden utilizarse para ajustar el pH de los productos solubles del proceso, tal como por ejemplo las soluciones de poliglucosa o polimaltosa, incluyen L-lisina, D-glucosamina, N-metilglucamina e hidróxido de amonio. Otros métodos para reducir la acidez de las soluciones de los carbohidratos polímeros son diálisis e intercambio de iones.

El ácido asociado con el carbohidrato polímero puede también neutralizarse pasando una solución acuosa concentrada del carbohidrato polímero a través de una o más resinas adsorbentes, una resina de intercambio de ion débilmente básica, una resina de intercambio de iones fuertemente básica de tipo II o una resina de lecho mezclado como se describe en las patentes estadounidenses 5 667 593 y 5 645 647, cuyos contenidos se incorporan a la presente a modo de referencia.

El carbohidrato polímero producido por el proceso descripto precedentemente puede someterse además a métodos de tamizado molecular conocidos por un experto común en la técnica, tal como ultrafiltración (UF), osmosis inversa (RO), exclusión de tamaño, y similares. Asimismo, el carbohidrato polímero puede someterse, o si fuese parcialmente purificado puede someterse además, a cualquier otra técnica de purificación reconocidas en el arte.

Asimismo, el carbohidrato polímero producido precedentemente puede someterse a reducción, por ejemplo hidrogenación, mediante el uso de las técnicas descriptas en las patentes estadounidenses 5 601 863 de Borden y otros, 5 620 871 de Caboche y otros y 5 424 418 de Duflot, cuyos contenidos se incorporan a la presente a modo de referencia. Los productos hidrogenados pueden también someterse a cualquiera de los métodos de purificación descriptos en la presente.

La descoloración de los carbohidratos polímeros solubles, por ejemplo poliglucosas y polimaltosas, o hidrogenados o reducidos producidos por la presente invención, es frecuentemente deseable para ciertos usos. Los carbohidratos polímeros solubles, por ejemplo poliglucosa o polimaltosa o sus productos hidrogenados, pueden descolorearse al contactar el carbohidrato polímero soluble (por ejemplo poliglucosa o polimaltosa) con carbono o carbón activados, haciendo una lechada o pasando la solución por un lecho del adsorbente sólido. Los carbohidratos polímeros solubles (por ejemplo poliglucosas y polimaltosas) pueden blanquearse con clorito de sodio, peróxido de hidrógeno o materiales similares que se utilizan para blanquear harina.

En el caso de las poliglucosas, los enlaces que predominan son principalmente 1-6, pero también se producen otros enlaces.

Las poliglucosas así como también los carbohidratos polímeros formados mediante el proceso de la presente poseen las calidades de los carbohidratos polímeros correspondientes si se preparan mediante otro método. Por ejemplo, así como la polidextrosa formada por otros métodos, la polidextrosa puede formarse de acuerdo con el presente proceso descrito precedentemente, son sustancialmente de bajas calorías o sin calorías.

Los productos del proceso descrito en la presente pueden utilizarse como rellenos dietéticos para una amplia variedad de productos alimenticios, tal como confituras, productos horneados, cremas heladas y similares. Los carbohidratos polímeros preparados de acuerdo con el presente proceso, especialmente los carbohidratos polímeros solubles, por ejemplo, poliglucosas y polimaltosas solubles, son útiles para impartir las propiedades físicas de los alimentos naturales, distintos de la dulzura, a otros alimentos dietéticos de los cuales se han eliminado y reemplazado los azúcares naturales por dulcificantes artificiales u otros dulcificantes. En el caso de los productos horneados, por ejemplo los carbohidratos polímeros afectan la reología y textura de una manera análoga al azúcar y pueden reemplazar el azúcar como un agente voluminizante.

Otros usos de los carbohidratos polímeros solubles, por ejemplo las poliglucosas, producidos de acuerdo con el proceso descrito en la presente se encuentran en las jaleas, confituras, conservantes, mermeladas, y mantecas frutales de bajas calorías, en composiciones alimenticias congeladas dietéticas, incluidas las cremas heladas, leche helada, sorbetes y hielos de agua, en productos horneados, tal como tortas, macitas, pasteles, y otros productos alimenticios que contienen trigo u otras harinas, en alcorzas, confituras y productos similares a las confituras, incluidos el chocolate, dulces y gomas de mascar, en bebidas como las bebidas no alcohólicas y extractos de raíces, en jarabes, en decoración de

alimentos, salsas y budines, en aderezos para ensaladas y como agentes voluminizantes de composiciones secas dulcificantes de bajas calorías. El uso de carbohidratos polímeros, por ejemplo poliglucosas, de la presente invención permite la eliminación del 20-100% de los componentes grasos, aceitosos o de triglicéridos grasos normales de los alimentos. El grado de eliminación de grasas, aceites o triglicéridos grasos variará naturalmente de acuerdo con el tipo de alimento, por ejemplo en un aderezo de ensalada francesa, es posible eliminar completamente el componente aceitoso incluido normalmente. En las coberturas de chocolate, mezclas de cremas heladas y alimentos de decoración batidos, puede eliminarse el 20-80% de grasas, aceites o triglicéridos mientras que aún se retienen las características requeridas del alimento, como la textura, brillo, viscosidad y sabor del producto alimenticio.

