



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 878**

51 Int. Cl.:

B01J 2/04 (2006.01)

A23D 7/00 (2006.01)

A23D 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04740003 .1**

96 Fecha de presentación : **16.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1651338**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54

Título: **Procedimiento para la preparación de una dispersión comestible que comprende aceite y agente estructurante.**

30

Prioridad: **17.07.2003 EP 03077247**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.07.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.07.2011

73

Titular/es: **UNILEVER N.V.**
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72

Inventor/es: **Van den Berg, Cornelia, Sophia M.;**
Flöter, Eckhard;
Goudappel, Gerrit, J.W.;
Janssen, Johannes, J. M.;
Lautslager, Xavier, Y.;
Nivarthy, Gautam S. y
Wubbolts, Frank, Emile

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 878 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la preparación de una dispersión comestible que comprende aceite y agente estructurante.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión comestible que comprende aceite y agente estructurante, en particular a aquellas dispersiones que comprenden aceite y agente estructurante como fase continua y fase dispersada. La fase dispersada puede ser un líquido acuoso (es decir, formando una emulsión de agua en aceite) o una materia en partículas sólida (es decir, formando una suspensión). La invención se refiere además al uso de grasa en polvo micronizada para estabilizar dispersiones que contienen aceite.

Antecedentes de la invención

10 Las dispersiones comestibles que comprende aceite y agente estructurante son bien conocidas. Los ejemplos de productos bien conocidos que substancialmente están constituidos por dichas dispersiones comestibles son emulsiones de agua en aceite, tales como, por ejemplo, margarinas y productos para untar. Típicamente, estas dispersiones comestibles tienen una fase aceite que es una mezcla de aceite líquido y grasa que es sólida a la temperatura ambiente normal (20°C). Esta grasa sólida, frecuentemente denominada también como producto hidrogenado, actúa como agente estructurante, y su función es estabilizar la dispersión. Para una margarina o producto para untar, el agente estructurante tiene de manera ideal propiedades tales que debería fundirse o disolverse a la temperatura de la boca, o dicho de otro modo, el producto tiene un sabor en boca ceroso, pesado.

La Patente de EE.UU. 2002/048606 divulga un procedimiento de preparación de micropartículas de fitoesteroles y/o fitoestanoles.

20 La Patente de EE.UU. 2002/034577 divulga composiciones en partículas que comprenden grasas que actúan como una matriz cristalina que encapsula subpartículas.

En el Documento EP-A-775444 y la Patente WO 98/47386 se divulgan otras dispersiones conocidas que comprenden aceite y agente estructurante. En estas, la fase dispersada es una materia en partículas seca, tal como, por ejemplo, harina, almidón, especias, hierbas, etc.

25 Generalmente, las dispersiones comestibles que comprenden agente estructurante se preparan de acuerdo con procedimientos de la técnica anterior, que abarcan las etapas siguientes:

1) dispersión de la fase acuosa y/o la fase sólida a través de la fase aceite, a una temperatura en la cual la fase aceite, incluyendo el agente estructurante, es líquida;

30 2) formación de una red cristalina grasa para estabilizar la dispersión resultante y dar al producto algún grado de firmeza;

3) modificación de la red cristalina para producir la firmeza deseada y conferir plasticidad.

Usualmente, estas etapas se llevan a cabo en un procedimiento que implica aparatos que permiten el calentamiento, enfriamiento y manipulado mecánico de los ingredientes, tales como el procedimiento de batido o el procedimiento Votator. El procedimiento de batido y el procedimiento Votator se describen en la *Ullmanns Encyclopedia, Fifth Edition*, Vol. A 16, págs. 156-158. Usando estas técnicas pueden prepararse excelentes dispersiones (productos para untar) que tienen alta estabilidad de emulsión y buenas propiedades de fusión en la boca.

35 Sin embargo, una desventaja de los procedimientos conocidos, es que el procedimiento implica una etapa de calentamiento y una etapa de enfriamiento y, en consecuencia, requiere una gran cantidad de energía. En una dispersión, por ejemplo, con 4% en peso de agente estructurante, necesita calentarse y enfriarse el peso total de la dispersión (100% en peso). Otra desventaja de los procedimientos conocidos, es que la elección de grasas que pueden prácticamente usarse como agente estructurante está más bien limitada. Si el punto de fusión del agente estructurante es demasiado alto, las propiedades de fusión en la boca son insatisfactorias. Por otra parte, si el punto de fusión es demasiado bajo, la estabilidad de la emulsión estará afectada de manera negativa. Más aún, la cantidad de ácidos grasos saturados en el agente estructurante es usualmente relativamente alta. Los ácidos grasos saturados son un factor de riesgo conocido para la salud cardiovascular.

45 Una desventaja adicional de los procedimientos conocidos, es que el producto puede deteriorarse debido a los cambios en la temperatura causados por la etapa de calentamiento y de enfriamiento y que no pueden incorporarse ingredientes sensibles al calor.

50 La grasa en polvo es bien conocida en la técnica anterior. Puede prepararse de acuerdo con diversos procedimientos, conocidos en la técnica. La grasa micronizada es conocida también en la técnica anterior. El Documento EP-B-744992 describe la preparación de partículas de grasa micronizada mediante disolución de gas (dióxido de carbono) en la grasa bajo presión y descompresión de la mezcla de una manera tal que la temperatura cae por debajo del punto de solidificación de la grasa, formándose, de esta manera, partículas micronizadas.

El Documento EP-A-1238589 describe un procedimiento para la formación de un producto alimentario, el cual contiene una emulsión en la cual el producto alimentario en forma líquida se pone en contacto con un criógeno, con el fin de enfriar el producto líquido y llevar a cabo una rápida conversión del líquido a un sólido. Una desventaja de este procedimiento conocido es que todavía debe calentarse toda la emulsión por encima del punto de fusión del agente estructurante.

Sumario de la invención

En consecuencia, es un objeto de la invención el proporcionar un procedimiento que requiere menos energía para la preparación de una dispersión que comprende el agente estructurante. Otro objeto es proporcionar un procedimiento tal que permite el uso de más tipos de agente estructurante, especialmente más clases de productos hidrogenados. Otro objeto de la invención es una reducción de la cantidad de ácidos grasos saturados en el producto hidrogenado. Otro objeto aún de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de una dispersión que permite la incorporación de ingredientes sensibles al calor y/o que evitan el deterioro de la emulsión.

Uno o más de estos objetos se alcanzan de acuerdo con la invención, la cual proporciona un procedimiento para la preparación de una dispersión comestible que comprende aceite y agente estructurante y una o más de una fase acuosa y/o una fase sólida, en la cual la dispersión se forma mezclando aceite, partículas de agente estructurante sólido y la fase acuosa y/o la fase sólida, en el que las partículas de agente estructurante sólido tienen una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrónicas. Preferiblemente, las partículas de agente estructurante sólido son al menos un 50% alfa-polimorfos.

De acuerdo con la invención, la etapa de calentamiento y enfriamiento de los ingredientes de la emulsión, que es necesaria en los procedimientos de la técnica anterior, puede omitirse o reducirse y puede obtenerse una dispersión estable.

Preferiblemente, las partículas de agente estructurante sólido son 50% o más alfa-polimorfos, más preferiblemente 70% o más alfa-polimorfos y lo más preferiblemente 90% o más alfa-polimorfos.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión. Una dispersión se define en la presente invención como un sistema en el cual dos o más fases que son insolubles o únicamente ligeramente solubles están distribuidas una en otra.

La dispersión puede ser una emulsión, una suspensión o espuma o cualquier combinación de las mismas, puede ser continua en aceite, continua en agua o bi-continua. Preferiblemente, la dispersión es continua en aceite, más preferiblemente una emulsión continua en aceite o una suspensión continua en aceite.

Cuando existe presente una fase sólida en la dispersión de acuerdo con la invención, esta es preferiblemente una fase sólida de materia en partículas secas.

Cuando existe presente una fase acuosa en la dispersión de acuerdo con la invención, esta es preferiblemente una fase acuosa dispersada.

De acuerdo con la invención, la dispersión se forma mezclando aceite, las partículas de agente estructurante y la otra fase o fases de la dispersión, tales como, por ejemplo, una fase acuosa, una fase sólida y/o una fase gas. La mezcla de los ingredientes puede llevarse a cabo en cualquier orden, es decir, los ingredientes/fases pueden todos ellos mezclarse en una etapa de mezclado o, como alternativa, el mezclado puede realizarse en más de una etapa. Por ejemplo, puede mezclarse una fase aceite con las partículas de agente estructurante y, de manera separada, puede prepararse una fase agua y, posteriormente, mezclarse con la fase aceite.

