



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 542**

51 Int. Cl.:
A23G 9/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09168363 .1**

96 Fecha de presentación : **21.08.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2163158**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2010**

54 Título: **Dulce congelado.**

30 Prioridad: **11.09.2008 EP 08164124**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2011

73 Titular/es: **UNILEVER plc.**
Unilever House 100 Victoria Embankment
London EC4Y 0DY, GB
UNILEVER N.V.

72 Inventor/es: **Wix, Loyd**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 542 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dulce congelado

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a dulces congelados, tal como helados de agua, helados de frutas, sorbetes y similares. En particular, la presente invención se refiere a dulces congelados que no "dañan los dientes".

Antecedentes de la invención

10 Los helados de agua, helados de frutas, sorbetes y productos similares a menudo se diseñan para niños. En general, estos productos no contienen proteína de la leche- Normalmente tienen sabor a frutas y, por tanto, contienen ácidos tales como ácido cítrico o ácido málico, y normalmente tienen un pH de aproximadamente 4 o inferior. No obstante, los padres son reticentes a dejar que los niños consuman estos productos porque se sabe que los ácidos dañan los dientes. Esto se debe a la desmineralización de la hidroxiapatita, un constituyente principal del esmalte dental. En ambientes de pH bajo, las moléculas de hidroxiapatita se disocian y se pierden iones de calcio y de fosfato de acuerdo con la ecuación siguiente:



15 El simple hecho de elevar el pH del producto no es satisfactorio, ya que, aunque reduce la desmineralización del esmalte dental crea otro problema, es decir que el dulce congelado pierde su característico sabor ácido y agradable.

20 Se ha propuesto añadir fuentes de iones de calcio y/o fosfato a los alimentos y bebidas ácidas con el fin de reducir el daño dental. Por ejemplo, el documento US 7 279 152 divulga composiciones orales ácidas, en particular bebidas, que contienen polifosfato opcionalmente en combinación con una sal de calcio con el fin de reducir los daños dentales. No obstante, sigue habiendo la necesidad de mejores dulces congelados ácidos que no "dañen tanto los dientes".

Breve descripción de la invención

25 Los inventores han identificado por primera vez un problema específico adicional que existe cuando se añade una fuente de iones de calcio a dulces congelados que contienen ácido cítrico y/o málico. Las sales de calcio de ácidos débiles, tales como ácido láctico o ácido fosfórico, reaccionan con el ácido presente en el dulce congelado. Por ejemplo, el lactato cálcico reacciona con ácido cítrico para formar ácido láctico y citrato cálcico. Esto tiene como resultado un sabor no deseable producido por el ácido láctico y también menores niveles de iones de calcio en la boca porque el citrato cálcico es poco soluble. Ahora, los inventores han descubierto que el daño que los dulces congelados ácidos producen en los dientes se puede reducir al tiempo que se conservan las propiedades organolépticas deseadas del dulce congelado seleccionando una sal de calcio concreta. En consecuencia, en un primer aspecto, la invención proporciona un dulce congelado que tiene un pH de 2,7 a 4,7 y que comprende (en peso del dulce):

- como máximo 1,0% en peso de proteína de leche:
- de 0,1 a 5,0% en peso de sulfato cálcico; y
- de 0,1 a 5,0% en peso de ácido cítrico o ácido málico o una mezcla de ambos.

35 Los dulces congelados que comprenden sulfato cálcico (CaSO_4) producen una elevada concentración de iones de calcio en la boca, ya que el sulfato cálcico es altamente hidrosoluble. Además, el sulfato cálcico es la sal de un ácido fuerte (ácido sulfúrico) y, por tanto, no reacciona con el ácido cítrico/málico presente en el dulce congelado. El sulfato calcio tiene otras ventajas sobre otras sales de calcio que previamente se ha sugerido usar en composiciones alimenticias ácidas. Por ejemplo, el cloruro cálcico no es adecuado para dulces congelados, ya que imparte un sabor salado; tampoco lo es el nitrato cálcico ya que tiene como resultado productos alimenticios que contienen niveles elevados de nitrato. El hidróxido cálcico, el carbonato cálcico y el hidrógenocarbonato cálcico, todos ellos reaccionan con ácidos orgánicos, lo que da como resultado un incremento del pH que reduce la percepción del sabor ácido y puede producir una generación indeseada de gas.