En otros tipos de productos alimenticios, al menos parte de los carbohidratos contenidos normalmente se reemplaza por los carbohidratos polímeros solubles, especialmente poliglucosas producidas de acuerdo con la presente invención. Asimismo, en algunos productos, al menos parte de los triglicéridos grasos y sustancialmente todos los carbohidratos contenidos normalmente se reemplazan por el carbohidrato polímero soluble, por ejemplo poliglucosa producida de acuerdo con el proceso de la presente invención.

Este efecto llamado de escasez de grasitud es posible sin disminuir la calidad del alimento, ya que las características requeridas del alimento, tal como la textura, brillo, viscosidad y sabor, se retienen. Además, el valor calorífico de esos alimentos es disminuido considerablemente por el hecho que los carbohidratos polímeros solubles, por ejemplo las poliglucosas, producidos de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse para reemplazar azúcares y triglicéridos grasos contenidos en los complementos naturales de los alimentos dietéticos.

111
70

Este efecto de escasez de grasa es posible en el caso de postres, como budines y cremas heladas. Por ejemplo, aproximadamente 0,2 a 1 parte en peso de la povidex trosa producida de acuerdo con la presente reemplaza cada parte en peso del triglicérido graso y carbohidrato presentes normalmente en el producto.

En el caso de aderezos, como el aderezo para ensaladas (por ejemplo, italiano, francés, queso tipo Roquefort), mayonesa, mezcla de salsas y salsa para asados, desde aproximadamente 0,3 a 3 partes en peso de carbohidrato polímero, por ejemplo povidex trosa, producido de acuerdo con el presente proceso reemplazan cada parte en peso del triglicérido graso y carbohidrato presente normalmente en el producto.

En las confituras, tal como el chocolate dulce, alimentos de decoración batidos y leches batidas, desde aproximadamente 0,3 a 1,5 partes en peso del carbohidrato polímero, por ejemplo povidex trosa, producido de acuerdo con el presente proceso reemplazan cada parte en peso del triglicérido graso y carbohidrato normalmente presente en el producto.

En alimentos leudados y horneados, como tortas, macitas y pastelitos, desde aproximadamente 0,25 a 1,5 partes en peso del carbohidrato polímero, por ejemplo povidex trosa, producido de acuerdo con la presente invención reemplaza cada parte en peso del triglicérido graso y carbohidrato presentes normalmente en el producto.

Los dulcificantes artificiales que pueden utilizarse junto con los carbohidratos polímeros, por ejemplo povidex trosa formada de acuerdo con la presente invención en estos productos alimenticios, incluyen sacarina, éster de L-aspartil-L-fenilalaninmetilo, éster de aspartil-D-valinisopropilo, aspartilaminomalonatos y aspartados de dialquilaspartilo, N-acilquinureninas, esteviosas, dihidrocalcona de glicirricineoesperidina, acesulfame K, alitama, talina, sucralosa, y similares. El término éster de aspartil-L-fenilalaninmetilo y L-aspartilfenilalaninmetilo se utilizan intercambiamente.

Como se mencionó previamente, aparte del reemplazo de azúcar en muchas recetas, existe un efecto apreciable de economicidad de harina y/o grasitud que es posible sin disminuir la calidad del alimento. Ello, por supuesto, proporciona una reducción adicional del valor calórico total del alimento.

Cuando los carbohidratos polímeros, por ejemplo poliglucosas y polimaltosas, se incorporan a los alimentos dietéticos, los productos alimenticios resultantes retienen las cualidades sabrosas y apetitosas de sus contrapartes naturales. Asimismo, el valor calórico de estos alimentos dietéticos es disminuido considerablemente por el hecho que los productos de la presente invención se han utilizado para reemplazar azúcares, almidones, y grasas contenidos en las contrapartes naturales de los alimentos dietéticos.

Los carbohidratos polímeros producidos de acuerdo con la presente invención, especialmente la polidextrosa, son útiles como rellenos en composiciones farmacéuticas.