De acuerdo con la invención, las partículas de agente estructurante sólido deberían tener una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrónico. Un ejemplo de una estructura microporosa de acuerdo con la invención se muestra en las Figura 6 y 7 más adelante en la presente invención. Típicamente, las partículas submicrónicas tienen la forma mostrada en la Figura 7, y están constituidas de plaquetas con dimensiones submicrónicas. El espesor de las plaquetas debería ser submicrónico, preferiblemente el espesor es de promedio de 0,01-0,5 μm , más preferiblemente 0,03-0,2 μm , incluso más preferiblemente 0,06-0,12 μm .

Se obtuvieron buenos resultados equivalentes para una estructura microporosa de forma más de tipo burbuja, tal como se muestra en la Figura 10, más adelante en la presente invención. En dicha estructura microporosa, el espesor de pared de las burbujas debería ser submicrónica, por ejemplo, de promedio de 0,01-0,5 μm , más preferiblemente 0,03-0,2 μm , incluso más preferiblemente 0,06-0,12 μm .

En el transcurso de la preparación de la dispersión, la estructura microporosa puede, por ejemplo, mediante la fuerza de un mezclador, romperse en partículas submicrónicas. Las partículas submicrónicas resultantes formarán la red estructurante de la dispersión.

Preferiblemente, el agente estructurante es grasa comestible. Las grasas comestibles están constituidas predominantemente de triglicéridos. Típicamente, dichas grasas comestibles adecuadas como agente estructurante son mezclas de triglicéridos, algunos de los cuales tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente y, en consecuencia, contienen sólidos en la forma de cristales.

- 5 El agente estructurante graso sólido, también denominado producto hidrogenado o grasa hidrogenada, sirve para estructurar la fase grasa y ayuda a estabilizar la dispersión.

Con el fin de impartir a la margarina común una consistencia untable, plástica, semi-sólida, esta funcionalidad de estabilización y estructuración juega un papel importante. Los cristales de la grasa sólida forman una red a través del aceite líquido dando como resultado una fase grasa estructurada. Las gotitas de fase acuosa se fijan dentro de los espacios de la red cristalina de los cristales grasos sólidos. De esta forma, se previene la coalescencia de las gotitas y la separación de la fase acuosa más pesada con respecto de la fase grasa.

10 Generalmente, las grasas con un alto contenido de triglicéridos HUH muestran buenas propiedades estructurantes. H indica un resto de ácido graso saturado de C16-C18, tal como ácido palmítico (C16) o ácido esteárico (C18) y U indica un resto de ácido graso insaturado de C18, tal como ácido oleico (C18:1) o ácido linoleico (C18:2). Los ejemplos de agentes estructurantes grasos comestibles adecuados (grasas hidrogenadas) son aceite de palma parcialmente hidrogenado hasta un punto de fusión de 44°C o una mezcla interesterificada de aceite de palma y un ácido láurico.

Otros ingredientes comunes de la fase grasa son emulsificadores, tales como monoglicéridos y lecitina, agentes colorantes y aromas.

- 20 El agente estructurante debería agregarse a la dispersión en la forma de partículas de agente estructurante sólidas. Preferiblemente, las partículas de agente estructurante sólidas deberían ser alfa-polimorfos.

En la presente invención, se usa la nomenclatura siguiente de las formas polimórficas del agente estructurante:

1. α -polimorfa (alfa polimorfa): una forma que da únicamente una línea de corto espaciamiento en el patrón de difracción de rayos X cerca de 4,15Å.
- 25 2. β' -polimorfa (beta prima polimorfa): una forma que da dos líneas de corto espaciamiento cerca de 3,80Å y 4,20Å en el patrón de difracción de rayos X y que también muestra un doblete en los 720 cm^{-1} en el espectro de absorción infrarrojo.
3. β -polimorfa (beta polimorfa): una forma que no satisface los criterios de 1. ó 2.

30 Para una aclaración de polimorfismo y la definición anterior, véase: Gunstone, F.D.; Hardwood, J.L.; Padley, F.B.; The Lipid Handbook, second edition, Chapman and Hall, pág. 405.

Preferiblemente, las partículas de agente estructurante sólido tienen un tamaño de partícula promedio ($D_{3,2}$) de 60 micrómetros o menos, más preferiblemente las partículas de agente estructurante sólido tienen un tamaño de partícula promedio de 30 micrómetros o menos. El tamaño de partícula ($D_{3,2}$) se determinó tal como se indica en los ejemplos.

35 Preferiblemente, las partículas de agente estructurante sólido se preparan usando un procedimiento de micronización. En el procedimiento de micronización, las partículas de agente estructurante sólido se preparan mediante la preparación de una mezcla homogénea de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico a una presión de 5-40 MPa y expandiendo la mezcla a través de un orificio, bajo condiciones tales que se aplica un chorro de pulverización en el cual el agente estructurante se solidifica y microniza. El gas licuado o gas supercrítico puede ser cualquier gas que pueda usarse en la preparación de productos alimentarios, por ejemplo dióxido de carbono, propano, etano, xenón u otros gases nobles. El dióxido de carbono y el propano son los preferidos. El dióxido de carbono es el más preferido. Las ventajas del dióxido de carbono es que tiene una temperatura crítica suave (31°C), es no inflamable, no tóxico, favorable para el medioambiente y puede obtenerse a partir de procedimientos industriales existentes sin contribución adicional al efecto invernadero. Es bastante miscible con aceite y se recupera fácilmente considerando su alta volatilidad a las condiciones ambientales. Finalmente, el CO_2 es el segundo disolvente menos caro después del agua.

La temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico es, preferiblemente, tal que la mezcla forma una mezcla homogénea. De manera ventajosa, la temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico está por debajo del punto de derramamiento del agente estructurante a la presión atmosférica y por encima de la temperatura a la cual se produce la separación de fase de la mezcla. Bajo dichas condiciones, pueden obtenerse las partículas micronizadas las más pequeñas.

La presión y temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o supercrítico es, preferiblemente, tal que puede disolverse una gran cantidad del gas en el agente estructurante. La cantidad disuelta estará determinada

por el diagrama de fase de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o supercrítico. A altas presiones así como a bajas temperaturas se disolverá más gas en el agente estructurante.

5 Preferiblemente, la temperatura y presión se seleccionan de manera tal que el 10% en peso o más, más preferiblemente 20% en peso o más o lo más preferiblemente 30% en peso o más de gas se disuelva en la fase líquida. La mezcla de agente estructurante y gas licuado o supercrítico puede contener substancias adicionales, tales como, por ejemplo, aceite. Los autores de la presente invención han encontrado que la adición de aceite puede reducir la sinterización de las partículas micronizadas del agente estructurante.

10 La mezcla que contiene agente estructurante y gas licuado o supercrítico se despresuriza a través de un pequeño orificio o boquilla, con el fin de romper la mezcla en pequeñas gotitas. La rotura de la mezcla en gotitas puede ayudarse, por ejemplo, mediante dispositivos internos dentro de la boquilla antes del orificio con el fin de generar un remolino, o mediante el paso de un gas a una alta velocidad de flujo cerca del orificio.

La mezcla se despresuriza en un volumen en el que la presión es superior, igual o inferior a la presión atmosférica.

Los inventores han encontrado que la sinterización, aglomeración y reposado de las partículas micronizadas del agente estructurante conducirá a un rendimiento reducido de las partículas para la estructuración de la dispersión.

15 Con el fin de evitar la sinterización, aglomeración y/o reposado de las partículas micronizadas, preferiblemente se aplica un chorro de gas además al flujo del chorro de pulverización. El chorro de gas adicional es más eficaz cuando el chorro de gas está en una posición tal que se reduce o evita la recirculación de material expandido a través del orificio. Es especialmente ventajosa una posición en la que el gas procedente del chorro de gas fluye esencialmente de manera tangencial a la dirección del flujo del chorro de pulverización. Lo más ventajosamente, la entrada de gas para el chorro de gas está en una posición detrás de la salida de la boquilla, véase Figura 2. La Figura 2 muestra que la entrada de gas adicional (1) detrás de la salida de la boquilla (2) crea un flujo de gas (3) tangencial al flujo del chorro de pulverización (4).

