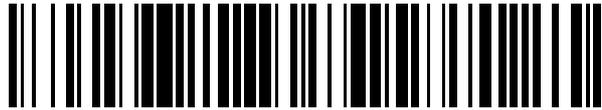


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 355 360**

21 Número de solicitud: 200901574

51 Int. Cl.:

**A23B 4/10** (2006.01)

**A23B 4/08** (2006.01)

**A23P 1/08** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **10.07.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2011**

Fecha de la concesión: **20.01.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.02.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.02.2012**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE  
COMPOSTELA  
EDIFICIO CACTUS-CAMPUS SUR  
15782 SANTIAGO DE COMPOSTELA, A CORUÑA,  
ES**

72 Inventor/es:

**DÍAZ RUBIO, OLGA;  
COBOS GARCÍA, ÁNGEL;  
VIEITES BAPTISTA DE SOUSA, JUAN MANUEL y  
CARIDE CASTRO, AMADO**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

54 Título: **RECUBRIMIENTO COMESTIBLE DE CONCENTRADOS DE PROTEÍNA DE LACTOSUERO  
PARA PRODUCTOS PESQUEROS Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN.**

57 Resumen:

Recubrimiento comestible obtenido con concentrados de proteína de lactosuero para proteger productos de la pesca y de la acuicultura durante su almacenamiento en congelación, procedimiento de obtención y su utilización.

El recubrimiento es un líquido comestible soluble en agua compuesto por una mezcla acuosa de concentrado de proteínas de suero, opcionalmente con sorbitol y/o glicerol. El procedimiento de obtención del recubrimiento comprende una etapa de mezcla de los componentes, seguida de una etapa de calentamiento y otra de enfriamiento. La utilización o aplicación del recubrimiento consiste en recubrir por inmersión de los productos de la pesca y la acuicultura, todavía en estado fresco o bien ya congelados, en el recubrimiento líquido, conservándolos en congelación seguidamente. El recubrimiento comestible actúa como una protección, particularmente frente a la oxidación lipídica, que prolonga la conservación de los productos de la pesca y la acuicultura almacenados en congelación.

ES 2 355 360 B1

## DESCRIPCIÓN

Recubrimiento comestible de concentrados de proteína de lactosuero para productos pesqueros y procedimiento de obtención.

5

**Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un recubrimiento para proteger productos de la pesca y de la acuicultura durante el almacenamiento en congelación, a un procedimiento para su preparación y utilización, y tiene su aplicación dentro de la industria dedicada al tratamiento de alimentos, útil de manera preferente dentro de la industria dedicada a la conservación de productos de la pesca y de la acuicultura aplicables como alimentos.

10

**Estado de la técnica**

La congelación del pescado y el marisco es un método muy usual de conservarlos durante períodos prolongados de tiempo sin que apenas se modifiquen sus características ni se produzca crecimiento microbiano. Las alteraciones durante el almacenamiento en congelación muy prolongado se pueden deber a la pérdida de agua y la autooxidación lipídica, generalmente intensa debido a la riqueza en ácidos grasos poliinsaturados que caracteriza a su grasa. Un envasado adecuado permite evitar estas alteraciones. En la actualidad, la protección frente a las alteraciones durante el almacenamiento en congelación se realiza envolviendo el producto en películas plásticas o recubriendo el producto con una capa de hielo (glaseado), las cuales sólo evitan parcialmente las modificaciones durante la conservación; son más efectivas las envueltas plásticas en la prolongación de la vida útil pero son también más caras que el glaseado y generan residuos.

15

20

Los envases comestibles están constituidos por polímeros naturales de distinta naturaleza (proteínas vegetales y animales, polisacáridos, lípidos). Son biodegradables, no tóxicos para el consumo humano y seguros para el medioambiente. Aunque son más caros que los envases plásticos tradicionales, hay que tener en cuenta que al valor de estos últimos hay que añadir los gastos en gestión y eliminación de residuos, los cuales no existen en los envases comestibles. Las películas y recubrimientos comestibles protectores se emplean en la industria alimentaria participando en la conservación de diversos alimentos, ya que sirven de barrera a la migración de humedad, gases, aromas y lípidos, incrementan la resistencia mecánica de los alimentos, además de poder ser vehículo de aromas, antioxidantes o conservantes.

25

30

La aplicación de cubiertas comestibles a los productos de la pesca y la acuicultura que van a ser conservados por congelación puede tener diversas consecuencias favorables, como por ejemplo disminuir el grado de enranciamiento lipídico durante el almacenamiento.

35

Entre los distintos compuestos con los que se han obtenido experimentalmente películas comestibles son interesantes las proteínas del suero lácteo; estas proteínas se comercializan para diversos usos alimentarios en forma de concentrados o de aislados proteicos, utilizándose más comúnmente los aislados en la investigación para la formación de dichas películas aunque son mucho más caros que los concentrados. Las proteínas de suero se obtienen en su mayoría del suero de quesería, subproducto altamente contaminante de la elaboración de quesos. Además de su capacidad para formar cubiertas comestibles, las proteínas del lactosuero poseen propiedades antioxidantes.