Los carbohidratos polímeros producidos de acuerdo con la presente invención también cualidades no alimenticias y no farmacéuticas y cualidades industriales, como la polidextrosa preparada por otros procesos.

Los productos preparados de acuerdo con el presente proceso son diferentes de los polisacáridos preparados mediante otros procesos, incluidos los productos obtenidos mediante el uso de ácidos polibásicos como el catalizador.

A diferencia de los productos preparados mediante el uso de ácidos polibásicos, los productos preparados mediante la presente invención no poseen reticulación diéster asociada con los mismos.

Asimismo, a diferencia de los productos de la presente invención, los productos que utilizan ácidos polibásicos no poseen ácidos monocarboxílicos asociados con ellos. Pero resulta más importante aun el hecho que los carbohidratos polímeros producidos por el

presente proceso, especialmente los productos de polidextrosa, han reducido los sabores anormales, en comparación con la polidextrosa preparada por el proceso descrito en las patentes estadounidenses 3 766 165 y 3 876 794 que utiliza ácido cítrico, o han eliminado sustancialmente los sabores anormales asociados con los productos que utilizan ácido cítrico y otros ácidos policarboxílicos como catalizador, quedando completamente eliminados

Además, los carbohidratos polímeros, por ejemplo la polidextrosa, preparados de acuerdo con el presente proceso antes de la purificación poseen un sabor más suave que la polidextrosas u otros polímeros de azúcar preparados con el uso de ácido policarboxílico o ácido fosfórico antes de la purificación

El producto preferido producido de acuerdo con la presente invención es polidextrosa

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención.

En los siguientes ejemplos, se tomó el color de una solución acuosa de la polidextrosa preparada de acuerdo con la presente invención de la American Public Health Association (APHA) (Asociación de Salud Pública Estadounidense) Ha de observarse que es más deseable un color de cero en la escala APHA (incolore)

EJEMPLO 1

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y gluconodeltalactona (GLD) (3,0 g) en un recipiente de vidrio de 2 l y se calentó a baja presión a 188°C durante aproximadamente 20 minutos mientras se agitaba. La mezcla de reacción se enfrió hasta obtener el producto como un vidrio que fue pulverizado y utilizado

para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 175 APHA sin ningún tratamiento posterior, y la glucosa residual fue de 1,4%.

EJEMPLO 2

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido benzoico (3,0 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 182°C durante aproximadamente 20 minutos mientras se agitaba. La mezcla de reacción se enfrió hasta obtener el producto en forma de vidrio que fue pulverizado y utilizado para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 175 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 2,5%.

EJEMPLO 3

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido benzoico (0,3 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 180°C durante aproximadamente 15 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de aproximadamente 225 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 1%.

EJEMPLO 4

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido acético (3,0 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 180°C durante aproximadamente 45 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 200 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 1,5%.

EJEMPLO 5

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido acético (0,35 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 177°C durante aproximadamente 21 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 125 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 2,0%

EJEMPLO 6

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido láctico (0,6 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 150°C durante aproximadamente 15 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 100 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 3,3%

EJEMPLO 7

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (270 g), sorbitol (30 g) y ácido cítrico (0,09 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 154°C durante aproximadamente 80 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 175 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 56%

EJEMPLO 8

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido salicílico (0,6 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 160°C durante aproximadamente 50 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para

116
HS

obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 100 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 5,5%

EJEMPLO 9

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido piruvico (0,06 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 160°C durante aproximadamente 90 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 150 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 5,7%

EJEMPLO 10

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (270 g), sorbitol (30 g) y ácido litocólico (0,9 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a temperaturas que oscilaban entre 152°C y 168°C durante aproximadamente 100 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. La glucosa residual fue del 2,8%

EJEMPLO 11

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (270 g), sorbitol (30 g) y ácido chenodeoxicólico (0,09 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 159°C durante aproximadamente 90 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. La glucosa residual fue del 3,6%

EJEMPLO 12

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (270 g), sorbitol (30 g) y ácido salicílico (1,5 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 159°C durante aproximadamente 25 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 100 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue de 4,6%

EJEMPLO 13

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido D-glucurónico (0,75 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a temperaturas que oscilaban entre 152-169°C durante aproximadamente 40 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 150 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 3,9%

EJEMPLO 14

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido esteárico (0,75 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 157°C durante aproximadamente 140 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 150 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue de 3,0%

EJEMPLO 15

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido quínico (0,75 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 154°C

durante 20 minutos con agitacion La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones El color del producto final fue de 100 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue de 3,3%