40 Preferentemente, el dulce congelado comprende de 0,01 a 1,0% en peso de una sal fosfato, más preferentemente de 0,02 a 0,1% en peso. Preferentemente, la sal fosfato es un fosfato sódico, un fosfato potásico o una mezcla de ambos.

45 Preferentemente, el dulce congelado tiene un pH de 2,8 a 4,0.

Preferentemente, el dulce congelado comprende de 0,15 a 1,0% en peso de sulfato cálcico.

Preferentemente, el dulce congelado comprende ácido cítrico o ácido málico o una mezcla de los mismos en una cantidad de 0,15 a 3,0% en peso.

Preferentemente, el dulce congelado comprende como mucho 1,0% en peso de grasa.

Preferentemente, el dulce congelado es un helado de agua, helado de frutas o sorbete.

En un aspecto relacionado, la invención proporciona un procedimiento para fabricar un dulce congelado de acuerdo con el primer aspecto de la invención, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 5 (a) preparar una mezcla que tenga un pH de 2,7 a 4,7 y que comprenda como máximo 1,0% en peso de proteína de leche, de 0,1 a 5,0% en peso de sulfato cálcico y de 0,1 a 5,0% en peso de ácido cítrico o ácido málico o una mezcla de los mismos;
- (b) pasteurizar y, opcionalmente, homogeneizar la mezcla; después
- (c) congelar y, opcionalmente, airear la mezcla para producir el dulce congelado.

10 **Descripción detallada de la invención**

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que un experto en la técnica entiende habitualmente. En Ice Cream, 6ª Edición, Robert T. Marshall, H. D. Goff y R. W. Hartel (2003), Kluwer Academic/Plenum Publishers se encuentran definiciones y descripciones de varios términos y técnicas usadas en la fabricación de dulces congelados. Todos los porcentajes se refieren al porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario.

Preferentemente, el dulce congelado de la invención es un helado de agua, un helado de frutas o un sorbete. Normalmente, el helado de agua contiene 15-25% en peso de azúcares/edulcorantes/sustitutos de azúcar, junto con estabilizantes, colores y aromatizantes. Los helados de frutas son similares a los helados de agua, pero también contienen al menos un 10% de frutas. Fruta significa la parte comestible de una fruta o el equivalente como zumo, extractos, productos concentrados o deshidratados etc. La fruta, la pulpa el zumo o cualquier otra preparación se pueden usar fresco o conservado. Los sorbetes son productos aireados. Además de los ingredientes presentes en helados de agua y helados de frutas, normalmente contienen un agente espumante o de aireación. En general, las proteínas (p. ej., la proteína de la leche) no están presentes en los helados de agua, los helados de fruta y los sorbetes, excepto en cantidades pequeñas como estabilizantes (p. ej., gelatina) o agentes de aireación (p. ej., proteína de suero hidrolizada). En consecuencia, el dulce congelado comprende, como máximo, 1% en peso, más preferentemente como máximo 0,5% en peso y más preferentemente nada de proteína de la leche. En general, no hay grasas presentes en los helados de agua, los helados de fruta y los sorbetes. En consecuencia, el dulce congelado comprende, preferentemente, como máximo, 1% en peso, más preferentemente como máximo 0,5% en peso y más preferentemente nada de grasas.

El pH del dulce congelado significa el pH cuando está en forma líquida, por ejemplo en forma de una mezcla no congelada o después de fundirse, medido a temperatura ambiente (18°C). Normalmente, los helados de agua, los helados de fruta y los sorbetes tienen un pH bajo con el fin de proporcionar propiedades organolépticas favorables, tales como sabor ácido y gusto agradable. Si el pH es demasiado alto, la percepción organoléptica de la acidez se reduce. En consecuencia, el dulce congelado tiene un pH de, como máximo, 4,7, preferentemente como máximo 4,0, más preferentemente como máximo 3,4. El dulce congelado tiene un pH de al menos 2,7, preferentemente al menos 2,8, más preferentemente al menos 3,0.