20

25 Para evitar adicionalmente la aglomeración y reposado, el chorro de pulverización se pulveriza preferiblemente dentro de una cámara de recogida, y dentro de la cámara de recogida se suministra un flujo de gas que tiene una temperatura inferior a la del punto de derramamiento del agente estructurante.

Preferiblemente, la dispersión comestible de acuerdo con la invención es una emulsión que contiene agua y aceite, que opcionalmente incluye una fase sólida. Preferiblemente, las emulsiones son continuas en aceite. Los ejemplos de emulsiones adecuadas son productos para untar de mesa, aderezos, sopas, salsas, mantecas, aceites para cocinar, aceites para freír, natas batidas y mayonesas.

30 Una dispersión estable se define en la presente invención como una dispersión que muestra una exudación de aceite menor del 5% después de almacenamiento durante 15 semanas a 15°C, medida de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos.

35 Una dispersión comestible preferida adicional de acuerdo con la invención es una dispersión de una materia sólida, preferiblemente una materia en partículas seca, dispersada en una fase continua de aceite y agente estructurante. El material preferido para la materia en partículas seca es una o más de harina, almidón, sal, hierbas (por ejemplo, hierbas secas), especias y mezclas de los mismos. Preferiblemente en dichas dispersiones, la cantidad de materia sólida es 30-75% en peso, más preferiblemente 40-65% en peso, en base al peso total de la dispersión.

40 La cantidad de agente estructurante debería ser tal que se obtenga una dispersión adecuadamente estable. Cuando el agente estructurante es grasa micronizada, preferiblemente la cantidad es 1-20% en peso, más preferiblemente 4-12% en peso, en base al peso total de la dispersión.

Descripción de las figuras

Figura 1: Vista esquemática del aparato de micronización usado en los Ejemplos.

Figura 2: Vista esquemática de la configuración de boquilla con entrada de gas para flujo de gas tangencial.

Figura 3: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el Ejemplo 1 (ampliación 250x).

45 Figura 4: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el Experimento Comparativo A (ampliación 250x).

Figura 5: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el Experimento Comparativo B (ampliación 250x).

Figura 6: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el Ejemplo 1 (ampliación 1000x).

50 Figura 7: Fotografía SEM ampliada de la grasa en polvo micronizada del Ejemplo 1.

Figura 8: Fotografía SEM ampliada de la grasa en polvo micronizada del Ejemplo 8.

Figura 9: Fotografía SEM ampliada de la grasa en polvo micronizada del Ejemplo 9.

Figura 10: Fotografía SEM ampliada de la grasa en polvo micronizada del Ejemplo 10.

Ejemplos

5 *Generalidades*

Procedimiento para determinar el punto de derramamiento

El punto de derramamiento del agente estructurante se determinó de acuerdo con F. Gunstone y otros, The Lipid Handbook, second edition, Chapman and Hall, (1995), pág. 321, Punto 6.2.3., Punto de derramamiento.

Procedimiento para determinar el $D_{3,2}$ de la distribución del tamaño de partícula de partículas grasa micronizada

- 10 Se usó la difusión por luz láser de bajo ángulo (LALLS, Helos Sympatic) para medir el tamaño de partícula promedio ($D_{3,2}$). Las partículas de grasa se suspendieron en agua en una cubeta de flujo Quixel con un factor de oscurecimiento de 10-20%. El patrón de difracción se midió a 632,8 nm con un foco de lente de 100 mm y un intervalo de medición de 0,5-175 μm . Los cálculos se basaron en la teoría de Fraunhofer.

En la ISO 13320-1, se da una descripción completa del principio de la LALLS.

- 15 Procedimiento para determinar el $D_{3,2}$ de la distribución del tamaño de gotitas de agua en una emulsión

El tamaño de las gotitas de agua se midió usando un procedimiento de medición por RMN de baja resolución bien conocido. Referencias al mismo se encuentran en Van den Enden, J.C. Waddington, D., Van Aalst, H., Van Kralingen, C.G., y Packer, K.J., Journal of Colloid and Interface Science, vol. 140, pág. 105, (1990).

Procedimiento para determinar la exudación de aceite

- 20 La exudación de aceite se determinó midiendo la altura de la capa de aceite libre que aparece sobre la parte superior del producto. Esta capa de aceite libre se consideró un defecto del producto. Con el fin de medir la exudación de aceite, el producto se usó para llenar un cilindro de cristal graduado de 50 ml. La altura de llenado es de 185 mm. El cilindro lleno se almacenó en un armario a temperatura constante (15°C). Las mediciones de altura se realizaron cada semana, midiendo la altura de la capa de aceite exudado en mm con una regla. La exudación de aceite se expresó como la altura de la capa de aceite exudado dividido por la altura de llenado original y expresado en %.
- 25 Debería evitarse la sacudida de los cilindros.

Procedimiento para determinar la capacidad de vertido

- 30 La capacidad de vertido para composiciones vertibles de acuerdo con la invención se midió de acuerdo con el protocolo Bostwick convencional. El equipo Bostwick está constituido por un depósito de 125 ml provisto de una salida cerca de la parte inferior de un tubo rectangular colocado horizontalmente y cerrado con una barrera vertical. La parte inferior del tubo está provista de una escala de medición de 25 cm, que se extiende desde la salida del depósito. Cuando tanto el equipo como la muestra tienen una temperatura de 15°C, el depósito se llena hasta la mitad con 62,5 ml de la muestra después de haberla agitado esta manualmente diez veces hacia arriba y hacia abajo. Cuando se retira el cierre del depósito, la muestra fluye del depósito y se esparce sobre la parte inferior del tubo. Después de
- 35 15 segundos, se mide la longitud del recorrido del flujo. El valor, expresado como cm por 15 segundos es la puntuación Bostwick, la cual se usó como vara de medir para la capacidad de vertido.

Ejemplo 1

Micronización de la grasa

- 40 Se construyó un dispositivo para disolver dióxido de carbono en el fundido y expandir la mezcla a través de una boquilla a presión atmosférica. El producto micronizado se recogió en un tambor (6) de 250 litros. El dispositivo se ilustra en la Figura 1.

Autoclave El equipo estaba constituido por un autoclave de 1 litro (2) equipado con un agitador mecánico (impulsor de turbina de 6 cuchillas), una camisa de agua para calentamiento y un termómetro de resistencia Pt-100. El diámetro interior del autoclave es de 76 mm. El autoclave tiene conexiones en la parte superior y en la parte inferior.

45

Tuberías La conexión en la parte inferior del recipiente se usó para presurizar el sistema con dióxido de carbono o para dirigir la mezcla a la boquilla. Se usó una válvula de 3 vías (12) para la conexión entre el suministro de CO₂ (1) y la boquilla (3). Para expulsar la mezcla del recipiente, se suministró CO₂ a la parte superior del autoclave mediante la válvula (11). La longitud del tubo entre la conexión de la parte inferior y la boquilla (3) es aproximadamente de 30 cm. Todas las tuberías tie-

50

nen un diámetro exterior de 6,35 mm (diámetro interior aproximado 3,18 mm) y están equipadas con trazador eléctrico. A través de (10) puede suministrarse gas, N₂ o He adicional, con el fin de mantener una presión constante dentro del autoclave durante la expansión a través de la boquilla.