EJEMPLO 16

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido sórbico (0,75 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 154°C durante aproximadamente 107 minutos con agitación La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones El color del producto final fue de 100 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue del 4,4%

EJEMPLO 17

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido Múxico (3 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 154°C durante aproximadamente 48 minutos con agitación La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones La glucosa residual fue del 1,4%

EJEMPLO 18

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (285 g), sorbitol (15 g) y ácido deoxicólico (0,09 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 157°C durante aproximadamente 30 minutos con agitación La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones El color de la glucosa residual fue 9,0%

EJEMPLO 19

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (269 g), sorbitol (30 g) y ácido linolénico (0,75 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 155°C durante aproximadamente 75 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 100 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue de 1,8%.

EJEMPLO 20

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido acetilsalicílico (3,0 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 152°C durante aproximadamente 40 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. La glucosa residual fue de 4,0%.

EJEMPLO 21

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido glicólico (3 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 156°C durante aproximadamente 35 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. La glucosa residual fue de 4,0%.

EJEMPLO 22

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido glioxílico (3 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 155°C durante aproximadamente 40 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para

obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones La glucosa residual fue de 4,9%

EJEMPLO 23

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido galacturónico (3 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 135°C durante aproximadamente 65 minutos con agitación La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones La glucosa residual fue de 4,4%

EJEMPLO 24

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (270 g), sorbitol (30 g) y ácido fórmico (0,3 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 156°C durante aproximadamente 75 minutos con agitación La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones El color del producto final fue de 75 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue de 4,6%

EJEMPLO 25

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (267 g), sorbitol (30 g) y ácido oleico comercial (3 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a aproximadamente 156°C durante aproximadamente 30 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones La glucosa residual fue de 2,3%

EJEMPLO 26

Se colocó una mezcla de monohidrato de dextrosa (297 g) y gluconodeltalactona, (3,0 g) en un recipiente de vidrio de 2 ltrs y se calentó a baja presión a 150°C durante

aproximadamente 30 minutos con agitación. La mezcla de reacción se enfrió para obtener el producto en forma de vidrio que se pulverizó y se utilizó para ensayos analíticos y de aplicaciones. El color del producto final fue de 150 APHA sin tratamiento posterior alguno, y la glucosa residual fue de 2,7%.

Las modalidades y ejemplos preferidos mencionados precedentemente se proporcionan a fin de ilustrar el alcance y el espíritu de la presente invención. Estas modalidades y ejemplos harán evidentes para un experto en la técnica otras modalidades y ejemplos. Dichas otras modalidades y ejemplos se encuentran contempladas dentro del alcance de la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención debería limitarse solamente por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1 Un proceso para preparar un carbohidrato polímero que comprende polimerizar un azúcar seleccionado del grupo que comprende un monosacárido, disacárido, oligosacárido y hidrosilato de un carbohidrato polímero a una temperatura inferior al punto de descomposición sustancial de dicho azúcar y bajo presión reducida y bajo condiciones efectivas para la polimerización en presencia de una cantidad catalítica eficaz de un ácido orgánico del mismo mientras se elimina el agua formada durante dicha polimerización, siendo dicho ácido orgánico un ácido monocarboxílico o lactona del mismo o arilol

2 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde dicho ácido orgánico se encuentra presente en un rango de 0,01 a aproximadamente 25% molar en relación con el azúcar

3 El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 en donde dicho ácido orgánico se encuentra presente en cantidades que oscilan desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% molar

4 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico es arilol

5 El proceso de acuerdo con la reivindicación 4 en donde el ácido orgánico es un fenol, fenol sustituido con alquilo o fenol sustituido con alquenilo, en donde los grupos alquilo y alquenilo cada uno en forma independiente contiene 1-6 átomos de carbono

6 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico

7 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico esteroide, ácido monocarboxílico de azúcar, ácido monocarboxílico

de arilo, ácido monocarboxílico de aralquilo, ácido monocarboxílico alifático, ácido monocarboxílico cicloalifático, o ácido monocarboxílico heterocíclico o ácido monocarboxílico de alquilo heterocíclico o una combinación de los mismos o una lactona del ácido orgánico

8 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico es ácido aldourónico o ácido aldónico

9 El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el ácido monocarboxílico esteroide posee la fórmula



en donde cada R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 son independientemente hidrógeno, hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo inferior, oxo, carboxilo o alquilo inferior sustituido con carboxilo,