El dulce congelado comprende hasta 5% en peso, preferentemente hasta 1% en peso, más preferentemente hasta 0,4% en peso de sulfato cálcico. El sulfato cálcico está presente en una cantidad de al menos 0,1% en peso, preferentemente al menos 0,15% y más preferentemente al menos 0,2% en peso.

El dulce congelado comprende hasta 5% en peso, preferentemente hasta 3% en peso, más preferentemente hasta 1% en peso de ácido cítrico o ácido málico o una mezcla de los mismos. El ácido cítrico o el ácido málico o una mezcla de los mismos está presente en una cantidad de al menos 0,1% en peso, preferentemente de al menos 0,15% en peso y más preferentemente de al menos 0,2% en peso.

El dulce congelado comprende, preferentemente, hasta 1% en peso, más preferentemente hasta 0,1% en peso, más preferentemente hasta 0,05% en peso de una sal fosfato. Preferentemente, la sal fosfato está presente en una cantidad de al menos 0,01% en peso, más preferentemente de al menos 0,02% en peso, más preferentemente de al menos 0,03% en peso. Las sales fosfato se definen como sales simples de ácido fosfórico que comprende uno o más cationes y uno o dos iones fosfato (PO_4^{3-}). Sales fosfato adecuadas incluyen fosfato de tri-sodio, hidrógenofosfato de disodio, dihidrógenofosfato sódico, fosfato de tripotasio, hidrógenofosfato de dipotasio y dihidrógenofosfato de potasio. Se pueden usar mezclas de sales fosfato. Preferentemente, la sal fosfato es altamente hidrosoluble de modo que el dulce congelado contiene un nivel elevado de iones fosfato. En particular, las sales fosfato usadas en la invención son más solubles que los polifosfatos que comprenden más de dos iones fosfato. El polímero de los grupos fosfóricos en los polifosfatos es relativamente estable en una solución acuosa y no se hidroliza fácilmente para proporcionar niveles

altos de iones fosfato.

Ejemplos

5 Se prepararon dulces congelados usando las formulaciones que se muestran en la Tabla 1. Los ejemplos 1 y 2 demuestran dulces congelados de acuerdo con la invención. El ejemplo comparativo es un dulce congelado convencional.

Tabla 1. Dulces congelados

Ingrediente (% en peso)	Ejemplo comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Dextrosa monohidrato	5,4	5,4	5,4
Sacarosa	16,7	16,7	16,7
Goma garrofín	0,2	0,2	0,2
Ácido cítrico	0,4	0,4	0,4
Concentrado de zumo de limón (40° Brix)	0,7	0,7	0,7
Sabor	0,3	0,3	0,3
Color	0,01	0,01	0,01
Sulfato cálcico (CaSO ₄)	0	0,2	0,4
Dihidrógenofosfato de sodio (NaH ₂ PO ₄)	0	0,02	0,04
Agua	hasta 100%	hasta 100%	hasta 100%
pH	3,1	3,1	3,1

10 Se prepararon productos de helados de agua en forma de polos helados (de un volumen de aproximadamente 100 ml) en palos del siguiente modo. En primer lugar, los ingredientes secos se mezclaron con agua caliente y se agitaron hasta que se hubieron disuelto completamente. Después, las mezclas se pasteurizaron a 83°C durante 20 segundos, se enfriaron hasta la temperatura ambiente (18°C) y se midió el pH de cada mezcla. Las mezclas se vertieron en moldes sumergidos en un baño de salmuera a -40°C y se insertaron palos cuando la mezcla estaba parcialmente congelada. Una vez congelados los productos se retiraron de los moldes y se almacenaron a -18°C.