40

Una patente de invención conocida por los inventores se refiere a la obtención por desecación de películas comestibles de proteínas de lactosuero. La Patente de Invención US5.543.164 describe películas y envueltas comestibles basadas en proteínas e insolubles en agua y los métodos para obtenerlas. En su obtención emplea aislados de proteínas de lactosuero sustancialmente libres de azúcares a los cuales, después de su disolución y calentamiento, se les añade un plastificante. En la aplicación incluye un paso de secado de la película sobre el alimento a temperatura ambiente o por aire caliente. Los productos comestibles sobre los que se propone la aplicación de estas cubiertas protectoras son productos agrícolas (frutas, verduras) y alimentos horneados.

45

50

La aplicación de estos recubrimientos presenta la desventaja de incluir una etapa de desecación para su obtención como envuelta sólida; esta etapa de desecación, consistente en la aplicación de aire caliente o bien a temperatura ambiente siempre cuando el recubrimiento ya está en contacto con el alimento, presenta riesgo de crecimiento microbiano durante el proceso y puede conducir a la modificación superficial del alimento, deshidratándolo e incluso produciendo su cocinado. Los productos de la pesca y de la acuicultura conservados en congelación son alimentos que deben de tratarse en condiciones más suaves que otro tipo de productos, dado que se pretende que al descongelar tengan un aspecto, textura y características similares al producto fresco de partida, por lo que esta tecnología no se podría aplicar en este caso.

55

60

Otro documento se refiere al uso de proteínas de suero, junto con otros componentes, para recubrir alimentos con la finalidad de modificarlos sensorialmente. La solicitud de patente WO 03/092408 A1 describe un fijador o adhesivo para fijar decoraciones o con propósitos saborizantes en alimentos, y está compuesto, además de por proteínas de suero, por otros ingredientes combinados (almidón hidrolizado, espesantes, y también glicerol o sorbitol).

65

Varios de los documentos conocidos por los inventores se refieren a envueltas que denominan recubrimientos comestibles y que presentan una composición compleja aplicables a piezas de pescado congelado y otros alimentos,

en algunos casos con aspecto y textura de empanado o rebozado. Su finalidad principal es proteger al producto de pérdidas de agua durante el cocinado, pero no protegerlo de alteraciones durante su conservación en congelación.

5 Así, la patente US 4,199,603 describe un procedimiento para preparar una envuelta comestible para porciones de alimento congeladas compuesto de un aceite comestible, almidón de maíz y pan rallado tostado. Su finalidad es dar lugar a un producto sin fritura previa a la conservación y con apariencia similar o superior a un rebozado o empanado convencional.

10 La solicitud de patente JP2006087395-A propone un film comestible para productos cárnicos procesados (hamburguesas, albóndigas, salchichas, jamones, etc.) que contiene un gel obtenido mediante la reacción de un polisacárido polimérico con iones metálicos, azúcar reducción, proteína de lactosuero, hidrolizado de proteína de lactosuero y aminoácidos. Su utilidad es mantener el jugo de la carne, la grasa y el agua en los productos, incluyendo la aplicación de la película protectora a la superficie de productos cárnicos procesados que se cuecen a temperaturas de 180°C o inferiores.

15 La Patente de Invención japonesa con número de publicación 09173022 describe una envuelta para pescado constituida por un mezcla compuesta por una proteína coagulable por calor, como las proteínas de lactosuero, un polisacárido (goma xantana), un agente cálcico, una fibra comestible, almidón, aceite y grasa vegetal y/o animal y agua, que tiene como finalidad reducir las pérdidas durante el cocinado.

20 Diversos artículos de investigación se refieren a investigaciones relacionadas con el objeto de la invención y con su finalidad.

25 El artículo de investigación publicado por Stuchell y Krochta ((J. Food Sci., 60: 28-31 (1995)) describe cubiertas comestibles para salmón congelado constituidas por una solución de aislado de proteínas del 10% de concentración combinados o no con monoglicéridos acetilados, y sin adición de glicerol ni sorbitol, calentada a 90°C durante 20 minutos. La cubierta se aplica en spray sobre el pescado y sólo después de congelar; los autores no indican el motivo de la elección de esta forma y momento de aplicación ni prueban otras posibilidades. En el citado artículo el salmón se mantiene conservado en congelación hasta un máximo de 77 días a -23°C y se determina el índice de peróxidos para estudiar la oxidación lipídica, el cual determina compuestos primarios que ser forman en las etapas iniciales de la oxidación y después se transforman en otros compuestos químicos secundarios.

30 Otros artículos de revisión (Gennadios *et al.* Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 30:337-350 (1997), y Khwaldia *et al.* Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 44:239-251 (2004)) mencionan al anterior como la única publicación referida a la aplicación de proteínas de lactosuero para la conservación de pescado congelado.