- 5 *Boquilla* La boquilla (3) puede diseñarse con orificios de diámetros diferentes (abertura de salida) y núcleos (construcción del suministro al orificio). Para este trabajo, se usaron boquillas con un orificio de 0,34 mm y núcleo convencional. La boquilla se calentó mediante trazador eléctrico y su temperatura se registró mediante un termopar Pt-100.
- 10 *Recogida* La boquilla se montó en un tubo Perspex (7) de 30 cm de diámetro y 20 cm de longitud con el fin de permitir la observación del chorro durante la expansión. Este tipo de Perspex transparente (7) con la boquilla (3) se montó sobre la parte superior de un tambor de aceite (6) (250 litros) con una tapa separable, el cual sirvió como la cámara de recogida. La tapa del tambor tiene una salida (8) para permitir escapar el CO₂ expandido. Un separador (9) retiene las partículas sólidas en la cámara de recogida. A través de la boquilla (4) puede suministrarse un chorro de gas adicional (CO₂) conectado a un suministro de gas (botella de CO₂) (5).
- 15 *Carga* El equipo se calentó a la temperatura requerida. Aproximadamente 300 gramos de grasa (RP70, aceite de colza hidrogenado hasta un punto de derramamiento de 70°C) se fundieron completamente y se calentaron hasta 20°C por encima de su punto de fusión y se cargaron en el autoclave.
- 20 *Equilibrado* El autoclave se presurizó en aproximadamente 10 minutos a través de la conexión de la parte inferior. Durante la presurización, se cerró el suministro de CO₂ a la parte superior. Después de alcanzar la presión final, se abrió la válvula de la parte superior y se cerró la válvula de 3 vías. Se dejó que el fundido absorbiera el CO₂ y se equilibrara durante 30 minutos, mientras se agitaba la mezcla y se suministraba CO₂ adicional. La presión de equilibrio en el autoclave fue de 15 MPa y la temperatura en el autoclave fue de 60°C.
- 25 *Expansión* Para expandir el fundido, se interrumpió el agitador y se desconectó el suministro de gas adicional a la cámara de recogida. A continuación, se conectó la válvula de 3 vías para suministrar la mezcla a la boquilla. Durante la expansión de la mezcla en el Ejemplo 1, la presión en el autoclave se mantuvo mediante el suministro de CO₂. En los Ejemplos 2 y 3, la presión en el autoclave se incrementó y se mantuvo a 15 MPa mediante el suministro de He a la parte superior del recipiente, después del primer equilibrado con CO₂. Se obtuvo una grasa en polvo micronizada que fue muy fina y polvo sólido seco. El polvo fue un 100% alfa-polimorfo. En el difractograma de rayos X, hubo total ausencia de picos para el β¹- y β-polimorfo. La grasa en polvo micronizada se almacenó a 5°C. Cuando se almacenó a 5°C, la grasa en polvo micronizada se mantuvo 100% alfa-polimorfa durante más de un mes.
- 30

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de micronización.

35 *Preparación de una emulsión de agua en aceite comestible*

Se preparó una margarina fluible con la composición mostrada en la Tabla 1:

Tabla 1. Composición de margarina fluible

Ingrediente	Cantidad (% en peso)
<i>Fase aceite</i>	
Aceite de girasol	79,62
Polvo RP 70 micronizado	1,95
Lecitina Bolec MT ¹	0,18
Lecitina fraccionada Cetinol ²	0,10
Beta-caroteno (solución al 0,4% en peso en aceite de girasol)	0,15
<i>Fase agua</i>	
Agua	16,5
Cloruro sódico	1,5

Explicación de la Tabla 1:

El resto de toda la composición hasta 100% es agua.

RP 70: aceite de colza hidrogenado hasta un punto de derramamiento de 70°C.

- 5 1: La lecitina fue lecitina de soja hidrolizada (Bolec MT) obtenida de UMZ (Unimills Zwijndrecht, Países Bajos).
- 2: Fracción soluble en alcohol procedente del fraccionamiento de lecitina de soja natural con alcohol; Cetri-nol de UMZ.

10 La fase agua se preparó agregando sal a agua destilada y ajustando el pH del agua destilada de 7,7 a 4,0 usando 5% en peso de ácido cítrico, y calentando durante 5 minutos en un baño a 60°C para disolver los sólidos. La fase aceite se preparó disolviendo los ingredientes del emulsificador y β -caroteno en la cantidad total de aceite de girasol a 15°C. A continuación, se agregó la grasa en polvo micronizada a la fase aceite cuidadosamente usando una espátula y el aceite se mezcló a un Turrax a 2200 vueltas por minuto (rpm) durante 6 minutos. A continuación, se agregó la fase agua a la fase aceite y la mezcla resultante se mezcló con un Turrax durante 5 minutos a 23500 rpm en un baño de agua que tenía una temperatura de 15°C.

15 La temperatura de la mezcla en el Turrax se incrementó debido a la disipación viscosa. Sin embargo, durante el conjunto del experimento la temperatura se mantuvo por debajo de 20°C. El Turrax (tipo T50) fue suministrado por Janke & Kunkel IKA Labortechnik. Este tipo de Turrax se diseñó con el fin de minimizar el arrastre de aire.

La emulsión se vertió parcialmente dentro de un cilindro de cristal y parcialmente dentro de un cubeta de batido de 100 ml y ambos recipientes se almacenaron en un armario a 15°C.

20 **Resultados**

Las emulsiones preparadas se ensayaron de acuerdo con los procedimientos de ensayo descritos en la presente invención y los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 3. En la Figura 3 se muestra una fotografía SEM de la grasa en polvo micronizada del Ejemplo 1 (ampliación 250 veces), con una ampliación de 1000 veces en la Figura 6, y con una ampliación de 2000 veces en la Figura 7.

25 **Experimento Comparativo A**

El Experimento Comparativo A se llevó a cabo como el Ejemplo 1; sin embargo, la etapa de micronización de la grasa se modificó en cuanto que la presión de equilibrio en el autoclave fue de 5 MPa en lugar de 15 MPa. Antes y durante la despresurización sobre la boquilla, la mezcla en el autoclave se presurizó con Helio a 15 MPa.

30 Los resultados se muestran en la Tabla 3. En la Figura 4 se muestra una fotografía de la grasa en polvo micronizada.

Experimento Comparativo B

El Experimento Comparativo B se llevó a cabo como el Ejemplo 1; sin embargo, la etapa de micronización de la grasa se modificó en cuanto que la presión de equilibrio en el autoclave fue de 10 MPa en lugar de 15 MPa. Antes y durante la despresurización sobre la boquilla, la mezcla en el autoclave se presurizó con Helio a 15 MPa.

35 Los resultados se muestran en la Tabla 2. En la Figura 5 se muestra una fotografía de la grasa en polvo micronizada.

40 Todos los polvos del Ejemplo 1 y de los Experimentos Comparativos A y B mostraron la presencia de material 100% alfa-polimorfo. El polvo micronizado de acuerdo con el Ejemplo 1 tiene un tamaño de partícula pequeño (véase Tabla 2) y tiene una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrónico, tal como se muestra en la Figura 6. Por el contrario, los polvos de los Experimentos Comparativos A y B tienen un tamaño de partícula mayor y una estructura en la cual no son evidentes las partículas de tamaño submicrónico.

Tabla 2: Parámetros de micronización del Ejemplo 1 y Experimentos Comparativos A y B

Ejemplo	Presión de equilibrio (MPa)	Temperatura (°C)	Cantidad de CO ₂ disuelto (% en peso)	D _{3,2} (µm)
1	150	60	19	39
A	50	70	7	72
B	100	60	16	75

Tabla 3: (%) de exudación de aceite de las emulsiones del Ejemplo 1 y Experimentos Comparativos A y B como función del tiempo de almacenamiento a 15°C

Tiempo de almacenamiento	Ejemplo 1	Experimento Comparativo A	Experimento Comparativo B
1 día			35,1
2 días			40,5
3 días	0		48,6
1 semana	0	1,1	59,5
2 semanas	0	16,2	59,5
3 semanas	0	18,9	62,2
4 semanas			62,2
5 semanas			
6 semanas			
7 semanas	0,5	18,9	
8 semanas			
9 semanas			64,9
10 semanas			
11 semanas	0,5	18,9	
12 semanas			
14 semanas			64,9
15 semanas	0,5		
16 semanas		21,9	

5 Los resultados muestran que la emulsión de acuerdo con el Ejemplo 1 muestra una exudación de aceite muy baja, mientras que las de los Experimentos Comparativos A y B tienen una alta exudación y, en consecuencia, las emulsiones no son estables.

Ejemplos 2-4

10 Se repitió el Ejemplo 1, pero ahora en lugar de grasa se micronizó una mezcla de grasa y aceite de girasol. En la Tabla 4 se muestra la composición de la mezcla de grasa y aceite. En la preparación de la emulsión se usó un Turrax de 8000 rpm de velocidad y el tiempo del Turrax fue de 4 minutos.

Tabla 4: Parámetros de micronización y propiedades de emulsión de los Ejemplos 2-4

Ejemplo	Fracción de aceite de girasol (% en peso)	Textura del producto micronizado	Bostwick (cm)	D _(3,3) (µm)
2	22	Polvo seco fino	14	4,36
3	50	Polvo pegajoso algo ligeramente granular	14,6	3,06
4	75	Estructura tipo ungüento	10	-

Todos los productos micronizados de los Ejemplos 2-4 mostraron la presencia de material alfa-polimorfo en una cantidad del 100% y comprendían partículas de tamaño submicrónicas. "-" indica no determinado.