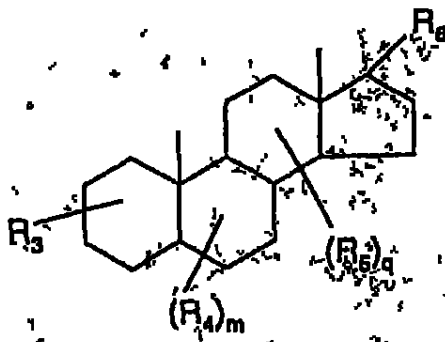
n es 0-4,

p es 0-4, y

m y q son independientemente 0-2, con la condición de que solamente uno de R_3 , R_4 , R_5 o R_6 contiene un grupo carboxilo

10 El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde R_6 es un grupo alquilo sustituido por carboxilo, y p es 1

11 El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el ácido monocarboxílico esteroide posee la fórmula



12 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico es un ácido graso monocarboxílico

13 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico posee la fórmula RCOOH en donde R es alquilo que contiene 1-24 átomos de carbono o alquenilo que contiene 2-24 átomos de carbono y 1, 2, 3 o 4 doble enlaces carbono-carbono, cicloalifático que contiene 3-18 átomos de carbono en el anillo, aro que contiene 6-18 átomos de carbono en el anillo, arilalquilo que contiene 6-18 átomos de carbono en el anillo y 1-6 átomos de carbono puentean el grupo aro y el COOH , heterocíclico, alquilo heterocíclico, heteroaromático o alquilo heteroaromático, en donde el heterocíclico contiene 3-18 átomos en el anillo y al menos un heteroátomo de anillo y como máximo 4 heteroátomos en el anillo, y el resto son átomos de anillo de carbono, el heteroaromático contiene 5-18 átomos en el anillo y al menos un 1 heteroátomo de anillo y como máximo 4 heteroátomos de anillos, y el resto son átomos de anillo de carbono en donde el heteroátomo es O o S, el alquilo heterocíclico es un grupo alquilo que contiene 1-6 átomos de carbono que puentean con un grupo heterocíclico y el COOH , y el alquilo

125
124

heteroaromático es un grupo alquilo que contiene 1-6 átomos de carbono que puentean el grupo heteroaromático y el grupo COOH.

14 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico es ácido benzoico, ácido salicílico o ácido salicílico de acetilo

15 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico es una lactona de un ácido monocarboxílico

16 El proceso de acuerdo con la reivindicación 15 en donde la lactona es gluconodeltalactona

17 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde de aproximadamente 5 a 20% en peso de un poliol alimenticiamente aceptable se agrega antes o durante dicha polimerización

18 El proceso de acuerdo con la reivindicación 17 en donde el poliol se selecciona del grupo que comprende sorbitol, glicerol, eritritol, xilitol, manitol y galactitol

19 El proceso de acuerdo con la reivindicación 18 en donde el poliol es sorbitol

20 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la polimerización se produce a una presión menor que aproximadamente 300 mm Hg

21 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el producto es polidextrosa.

22 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico es ácido glicólico, ácido piruvico o ácido láctico

23 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico o lactona del mismo

24 El proceso de acuerdo con la reivindicación 19 en donde el producto es polidextrosa

25 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el producto es polidextrosa o polimaltosa y el proceso comprende la policondensación de un azúcar seleccionado del grupo que comprende D-glucosa y maltosa a una temperatura entre aproximadamente 140°C hasta aproximadamente 295°C y a presión reducida en presencia de una cantidad catalítica efectiva de dicho ácido orgánico, mientras se elimina el agua formada durante dicha polimerización de ácido orgánico

26 El proceso de acuerdo con la reivindicación 26 en donde el proceso comprende fundir el azúcar a una temperatura de entre aproximadamente 140°C hasta aproximadamente 295°C y a presión reducida en presencia de una cantidad catalítica efectiva de un ácido orgánico mientras se elimina el agua formada durante dicha polimerización

27 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde dicho ácido orgánico se encuentra presente en aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25% molar respecto del azúcar

28 El proceso de acuerdo con la reivindicación 27 en donde dicho ácido orgánico se encuentra presente en cantidades de entre aproximadamente 0,01% molar a aproximadamente 1% molar

29 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico esteroide, ácido monocarboxílico de azúcar, ácido monocarboxílico de arilo, ácido monocarboxílico de aralquilo, ácido monocarboxílico alifático, ácido carboxílico cicloalifático, o ácido monocarboxílico heterocíclico, o ácido monocarboxílico de alquilo heterocíclico

30 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido orgánico es arilol

31 El proceso de acuerdo con la reivindicación 30 en donde el ácido orgánico es fenol, fenol sustituido por alquilo o fenol sustituido por alquénilo, en donde los grupos alquilo y alquénilo contienen 1-6 átomos de carbono