15 Se cortaron bloques de esmalte de incisivos bovinos. Se usaron siete bloques para cada ejemplo. Se pulieron manualmente usando alúmina de 9 micrómetros de modo que las superficies y los bordes estuvieran uniformes. La dureza Knoop de cada bloque se midió usando un analizador de microdureza Mitutoyo MVK-H1 Vickers. Se realizaron 16 hendiduras por bloque y se calculó el valor medio. Después, los bloques se colocaron sobre soportes usando cera en cinta, después, se pintaron alrededor de los bordes de los bloques con esmalte de uñas para limitar el área de superficie expuesta a la cara con esmalte únicamente. Las muestras (2 ml) de los helados de agua de los Ejemplos 1 y 2 y del ejemplo comparativo se cortaron, se introdujeron en contenedores de 7 ml y se calentaron hasta 37°C. Los bloques de esmalte se sumergieron en los helados de agua fundidos durante 30 minutos. Después del tratamiento se aclararon los bloques con cantidades abundantes de agua desionizada y se midió la dureza de nuevo. La disminución de la dureza se calculó en forma de la diferencia en porcentaje entre la dureza inicial antes de la inmersión y la dureza final después de la inmersión. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2.

25

Tabla 2- Cambio en la dureza del esmalte dental

	Dureza inicial	Dureza final	% Disminución
Ejemplo comparativo	198 ± 10	132 ± 14	33
Ejemplo 1	202 ± 4	169 ± 3	16
Ejemplo 2	202 ± 5	167 ± 5	17

La Tabla 2 muestra que se producía un gran incremento en la dureza del esmalte tras la exposición al ejemplo comparativo (33%), mientras que los ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la invención daban como resultado disminuciones mucho más pequeñas (16% y 17%, respectivamente). Esto muestra que los dulces congelados de la invención dañan menos los dientes que los dulces congelados convencionales.

- 5 Se degustaron los ejemplos 1 y 2 y se descubrió que tenían propiedades organolépticas comparables a los dulces congelados convencionales.

10 Las diversas características de las formas de realización de la presente invención a las que se hace referencia en las secciones individuales anteriores se aplican, según sea adecuado, a otras secciones, *mutatis mutandis*. En consecuencia, las características especificadas en una sección se pueden combinar con características especificadas en otras secciones, según sea adecuado. Aunque la invención se ha descrito en relación con formas de realización preferidas específicas, debe entenderse que la invención, según se reivindica, no debe limitarse de forma indebida a dichas formas de realización específicas. De hecho, se pretende que diversas modificaciones de los modos descritos para llevar a cabo la invención que serán evidentes para los expertos en los campos relevantes que hacen al caso estén dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Un dulce congelado que tiene un pH de 2,7 a 4,7 y que comprende:
- como máximo 1,0% en peso de proteína de leche:
 - de 0,10 a 5,0% en peso de sulfato cálcico; y
 - de 0,1 a 5,0% en peso de ácido cítrico o ácido málico o una mezcla de ambos.
- 5
- 2.- Un dulce congelado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende de 0,01 a 1,0% en peso de una sal fosfato.
- 3.- Un dulce congelado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sal fosfato está presente en una cantidad de 0,02 a 0,1% en peso.
- 10
- 4.- Un dulce congelado de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la sal fosfato es un fosfato sódico, fosfato potásico o una mezcla de los mismos.
- 5.- Un dulce congelado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el pH es de 2,8 a 4,0.
- 6.- Un dulce congelado de acuerdo con cualquiera de las reivindicación 1 a 5, en el que el sulfato cálcico está presente en una cantidad de 0,15 a 1,0% en peso.
- 15
- 7.- Un dulce congelado de acuerdo con cualquiera de las reivindicación 1 a 6, en el que la cantidad total de ácido cítrico y ácido málico es de 0,15 a 3% en peso.
- 8.- Un dulce congelado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende como máximo 1,0% en peso de grasas.
- 9.- Un dulce congelado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es un helado de agua, helado de frutas o sorbete.
- 20
- 10.- Un procedimiento para fabricar un dulce congelado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- (a) preparar una mezcla que tenga un pH de 2,7 a 4,7 y que comprenda como máximo 1,0% en peso de proteína de leche, de 0,1 a 5,0% en peso de sulfato cálcico y de 0,1 a 5,0% en peso de ácido cítrico o ácido málico o una mezcla de los mismos;
 - (b) pasteurizar y, opcionalmente, homogeneizar la mezcla; después
 - (c) congelar y, opcionalmente, airear la mezcla para producir el dulce congelado.
- 25