35 El artículo de investigación publicado por Fan *et al.* ((Food Chem., 115:66-70 (2009)) describe una cubierta comestible de quitosano para proteger pescado durante su almacenamiento en congelación. Esta cubierta actúa como antioxidante, antimicrobiano y barrera frente al oxígeno. En este trabajo, la temperatura de almacenamiento corresponde a una temperatura de superenfriamiento (-3°C), cercana al punto de congelación, que alarga la vida útil del producto respecto al fresco hasta 1 mes, pero esta temperatura de conservación no impide el crecimiento microbiano. No es por lo tanto un almacenamiento en congelación en el que la mayoría del agua del producto se encuentra en forma de hielo, cuya duración es mucho más prolongada y en el que las causas de alteración principales son distintas.

40 La invención se enfrenta con el problema de conseguir una envuelta comestible para proteger a los productos de la pesca y la acuicultura durante su almacenamiento en congelación, protegiéndolos de las alteraciones durante este período y manteniendo sus propiedades organolépticas tras la descongelación y el cocinado sin modificarlas.

45 La presente invención proporciona un recubrimiento líquido, soluble en agua y sin desecar que comprende una solución de concentrado de proteínas del lactosuero, con o sin la adición de agentes crioprotectores, que disminuye las modificaciones negativas que se producen durante la conservación en congelación de los productos de la pesca y acuicultura, principalmente la autooxidación lipídica. Las modificaciones debidas a la oxidación lipídica son menores empleando la envuelta líquida que cuando se utilizan envueltas plásticas o glaseado.

50 El recubrimiento, en el producto conservado en almacenamiento, es poco perceptible, dando un aspecto glaseado a la superficie. Además presenta la ventaja de que no es necesario eliminarlo, ya que tras la descongelación no se aprecia visualmente restos de su presencia.

55 La composición del recubrimiento de la invención es más sencilla y más barata a nivel industrial que la mayoría de los descritos. El empleo de aislado de proteínas, descrito en el estado de la técnica, encarece la aplicación industrial de esta tecnología. En la presente invención, la fuente de las proteínas de lactosuero es un concentrado de proteínas, mucho más barato que los aislados de proteínas. Por otro lado se emplean opcionalmente dos tipos de compuestos, glicerol y sorbitol, que en este caso disminuyen la incidencia de la alteración durante el almacenamiento en congelación, los cuales no se mencionan en el estado de la técnica como parte de los componentes utilizados en recubrimientos líquidos para proteger productos pesqueros y de la acuicultura conservados en congelación.

En el procedimiento de obtención, la etapa de calentamiento de la disolución proteica se lleva a cabo en un rango más suave que en otros métodos y se realiza cuando todavía no está en contacto con los alimentos, por lo que se evita su deterioro en esta etapa. El calentamiento es inferior a 85°C y 30 minutos de duración. Temperaturas superiores provocan la gelificación y solidificación de la disolución proteica debido a que se intensifican las interacciones proteína-proteína y la agregación por formación de puentes disulfuro. Por lo tanto las condiciones descritas como adecuadas en documentos anteriores impedirían la obtención del recubrimiento líquido, más eficaz, que proporciona la presente invención.

La invención también proporciona un método de obtención que evita etapas de desecación, lo que hace que sea una técnica suave y más apropiada para productos de la pesca y acuicultura. También implica que no hay riesgo de crecimiento microbiano ni de modificación superficial de estos alimentos, debido a que se evita la aplicación de aire caliente o a temperatura ambiente directamente sobre el recubrimiento cuando está en contacto con el alimento.

El método de aplicación del recubrimiento es muy sencillo, ya que es similar al que se emplea en cubiertas utilizadas en la elaboración de productos derivados del pescado, por ejemplo precocinados rebozados. Por ello presenta más ventajas que otro tipo de aplicación, como en spray, en el que la adaptación al uso industrial presenta una mayor dificultad.

El recubrimiento de la presente invención puede ser aplicado tanto sobre el pescado antes de congelar (fresco) como después de congelarlo, proporcionando en ambos casos una buena protección frente a la oxidación de los lípidos, tanto al inicio de este deterioro como en etapas más avanzadas. Esto supone una ventaja frente al estado de la técnica, ya que permite emplearlo en cualquier momento y adaptarlo así a la conveniencia de la industria, y también ralentiza el proceso de deterioro por oxidación, manteniéndolo más tiempo en etapas iniciales del mismo.

La Tabla 1 recoge los resultados obtenidos en la determinación del grado de oxidación lipídica mediante el índice de peróxidos y el índice de TBA (referidos a kg de carne y kg de grasa) de piezas de salmón sin cobertura proteica (controles sin ninguna cobertura, con película plástica y glaseado) y con cubiertas de proteínas de suero sin adición y con adición de glicerol o sorbitol, aplicadas en el producto fresco o tras 48 horas de congelación.