32 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico o una lactona del mismo

33 El proceso de acuerdo con la reivindicación 32 en donde el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico

34 El proceso de acuerdo con la reivindicación 32 en donde el ácido orgánico es una lactona de un ácido monocarboxílico

35 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico de azúcar

36 El proceso de acuerdo con la reivindicación 35 en donde el ácido monocarboxílico es ácido aldourónico o ácido aldónico

37 El proceso de acuerdo con la reivindicación 29 en donde el ácido monocarboxílico esteroide posee la fórmula



en donde cada R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son independientemente hidrógeno, hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo inferior, oxo, carboxilo o alquilo inferior sustituido con carboxilo,

n es 0-4,

p es 0-4, y

n y q son independientemente 0-2, con la condición de que solamente uno de R₃, R₄, R₅ o R₆ contiene un grupo carboxi

38 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido monocarboxílico es un ácido monocarboxílico graso

39 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido monocarboxílico posee la fórmula RCOOH en donde R es alquilo que contiene 1-24 átomos de carbono o alqueno que contiene 2-24 átomos de carbono y 1, 2, 3 o 4 doble enlaces carbono-carbono, cicloalifático que contiene 3-18 átomos de carbono en el anillo, aro que contiene 6-18 átomos de carbono en el anillo, arilalquilo que contiene 6-18 átomos de carbono en el anillo y 1-6 átomos de carbono puentean el grupo aro y el COOH, heterocíclico, alquilo heterocíclico, heteroaromático o alquilo heteroaromático, en donde el heterocíclico contiene 3-18 átomos en el anillo y al menos un heteroátomo en el anillo o como máximo 4 heteroátomos en el anillo, y el resto son átomos de carbono de anillo, el heteroaromático contiene 5-18 átomos de anillo y al menos 1 heteroátomo y como máximo 4 heteroátomos de anillo, y el resto son átomos de carbono de anillo en donde el heteroátomo es O, S o N, el alquilo heterocíclico es un grupo alquilo que contiene 1-6 átomos de carbono que puentean el grupo heteroaromático y el grupo COOH

40 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido orgánico es ácido benzoico, ácido salicílico o ácido salicílico de acetilo

41 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde un poliol se encuentra adicionalmente presente

42 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido orgánico es una lactona de un ácido monocarboxílico de azúcar

43 El proceso de acuerdo con la reivindicación 42 en donde la lactona es gluconodeltalactona

44 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde de aproximadamente 5 a 20% en peso de un poliol alimenticiamente aceptable se agrega antes o durante dicha polimerización

45 El proceso de acuerdo con la reivindicación 44, en donde el poliol se selecciona del grupo que comprende sorbitol, glicerol, eritritol, xilitol, manitol y galactitol

46 El proceso de acuerdo con la reivindicación 45 en donde el poliol es sorbitol

47 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde la polimerización se produce a una presión inferior a aproximadamente 300 mm Hg

48 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido orgánico es un ácido α -cetomonocarboxílico o un ácido monocarboxílico α -hidroxi

49 El proceso de acuerdo con la reivindicación 48 en donde el ácido monocarboxílico es ácido glicólico, ácido pirúvico, o ácido láctico

50 El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 en donde el carbohidrato polímero se somete a purificación

51 El proceso de acuerdo con la reivindicación 50 en donde la purificación comprende neutralizar el ácido asociado con la misma.

52 El proceso de acuerdo con la reivindicación 51 en donde la neutralización comprende contactar el carbohidrato polímero con la base

53 El proceso de acuerdo con la reivindicación 51 en donde la neutralización comprende dializar el carbohidrato polímero

54 El proceso de acuerdo con la reivindicación 51 en donde la neutralización comprende preparar una solución concentrada del carbohidrato polímero y pasar dicha solución concentrada a través de una resina adsorbente

55 El proceso de acuerdo con la reivindicación 54 en donde la resina adsorbente es una resina de intercambio de iones

56 El proceso de acuerdo con la reivindicación 50 en donde el carbohidrato polímero se contacta con tamices moleculares

57 El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 en donde el carbohidrato polímero es hidrogenado

58 El proceso de acuerdo con la reivindicación 57 en donde el carbohidrato polímero se somete a purificación e hidrogenación

59 El proceso de acuerdo con la reivindicación 58 en donde la purificación comprende neutralizar el ácido asociado con el carbohidrato polímero