Tabla 5: (%) de exudación de aceite (%) de las emulsiones de los Ejemplos 2 a 4 como función del tiempo de almacenamiento a 15°C

Tiempo de almacenamiento	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
1 día	5	0	0
4 días	18	0	0
5 días	40	0	0
1 semana	45	0	0
2 semanas	52	0,5	0
3 semanas	52	0,5	0
4 semanas	52	1	0
6 semanas	52	1,5	0
8 semanas	55	2	0
10 semanas	55	2	0
12 semanas	55	2	0
14 semanas	55	2	0,5
16 semanas	55	2	0,5

5 Los Ejemplos 2-4 muestran que la adición de aceite al agente estructurante antes de la micronización conduce a una reducción en la exudación de aceite de la emulsión preparada usando el agente estructurante micronizado. Las mezclas micronizadas tienen un aspecto diferente dependiendo de la cantidad de aceite agregado.

Ejemplo 5

La grasa micronizada se preparó de acuerdo con el Ejemplo 1, usando la micronización de grasa en lugar de grasa aceite de colza hidrogenado hasta un punto de derramamiento de 68°C.

10 Se preparó una dispersión de materia sólida en una fase grasa, mediante la preparación, en primer lugar, de una mezcla de 4,6 partes (todas las partes son partes en peso) de grasa micronizada en 4,6 partes de aceite de girasol y agitando la mezcla durante 3 minutos a aproximadamente 18°C bajo vacío. La mezcla obtenida se agregó a 49 partes de aceite de girasol y se mezcló bajo vacío a aproximadamente 18°C durante 1 minuto.

15 A esta mezcla se agregaron 41,2 partes de harina y 0,6 partes de copos de perejil (seco) y la mezcla resultante se agitó bajo vacío a aproximadamente 18°C durante 30 segundos. la dispersión resultante fue estable durante más de un mes a temperatura ambiente sin substancial exudación de aceite.

Ejemplo 6

Se preparó una dispersión con la composición siguiente (% en peso sobre producto final):

	Harina	49%
20	Piezas de hierba secas	1%
	Aceite de girasol	45%
	Grasa en polvo micronizada (véase Ejemplo 5)	5%

El producto se preparó mezclando todos los ingredientes a temperatura ambiente usando un equipo de mezclado Ultraturax. El producto no mostró exudación de aceite durante un mes.

25 **Ejemplo 7**

Se preparó una dispersión similar a la del Ejemplo 6, usando, sin embargo, 47,5 % en peso de aceite de girasol y 2,5% en peso de grasa micronizada preparada en el Ejemplo 1. El tratamiento fue el mismo. Cuando se almacenó a 5°C durante un mes, el producto mostró mínima exudación de aceite.

Ejemplos 8 a 10

Se repitió el Ejemplo 1; sin embargo, en lugar de Rp70, se micronizó SF69 (aceite de girasol hidrogenado hasta un punto de derramamiento de 69°C) y se usó como producto hidrogenado en la preparación de la emulsión.

5 Con el fin de investigar la forma en que Ta (Temperatura de equilibrio en autoclave) influye en la morfología de los polvos después de la micronización, se llevaron a cabo tres experimentos diferentes a Ta = Tm-10°C (Ejemplo 8), Ta = Tm-5°C (Ejemplo 9) y Ta = Tm (Ejemplo 10) respectivamente, con P = 18 MPa, en los cuales Tm es el punto de fusión del producto hidrogenado, para Rp69 en este ejemplo de 69°C.

10 La difracción por rayos x mostró que todos los polvos micronizados están en la forma α-polimorfa. El análisis mediante SEM no muestra diferencias reales en la morfología dentro del intervalo de temperaturas elegido, aunque para Tm -10°C (59°C) y Tm -5°C (64°C), la morfología parece ser un poco más quebradiza que para Tm (69°C).

Emulsiones modelo

Se prepararon emulsiones modelo usando condiciones convencionales y se almacenaron a 15°C y 25°C. En la Tabla 6, se muestra un resumen de la exudación de aceite (O.E.) y de los valores Bostwick (BW) medidos como función del tiempo de almacenamiento.

15 Tabla 6: Resultados de los Ejemplos 8-10. Valores de exudación de aceite (O.E. [%]) y Bostwick (BW [cm]) como función del tiempo y temperatura de almacenamiento

Ejemplo	Tm [°C]	P [MPa]	Valor Bostwick [cm]					
			Inicio	2 semanas	5 semanas	9 semanas		
8	59	18	10	10	10	9		
9	64	18	12	11	11	10		
10	69	18	10	9	10	10		
O.E. a 15°C				O.E. a 25°C				
			2 semanas	5 semanas	9 semanas	2 semanas	5 semanas	9 semanas
8			0	0	0	0,8	1,1	1,5
9			0	0	0	0	1,1	1,5
10			0	0	0	1,5	3,8	5,3

Los resultados muestran que a Tm de 59°C y 64°C, se lograron buenos valores de O.E. y BW después de 9 semanas. A Tm = 69°C, la exudación de aceite a 25°C es menos favorable.

20 Las fotografías SEM ampliadas (ampliación 500x) de los polvos micronizados de los Ejemplos 8, 9 y 10, se muestran en las Figuras 8, 9 y 10, respectivamente.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para la preparación de una dispersión comestible que comprende aceite y agente estructurante y una o más de una fase acuosa y/o una fase sólida, en la cual la dispersión se forma mezclando aceite, partículas de agente estructurante sólido y la fase acuosa y/o la fase sólida, en el que el agente estructurante es grasa comestible y en el que las partículas de agente estructurante sólido tienen una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrónico.
- 2.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la dispersión comestible es una emulsión que contiene agua y aceite, que opcionalmente incluye una fase sólida.
- 10 **3.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que las partículas de agente estructurante sólido tienen un diámetro promedio $D_{3,2}$ de 60 μm o menor.
- 4.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas de agente estructurante sólido tienen un tamaño de partícula promedio $D_{3,2}$ de 30 μm o menor.
- 5.** Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas de agente estructurante sólido se preparan usando un procedimiento de micronización.
- 15 **6.** Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las partículas de agente estructurante sólido se preparan mediante la preparación de una mezcla homogénea de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico a una presión de 5-40 MPa y expandiendo la mezcla a través de un orificio, bajo condiciones tales que se aplica un chorro de pulverización en el cual el agente estructurante se solidifica y microniza.
- 7.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la mezcla homogenizada comprende aceite.
- 20 **8.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la mezcla homogenizada comprende 10-90% en peso en base al peso de la suma de aceite y agente estructurante.
- 9.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 ó 8, en el que la temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico es tal, que la mezcla forma una mezcla homogénea.
- 25 **10.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico está por debajo del punto de derramamiento del agente estructurante a presión atmosférica y por encima de la temperatura a la cual se produce la separación de fase de la mezcla.
- 11.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que se aplica además un chorro de gas al chorro de pulverización.
- 30 **12.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el chorro de gas está en una posición tal que se reduce o evita la recirculación de material expandido a través del orificio.
- 13.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, en el que el gas procedente del chorro de gas fluye esencialmente de manera tangencial con respecto a la dirección del chorro de pulverización.
- 35 **14.** Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que el chorro de pulverización se pulveriza dentro de una cámara de recogida, y dentro de la cámara de recogida se suministra un flujo de gas que tiene una temperatura inferior al punto de derramamiento del agente estructurante.