### Descripción detallada de la invención

La invención se dirige hacia un recubrimiento para proteger productos de la pesca y productos de la acuicultura durante su almacenamiento en congelación caracterizado por estar constituido por un líquido comestible soluble en agua compuesto por una mezcla acuosa, con una concentración de entre 3 a 10% de proteína en peso obtenida a partir de concentrado de proteínas de lactosuero en polvo.

El término “recubrimiento” se refiere a una capa de solución acuosa soluble en agua, sin consistencia sólida, para protegerlo durante su conservación en congelación.

El término “productos de la pesca”, tal como se utiliza en esta descripción, se refiere a cualquier producto comestible, obtenido mediante la actividad pesquera tanto marítima como en aguas continentales. Dichos productos de la pesca pueden ser peces, moluscos o crustáceos.

El término “productos de la acuicultura” se refiere a cualquier producto comestible obtenido mediante la actividad de la acuicultura, tanto de agua dulce como de agua salada, incluyendo peces, moluscos y crustáceos.

Los productos de la pesca y de la acuicultura a los que se le puede aplicar el recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden estar enteros o troceados, en cualquier distribución de forma y tamaño.

Asimismo el término “concentrado de proteínas de lactosuero en polvo” se refiere a cualquier producto obtenido a partir de lactosuero procedente del desuerado durante la elaboración de queso principalmente, sometido a una serie de tratamientos con el fin de conseguir un contenido proteico igual o superior al 70% en el producto final una vez deshidratado.

En esta invención, el concentrado de proteínas de lactosuero en polvo útil para formar el recubrimiento comprende entre un 70 y 82% de contenido en proteínas, entre un 3 y un 8% de contenido en grasas y un contenido en lactosa de entre 5 y 10%, referido a sustancia seca.

En una realización particular, el recubrimiento comestible comprende una disolución acuosa del concentrado de proteínas de suero con una concentración de entre 3 a 10% de proteína en peso. En una realización más particular, preferiblemente entre 6 y 8% de proteína en peso.

En otra realización particular, dicho recubrimiento comprende además un compuesto crioprotector, seleccionado entre sorbitol, glicerol o una mezcla de ambos. El compuesto crioprotector se encuentra en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un recubrimiento para productos de la pesca y de la acuicultura que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una mezcla acuosa de concentrado de proteínas de lactosuero en una proporción de entre 3 a 10% en peso,
- b) calentar la mezcla entre 70-85°C, durante 30 minutos como máximo,
- c) enfriar entre 0 y 5°C.

En una realización particular, la mezcla acuosa de concentrado de proteínas de lactosuero se prepara preferiblemente entre 6 a 8% en peso.

En otra realización particular, adicionalmente en la etapa a) se añade un compuesto crioprotector. Dicho compuesto crioprotector se selecciona entre sorbitol, glicerol o una mezcla de ambos. En una realización más particular, el compuesto crioprotector se añade en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución de recubrimiento.

La solución de recubrimiento se aplica sobre el producto de la pesca o de la acuicultura bien en estado fresco y previamente a su congelación, o bien sobre el producto ya congelado. La aplicación se realiza preferentemente mediante inmersión, siendo el tiempo de inmersión variable en función del estado fresco o congelado del producto. Cuando se aplica en el producto en estado fresco el tiempo de inmersión está comprendido entre 45 segundos y 5 minutos, preferiblemente entre 1 y 2 minutos. Cuando la aplicación se realiza con el producto ya congelado, el tiempo de inmersión está comprendido entre 10 segundos y 2 minutos, preferiblemente entre 45 y 75 segundos. El tiempo de inmersión del producto ya congelado se acorta para evitar la descongelación de su superficie.

Tras la fase de inmersión los productos se someten a congelación sin ningún otro paso adicional sobre el recubrimiento.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben ser considerados en sentido limitativo de la misma.

El concentrado de proteínas de lactosuero con una concentración proteica del 80% procedía de Armor Proteines, Saint-Brice en Coglés, Francia (producto "Protarmor 800") mientras que los compuestos crioprotectores glicerol y sorbitol, y los reactivos empleados en los análisis procedían de Panreac (Barcelona, España). El pescado elegido fue salmón, un pescado con alto contenido graso que permite apreciar con mayor claridad la intensidad de la oxidación de los lípidos.

#### Ejemplo 1

*Efecto del recubrimiento basado en proteínas de lactosuero en la oxidación lipídica del pescado tras su almacenamiento en congelación*

Se prepararon soluciones al 8% (p/p) de concentrado de proteínas de suero, disolviendo el peso correspondiente en agua mediante agitación durante 1 hora. Después se procedió al calentamiento de dichas soluciones a 80°C durante 20 minutos, tras lo cual se enfriaron rápidamente en agua con hielo y se procedió a aplicarlas sobre el pescado. Las piezas de pescado, de forma rectangular y unos 100 g de peso, se sumergieron en las soluciones durante 1 minuto y se introdujeron en bolsas plásticas de congelación. Tras ello se congelaron a -20°C y se mantuvieron a esa temperatura durante 4 meses.