60 El proceso de acuerdo con la reivindicación 59 en donde la neutralización comprende pasar el carbohidrato polímero o el carbohidrato polímero hidrogenado a través de una resina de intercambio de iones

61 El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25 a 49 en donde el producto se somete a purificación

62 El proceso de acuerdo con la reivindicación 61 en donde la purificación comprende neutralizar el ácido asociado con el producto

63 El proceso de acuerdo con la reivindicación 62 en donde la neutralización comprende contactar el producto con la base

64 El proceso de acuerdo con la reivindicación 62 en donde la neutralización comprende dializar el producto

65 El proceso de acuerdo con la reivindicación 62 en donde la neutralización comprende preparar una solución concentrada del producto y pasar dicha solución concentrada a través de una resina adsorbente

66 El proceso de acuerdo con la reivindicación 65 en donde la resina adsorbente es una resina de intercambio de iones

67 El proceso de acuerdo con la reivindicación 61 en donde el producto se contacta con tamices moleculares

68 El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25 a 49 en donde el producto es hidrogenado

69 El proceso de acuerdo con la reivindicación 68 en donde el producto se somete a purificación e hidrogenación

70 El proceso de acuerdo con la reivindicación 69 en donde la purificación comprende neutralizar el ácido asociado con el producto o con el producto hidrogenado

71 El proceso de acuerdo con la reivindicación 70 en donde la neutralización comprende preparar una solución concentrada del producto o del producto hidrogenado y pasar la solución concentrada a través de una resina de intercambio de iones

72 El producto de cualquiera de las reivindicaciones 1-24

73 El producto de cualquiera de las reivindicaciones 25-49

74 El producto de cualquiera de las reivindicaciones 50-71

75 Un carbohidrato polímero asociado con un ácido monocarboxílico o lactona del mismo

76 El carbohidrato polímero de la reivindicación 75, el cual se asocia adicionalmente con un poliol

77 El carbohidrato polímero de acuerdo con la reivindicación 76 en donde el poliol es sorbitol

78 Un producto sustancialmente purificado de cualquiera de las reivindicaciones 75-77

79 El carbohidrato polímero de acuerdo con las reivindicaciones 75 o 76, el cual es purificado mediante el contacto de dicho polímero con una base en una cantidad suficiente a fin de neutralizar sustancialmente el ácido asociado con el mismo

80 El carbohidrato polímero de acuerdo con las reivindicaciones 75 o 76, el cual se pasa a través de una resina adsorbente

81 El carbohidrato polímero de acuerdo con la reivindicación 80 en donde la resina adsorbente es una resina de intercambio de iones

82 El carbohidrato polímero de acuerdo con las reivindicaciones 75 o 76, el cual se contacta con un tamiz molecular

83 El carbohidrato polímero de acuerdo con la reivindicación 82, el cual se somete a purificación

84 El carbohidrato polímero de acuerdo con la reivindicación 83 en donde la purificación comprende neutralizar el ácido asociado con el mismo

85 El carbohidrato polímero de acuerdo con la reivindicación 84 en donde la neutralización comprende preparar una solución concentrada del carbohidrato polímero y pasar la solución concentrada a través de una resina de intercambio de iones

86 El carbohidrato polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 75-85, el cual es hidrogenado

87 El carbohidrato polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 75-86 en donde el carbohidrato polímero es polidextrosa o polidextrosa hidrogenada.

88 Un proceso para administrar un ácido orgánico comestible a un animal que comprende

(a) polimerizar un azúcar seleccionado del grupo que comprende un monosacárido, disacárido, oligosacárido e hidrosilato de un carbohidrato polímero a una temperatura inferior al punto de descomposición sustancial de dicha azúcar y bajo presión reducida y bajo condiciones efectivas de polimerización en presencia de una cantidad catalítica efectiva de un ácido orgánico comestible del mismo mientras se elimina el agua formada durante dicha polimerización, siendo dicho ácido orgánico no volátil, en donde dicho ácido orgánico es un ácido monocarboxílico o lactona del mismo o anillo,

(b) agregar el producto de (a) a productos alimenticios o alimento, y

(c) administrar el producto alimenticio o alimento de (b) a dicho animal

89 El proceso de acuerdo con la reivindicación 88 en donde el animal es un ser humano

90 Un proceso para preparar un alimento que comprende

(a) polimerizar un azúcar seleccionado del grupo que comprende un monosacárido, disacárido, oligosacárido, e hidrosilato de un carbohidrato polímero a una temperatura inferior al punto de descomposición sustancial de dicho azúcar y bajo presión reducida y bajo condiciones efectivas de polimerización en presencia de una cantidad catalítica efectiva de un ácido orgánico comestible del mismo mientras se elimina el agua formada durante dicha polimerización, siendo dicho ácido orgánico no volátil, en donde dicho ácido orgánico es un ácido monocarboxílico o lactona del mismo o anillo