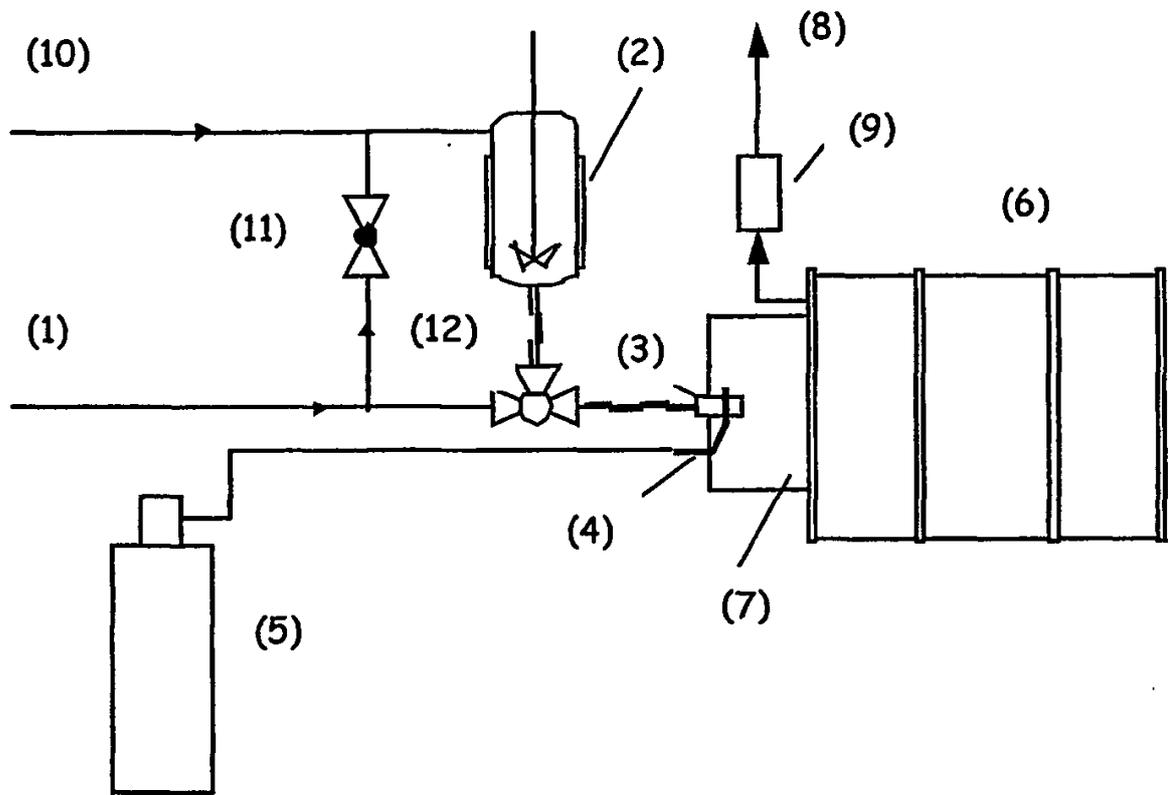


Fig. 1/10

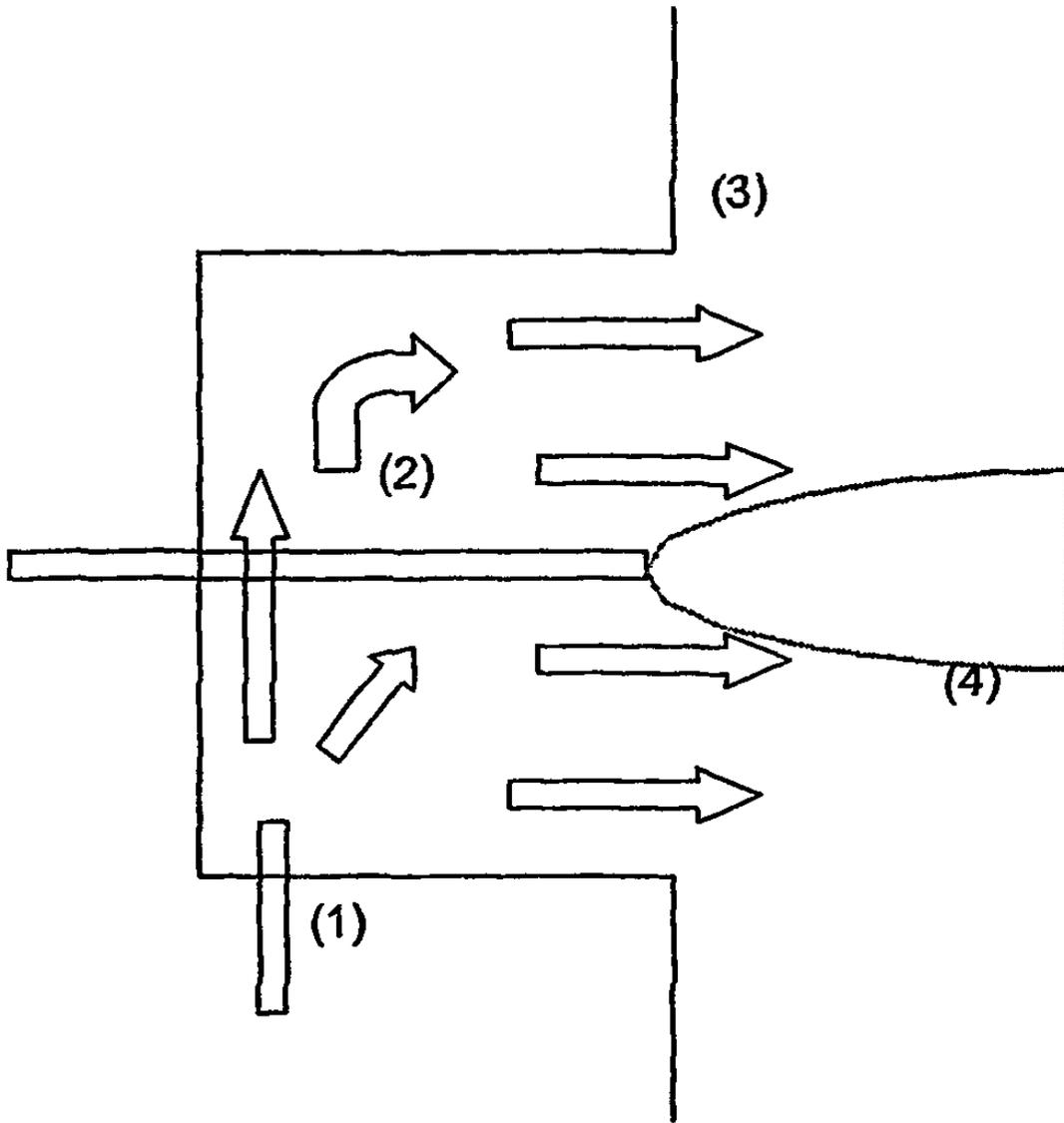


Fig. 2/10

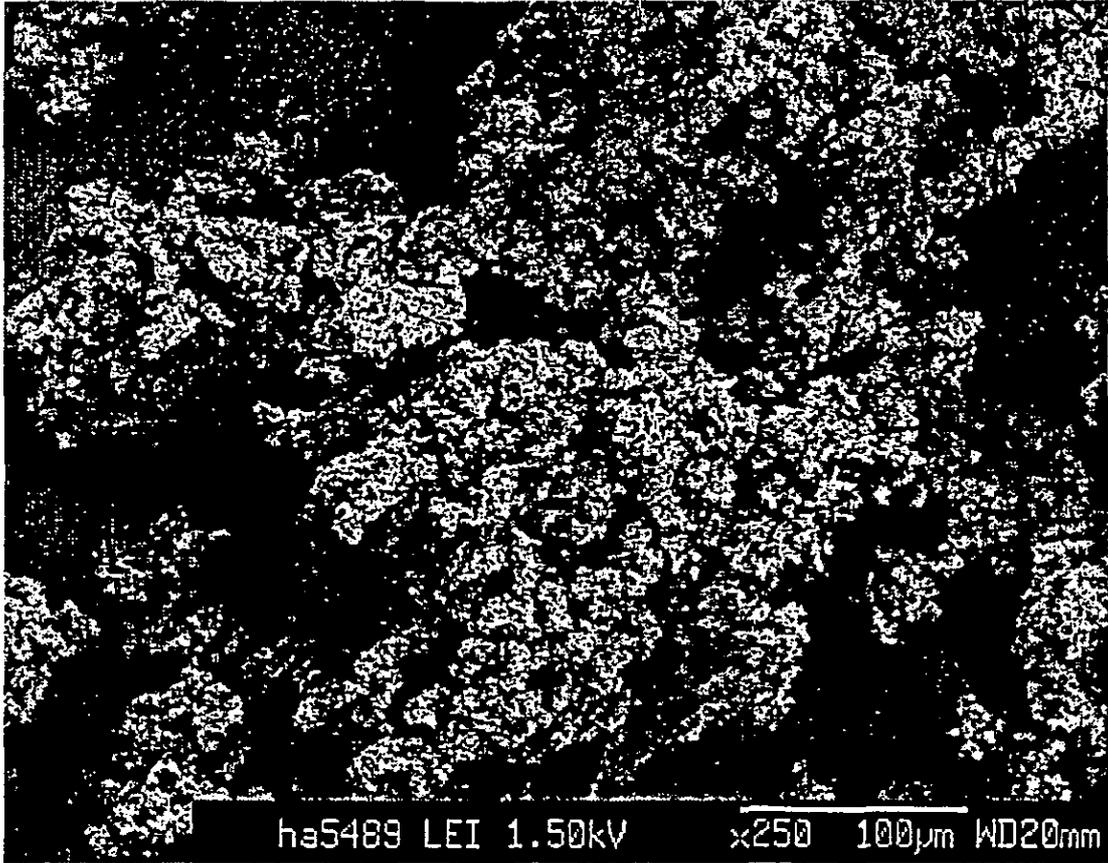