Asimismo se introdujeron en bolsas trozos de pescado similares sin recubrimiento alguno, trozos de pescado envueltos en película plástica adherida a su superficie y trozos de pescado sometidos a glaseado (piezas de pescado congeladas durante 48 horas sin cobertura y sumergidas en agua durante 30 segundos) e introducidas en bolsas plásticas y se congelaron y conservaron en iguales condiciones; estas muestras actuaron como controles.

Tras el período de almacenamiento se descongelaron los trozos de pescado en refrigeración durante 12 horas y se picaron para poder obtener muestras homogéneas para los análisis. El contenido de grasa de las muestras se determinó mediante el método de Bligh and Dyer, modificado por Hanson y Olley (Biochem. J., 89:101P-102P (1963)). La determinación del grado de oxidación lipídica se realizó mediante dos índices: el índice de peróxidos, según la técnica descrita por Eymard y Genot (Eur. J. Lipid Sci. Technol., 105:497-501 (2003)), y el índice del ácido tiobarbitúrico (TBA, "thiobarbituric acid"), de acuerdo con la técnica descrita por Eymard *et al.* (J. Sci. Food Agric., 85:1750-1756 (2005)). La determinación de estos índices permite valorar la concentración de compuestos iniciales o primarios de la oxidación (índice de peróxidos) y la concentración de compuestos que se producen en etapas más tardías (productos secundarios) de la oxidación (índice de TBA) por la descomposición de los productos primarios, de manera que con ambos se obtiene una indicación de la fase en la que se encuentra la oxidación de los lípidos. Los resultados se expresaron por kg de pescado y por kg de grasa (esta última forma de expresar los resultados permite eliminar el factor de variación de ambos índices debido a las diferencias de contenido graso de las piezas de pescado). Los experimentos se realizaron por triplicado y las determinaciones analíticas por duplicado.

Los resultados se presentan en la Tabla 1. Como puede observarse, el salmón recubierto con la disolución de proteínas de suero muestra menores valores en ambos índices que el pescado sin envuelta (control 1), y por lo tanto la presencia de grasa menos oxidada. Por otro lado, el pescado con el recubrimiento presenta un mayor valor del índice de peróxidos y un menor valor de índice de TBA que los controles con película plástica y glaseado (controles 2 y 3 respectivamente), lo que indica que la oxidación se encuentra menos avanzada en la muestra con el recubrimiento que en los controles con protecciones convencionales.

### Ejemplo 2

*Efecto del momento de aplicación del recubrimiento basado en proteínas de lactosuero en la oxidación lipídica del pescado tras su almacenamiento en congelación*

Se prepararon soluciones al 8% (p/p) de concentrado de proteínas de suero, disolviendo el peso correspondiente en agua mediante agitación durante 30 minutos. En algunas soluciones, a continuación se añadieron los compuestos crioprotectores glicerol o sorbitol en proporciones en la solución del 8 y 4% (p/p), manteniendo la mezcla en agitación durante otros 30 minutos. Después se procedió al calentamiento de dichas soluciones a 80°C durante 20 minutos, tras lo cual se enfriaron rápidamente en agua con hielo y se procedió a aplicarlas sobre el pescado. Parte de las piezas de pescado, de forma rectangular y unos 100 g de peso, se sumergieron en estado fresco en las soluciones durante 1 minuto y se introdujeron en bolsas plásticas de congelación. Otra parte de ellas, las cuales se habían congelado previamente durante 48 horas, se sumergieron en las soluciones durante sólo 30 segundos para evitar la descongelación superficial. Tras ello todas las porciones de pescado se introdujeron en un congelador a -20°C y se mantuvieron en almacenamiento a esa temperatura durante 4 meses.

Asimismo se introdujeron en bolsas trozos de pescado similares sin recubrimiento alguno, trozos de pescado envueltos en película plástica adherida a su superficie y trozos de pescado sometidos a glaseado (piezas de pescado congeladas durante 48 horas sin cobertura y sumergidas en agua durante 30 segundos) e introducidas en bolsas plásticas y se congelaron y conservaron en iguales condiciones; estas muestras actuaron como controles.

Los análisis de contenido de grasa y del grado de oxidación lipídica se efectuaron tal y como se describe en el ejemplo 1.

Los resultados se presentan en la Tabla 1. En dicha tabla se observa que la presencia del recubrimiento protege frente a la oxidación durante el almacenamiento en congelación, encontrándose ésta en etapas menos avanzadas que los controles, independientemente de que dicho recubrimiento se aplicara sobre el pescado todavía fresco o tras su congelación; no obstante, en éste último caso la protección fue algo más eficaz, con valores inferiores en ambos índices. Esto es, el recubrimiento es útil previniendo la oxidación tanto aplicándolo sobre el pescado en fresco como sobre el pescado recién congelado.