(b) agregar el producto de (a) al producto alimenticio o alimento

91 Un producto alimenticio o alimento que contiene un carbohidrato polímero polimerizado preparado mediante el proceso que comprende

(a) polymerizar un azúcar seleccionado del grupo que comprende un monosacárido, disacárido, oligosacárido e hidrosilato de un carbohidrato polímero a una temperatura inferior al punto de descomposición sustancial de dicho azúcar y bajo presión reducida y bajo condiciones efectivas de polimerización en presencia de una cantidad catalítica efectiva de un ácido orgánico comestible del mismo mientras se elimina el agua formada durante dicha polimerización, siendo dicho ácido orgánico no volátil, en donde dicho ácido orgánico es un ácido monocarboxílico o lactona del mismo o anillo

(b) agregar el producto de (a) al producto alimenticio o alimento

92 El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el ácido monocarboxílico es cetoácido o ácido hidroxil de la fórmula

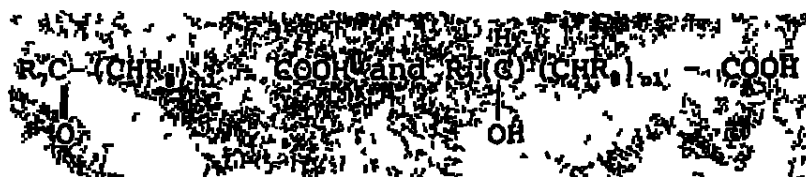


R_7 y R_8 son independientemente alquilo inferior, arilo o arilalquilo inferior y n_1 es 0

o 1

93 El proceso de acuerdo con la reivindicación 92 en donde n_1 es 0

94 El proceso de acuerdo con la reivindicación 25 en donde el ácido monocarboxílico es un cetoácido o hidroxácido de la fórmula



en donde

R_7 y R_8 son independientemente alquilo inferior, arilo o arilalquilo inferior y n_1 es 0

o 1

95 El proceso de acuerdo con la reivindicación 94 en donde n_1 es 0

Buenos Aires, abril de 2002, p p de DANISCO CULTOR AMERICA, INC

Daniel de las Carreras

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un carbohidrato polímero que comprende polymerizar un azúcar a una temperatura inferior al punto de descomposición sustancial del mismo y bajo presión reducida en presencia de una cantidad catalítica efectiva de un ácido orgánico seleccionado del grupo que comprende un ácido monocarboxílico, una lactona de un ácido monocarboxílico y ariol, mientras se elimina el agua formada durante dicha polimerización, en donde dicho ácido orgánico es no volátil y posee solamente una funcionalidad ácida y no posee grupos amino

Asimismo, se refiere al producto obtenido mediante dicho proceso

136
137

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03092016 00000000 Folios: 136
Fecha (AMB): 2003-10-24 17:01:45
Trámite 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 03 - 72,785
FECHA OCTUBRE 7 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

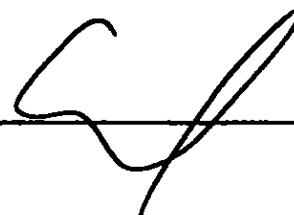
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº PAGO	FECHA PAGO	Vr PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	15534377	07/10/2003	37 381 000 00

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	7 TRAMITES DE SOL DE DISEÑOS INDUS	400 000 00
		TOTAL	\$ 400 000 00

SON CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE



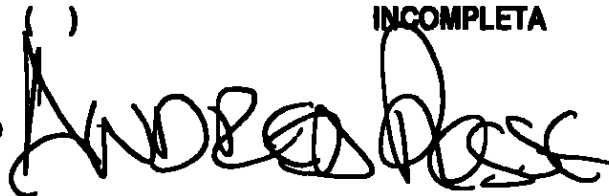
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE Nº

1
C/lo 13980-841-001-9

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION 	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable



Fecha



2020
Bogotá, D C ,

Doctor:
EMILIO FERRERO
Apoderado
DANISCO USA, INC

Oficio N° 10658

ASUNTO	Radicación N°	03-95016
	Solicitud internacional	PCT/US2002/10677
	Fecha inicio fase nacional	10/11/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ Los dibujos adjuntos no son legibles o copiables para trámites posteriores de publicación y título.
- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 28-k) Decisión 486)
- ☐ La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsecuentes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredite la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica N° 10 de 2001


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

05 DIC 2003

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, _____