Fig. 3/10

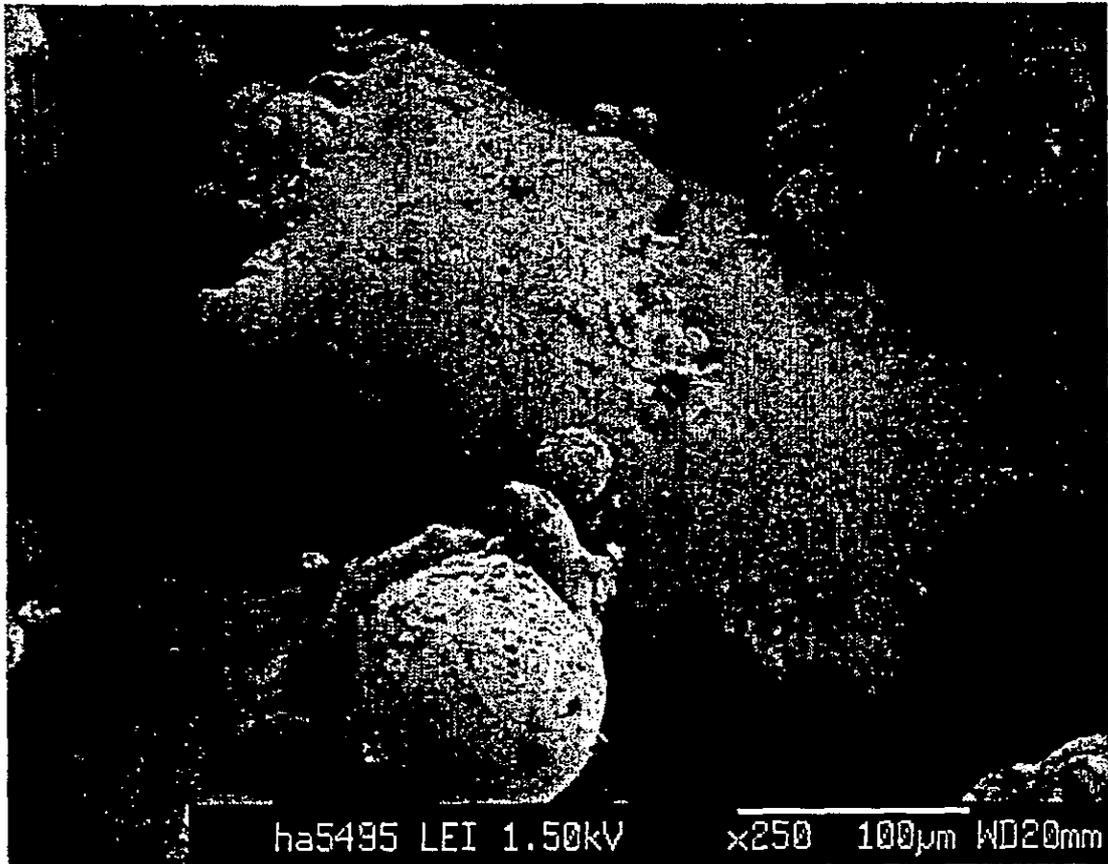


Fig. 4/10

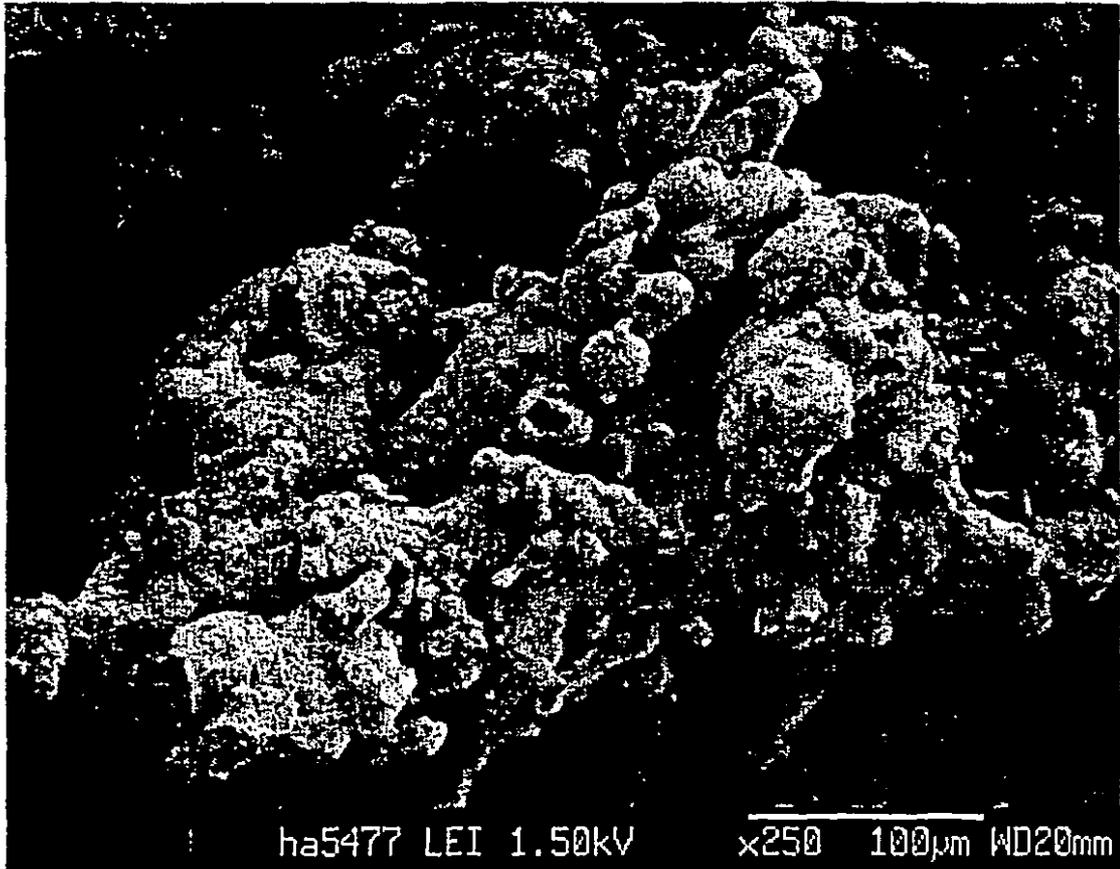


Fig. 5/10