### Ejemplo 3

*Efecto de la adición de crioprotectores al recubrimiento basado en proteínas de lactosuero en la oxidación lipídica del pescado tras su almacenamiento en congelación*

Se prepararon soluciones al 8% (p/p) de concentrado de proteínas de suero, disolviendo el peso correspondiente en agua mediante agitación durante 30 minutos. A continuación se añadieron los compuestos crioprotectores glicerol o sorbitol en proporciones en la solución del 8 y 4% (p/p), manteniendo la mezcla en agitación durante otros 30 minutos. Después se procedió al calentamiento de dichas soluciones a 80°C durante 20 minutos, tras lo cual se enfriaron rápidamente en agua con hielo y se procedió a aplicarlas sobre el pescado. Parte de las piezas de pescado, de forma rectangular y unos 100 g de peso, se sumergieron en estado fresco en las soluciones durante 1 minuto y se introdujeron en bolsas plásticas de congelación. Otra parte de ellas, las cuales se habían congelado previamente durante 48 horas, se sumergieron en las soluciones durante sólo 30 segundos para evitar la descongelación superficial. Tras ello todas las porciones de pescado se introdujeron en un congelador a -20°C y se mantuvieron en almacenamiento a esa temperatura durante 4 meses.

Asimismo se introdujeron en bolsas trozos de pescado similares sin recubrimiento alguno, trozos de pescado envueltos en película plástica adherida a su superficie y trozos de pescado sometidos a glaseado (piezas de pescado congeladas durante 48 horas sin cobertura y sumergidas en agua durante 30 segundos) e introducidas en bolsas plásticas y se congelaron y conservaron en iguales condiciones; estas muestras actuaron como controles.

Los análisis de contenido de grasa y del grado de oxidación lipídica se efectuaron tal y como se describe en el ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la Tabla 1. En esta tabla se puede observar que la utilización de sorbitol y glicerol en el recubrimiento disminuye la intensidad de la oxidación aún más que cuando el recubrimiento sólo contiene concentrado de proteínas, aunque este efecto dependió de la concentración de estos compuestos y del momento de aplicación sobre el pescado. Así, los índices de oxidación fueron más bajos cuando se utilizó sorbitol al 8% y 4% en el

## ES 2 355 360 B1

recubrimiento aplicado en fresco y con glicerol al 8% y 4% y sorbitol al 4% en el recubrimiento aplicado sobre pescado congelado. Por lo tanto la adición de glicerol y sorbitol puede reducir la oxidación lipídica más que el recubrimiento sin ellos, aunque el compuesto y la concentración más adecuados para lograrlo varían con el momento de aplicación.

5

TABLA 1

10

NÚMERO DE EJEMPLO	DESCRIPCIÓN DE LA CUBIERTA	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA ENVUELTA AL PESCADO	ÍNDICE DE PERÓXIDOS (mMol cumene equiv/kg pescado)	ÍNDICE DE PERÓXIDOS (mMol cumene equiv/kg grasa)	ÍNDICE DE TBA (mgr equiv MDA/kg pescado)	ÍNDICE DE TBA (mgr equiv MDA/kg grasa)
15	1,2 y 3 Control 1 (sin envuelta)	-	2,71	13,96	2,47	12,50
	1,2 y 3 Control 2 (película plástica)	-	1,45	5,79	2,81	11,57
	1,2 y 3 Control 3 (glaseado)	-	1,56	6,57	3,50	14,31
20	1,2 y 3 CPS	En fresco	2,39	10,94	1,76	7,89
	2 y 3 CPS + glicerol 1:1	En fresco	2,39	8,57	1,59	5,99
	2 y 3 CPS + glicerol 2:1	En fresco	2,31	10,09	1,98	8,60
	2 y 3 CPS + sorbitol 1:1	En fresco	2,18	9,48	1,65	9,08
25	2 y 3 CPS + sorbitol 2:1	En fresco	2,02	11,91	1,41	8,27
	2 y 3 CPS	Congelado	1,82	9,28	1,53	7,81
	2 y 3 CPS + glicerol 1:1	Congelado	1,25	9,55	0,93	6,94
30	2 y 3 CPS + glicerol 2:1	Congelado	1,30	6,07	1,38	6,47
	2 y 3 CPS + sorbitol 1:1	Congelado	1,83	10,46	1,47	8,20
	2 y 3 CPS + sorbitol 2:1	Congelado	1,14	7,67	1,17	7,68

35

CPS: concentrado de proteínas de suero lácteo.

El índice de peróxidos se expresa en milimoles de equivalentes de cumene hidroperóxido por kg de pescado y por kg de grasa.

El índice del ácido tiobarbitúrico (TBA) se expresa en miligramos de equivalentes de malonaldehído (MDA) por kg de pescado y por kg de grasa.

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Recubrimiento para proteger productos de la pesca y productos de la acuicultura durante su conservación en congelación **caracterizado** por estar constituido por un líquido comestible soluble en agua compuesto por una mezcla acuosa, con una concentración de entre 3 a 10% de proteína en peso obtenida a partir de concentrado de proteínas de lactosuero en polvo.
- 10 2. Recubrimiento según la reivindicación 1, donde el concentrado de proteínas de lactosuero en polvo comprende entre un 70 y 82% de contenido en proteínas, entre un 3 y un 8% de contenido en grasas y un contenido en lactosa de entre 5 y 10%, referido a sustancia seca.
- 15 3. Recubrimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde el recubrimiento puede contener adicionalmente un compuesto crioprotector.
- 20 4. Recubrimiento según la reivindicación 3, donde el compuesto crioprotector se selecciona entre sorbitol, glicerol o una mezcla de ambos.
- 25 5. Recubrimiento según la reivindicación 4, donde el compuesto crioprotector se encuentra en una proporción de entre 1 y 10% en peso.
- 30 6. Un procedimiento para preparar un recubrimiento para proteger productos de la pesca y de la acuicultura durante su almacenamiento en congelación, como se definió en la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- a) preparar una mezcla acuosa de concentrado de proteínas de lactosuero en una proporción de entre 3 a 10% en peso,
  - b) calentar la mezcla entre 70-85°C, durante 30 minutos como máximo,
  - c) enfriar entre 0 y 5°C.
- 35 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde el concentrado de proteínas de lactosuero comprende entre un 70 y 82% de contenido en proteínas, entre un 3 y un 8% de contenido en grasas y un contenido en lactosa de entre 5 y 10%, referido a sustancia seca.
- 40 8. Un procedimiento según la reivindicación 6 y 7, donde adicionalmente en la etapa a) se añade un compuesto crioprotector.
- 45 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde el compuesto crioprotector se selecciona entre sorbitol, glicerol o una mezcla de ambos.
- 50 10. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde el compuesto crioprotector se encuentra en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución de recubrimiento.
- 55 11. Un procedimiento según las reivindicaciones de 6 a 10, donde adicionalmente se realiza una etapa d) que comprende aplicar la mezcla obtenida en la etapa c) a pescado y productos de la acuicultura en estado fresco (antes de su congelación) o previamente congelado.
- 60 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, donde la aplicación se realiza preferentemente mediante inmersión.
- 65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 200901574

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 10.07.2009

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad: **00-00-0000**

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JAVANMARD, M. Shelf life of whey protein-coated pistachio kernel (Pistacia vera L). Journal of foodprocess engineering, 2008, vol. 31, páginas 247-259, ver material y métodos, tablas.	1-5
X	US 5543164 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 06.08.1996, columna 5, líneas 12-37; columna 6. líneas 27-28.	1-5
X	US 20050053640 A1 (HETTIERACHCHY et al.) 10.03.2005, párrafos 31,32,34,44,65,66,91; tabla 1.	1-5
X	GOUNGA, M. et al. Whey protein isolate-based films as affected by protein concentration, glycerol ratioand pullulan addition in film formation. Journal of food engineering, 2007, vol. 83, páginas 521-530, ver "film preparation".	1-5
X	STUCHELL, Y. y KROCHTA, J.M. Edible coatings on frozen king salmon: effect of whey protein isolateand acetylated monoglycerides on moisture loss and lipid oxidation. Journal of food science, 1995, vol. 60 (1), páginas 28-31.	1-5
Y		6-12
X	FENG, J. y CHEN, H. Effects of heating temperature, time, and solution pH on physical properties of edible films based on whey protein concentrate. Journal of Dairy Science, 1995, vol. 78, página 125.	1-5
Y		6-12
X	US 20050106296 A1 (LEPRINO FOODS COMPANY) 19.05.2005, párrafos 45-49,60.	1-5

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº: TODAS

Fecha de realización del informe  
12.11.2010

Examinador  
A. Polo Díez

Página  
1/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**A23B4/10**(2006.01)

**A23B4/08**(2006.01)

**A23P1/08**(2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A23B, A23P

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 6-12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-12	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JAVANMARD, M.	2008
D02	US 5543164	06.08.1996
D03	US 20050053640	10.03.2005
D04	GOUNGA, M. et al"	2007
D05	STUCHELL, Y. Y KROCHTA, J.M.	1995
D06	FENG, J. y CHEN, H.	1995
D07	US 20050106296	19.05.2005

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La primera reivindicación independiente se refiere a un recubrimiento constituido por una mezcla de agua y proteína (de un 3 a un 10%) obtenida a partir de un concentrado de proteína de lactosuero. El recubrimiento se utiliza para proteger productos de pesca para su congelación y según las reivindicaciones 3 a 5 puede incluir un crioprotector como (sorbitol o glicerol o una mezcla de ambos). El procedimiento para preparar el recubrimiento es objeto de la reivindicación 6 y consiste en preparar la mezcla, calentarla a una temperatura de 70 a 85°C y enfriarla a 0-5°C.

**Producto**

El recubrimiento de la reivindicación 1 es un producto cuya característica técnica es su contenido en proteína de lactosuero. El que dicha proteína se haya obtenido de un concentrado o un aislado no aporta ninguna característica al recubrimiento en sí que permita diferenciarlo de otros recubrimientos ya conocidos. El origen de la proteína de lactosuero puede afectar, en todo caso, al procedimiento de obtención del recubrimiento, si su utilización conlleva algún efecto técnico.

Las envueltas comestibles que contienen proteínas de lactosuero han sido muy utilizadas en el estado de la técnica para recubrir diferentes tipos de alimentos, como barreras que disminuyen las pérdidas de humedad y la entrada de oxígeno, alargando por lo tanto la vida de los alimentos y evitando su enranciamiento.

Por ejemplo, el documento D01 describe un recubrimiento que consiste en una solución de un 10% de proteína (obtenida a partir de concentrado de lactosuero) y un 5% de glicerol que se utiliza como barrera de oxígeno en pistachos (ver material y métodos, tablas).

El documento D02 trata de cubiertas comestibles formadas por soluciones de proteínas, particularmente de lactosuero, en una proporción del 8 a 10% (columna 5, líneas 12-37). A estas soluciones se le pueden añadir glicerol o sorbitol en una proporción de 2 a 10% (columna 6, líneas 27-28).

El documento D03 divulga películas comestibles para alimentos en general (incluidos los productos de la pesca) que aumentan el tiempo de conservación de los mismos. Estas películas pueden ser de proteínas de lactosuero (en un 7%) y glicerol (en un 1,4-15%) (párrafos 31, 32, 34, 44, 65, 66, 91, tabla 1).

El documento D04 estudia el efecto de la concentración de proteínas de lactosuero y de glicerol en los recubrimientos comestibles. Las cantidades de proteína y glicerol que se prueban en el artículo están dentro de los límites establecidos en las reivindicaciones de la solicitud (ver "film preparation", figura 3).

Todos estos recubrimientos son iguales al que se reivindica en la solicitud, siendo aptos para cualquier tipo de alimento. Por tanto, se considera que cualquiera de estos cuatro documentos, de manera independiente, afectan a la novedad de las reivindicaciones 1 a 5.

El documento D05 desarrolla recubrimientos comestibles para salmón congelado que contienen un 10% de proteína de lactosuero y monoglicérido acetilado (AMG).

El documento D06, prepara soluciones a partir de concentrado de proteína de lactosuero con una concentración de proteína de un 10%.

El documento D07 trata de recubrimientos producidos a partir de concentrado proteínas de lactosuero (párrafos 45-49) para alimentos cocinados o congelados. El recubrimiento puede tener un 2 a 5% de proteína (párrafo 60).

Estos tres documentos afectan a la novedad de las reivindicaciones 1 y 2.

## Procedimiento

En general, la preparación de los recubrimientos de proteínas de lactosuero descritos en el estado de la técnica, comprende partir de aislados o concentrados de proteína de lactosuero indistintamente, calentar la solución y por último, aplicarla a los alimentos por inmersión, pulverización, etc.

El documento D05 que utiliza el la envoltura de lactosuero para recubrir salmón congelado parte de un aislado de proteína, calienta la solución a 90°C durante 20 minutos y posteriormente la enfría a 5°C. Se puede considerar este documento el más cercano del estado de la técnica. La diferencia con el procedimiento de la reivindicación 6 es que en la solicitud se parte de concentrado de proteína y que la temperatura de calentamiento es inferior (hasta 85°C) a la utilizada en D05. El utilizar concentrado de proteína de lactosuero es una de las alternativas utilizadas habitualmente en el estado de la técnica.

Concretamente el documento D06, que estudian el efecto de diversas variables en las propiedades de las películas comestibles, recomienda la temperatura de 75°C durante 30 minutos cuando se utiliza concentrado de proteína de lactosuero. Un experto en la materia que quisiera recubrir un pescado para congelar con el procedimiento de D05, podría elegir partir de concentrado de proteína como una de las posibles alternativa, en cuyo caso utilizaría las temperatura recomendada por D06.

Se considera, por tanto, que las reivindicaciones 6, 7 y 11 no tiene actividad inventiva a la vista de los documentos D05 y D06.

Las reivindicaciones dependientes 8, 9,10 y 12 no aportan características técnicas que en combinación con las que dependen les otorguen actividad inventiva. Se trata de opciones u alternativas evidentes para un experto en la materia ya que han sido utilizadas previamente en el estado de la técnica con el mismo propósito. La utilización de sorbitol o glicerol es habitual en este tipo de recubrimientos (documentos D01-D04) y la inmersión es una de las técnicas utilizadas para recubrir los alimentos (documentos D01, D02, D03, D05)