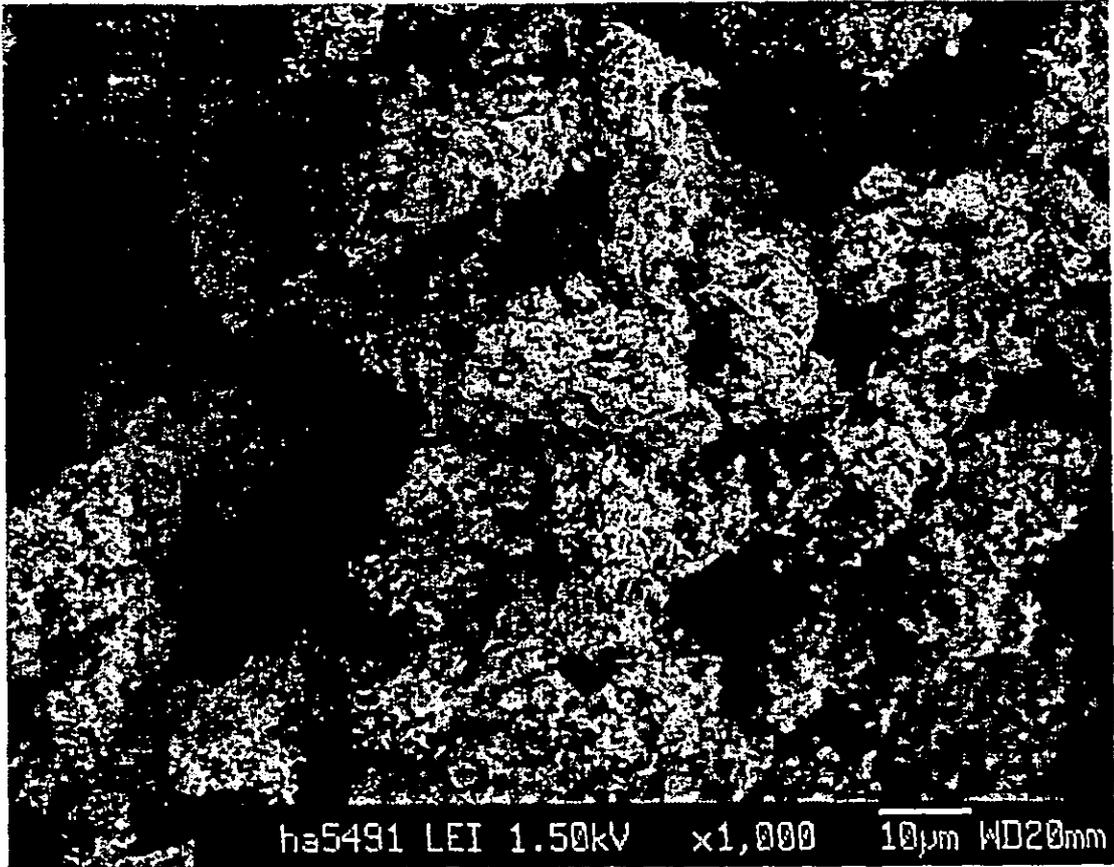


Fig. 6/10

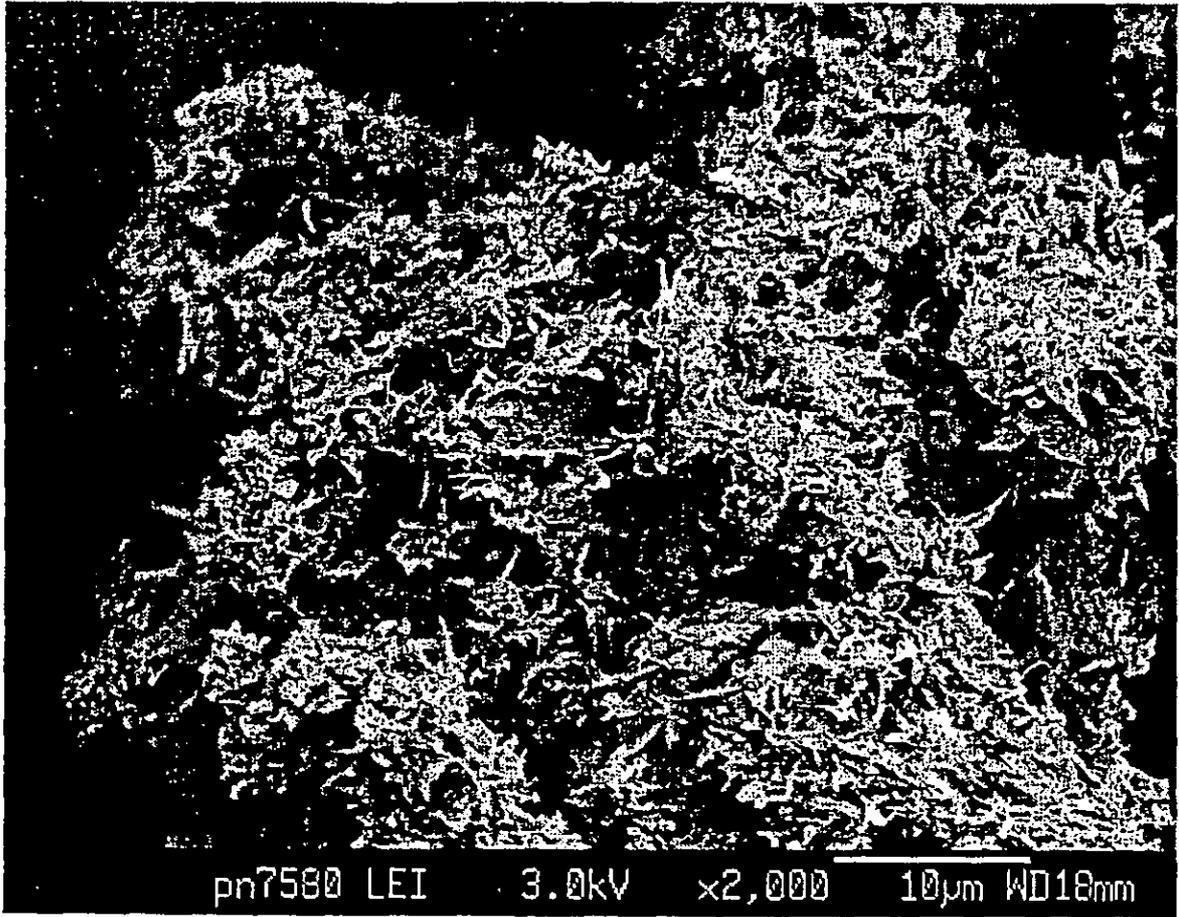


Fig. 7/10

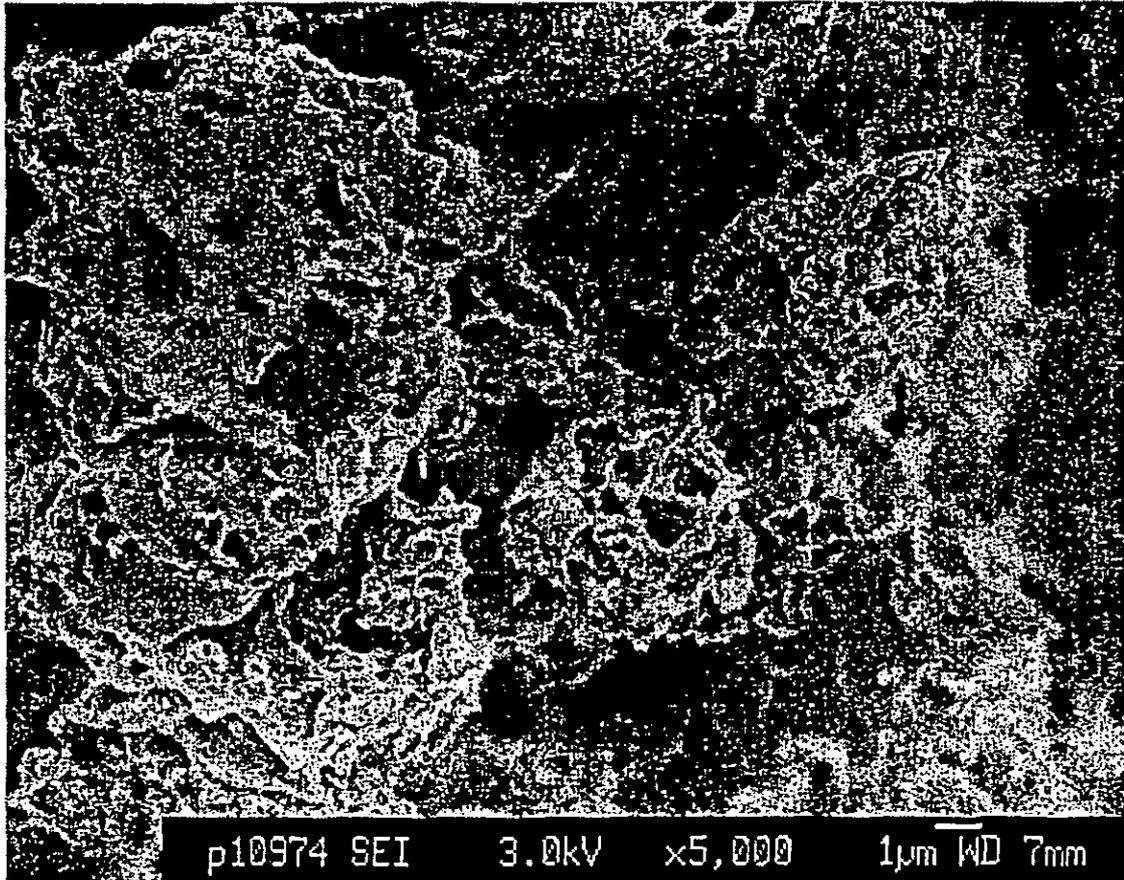


Fig. 8/10

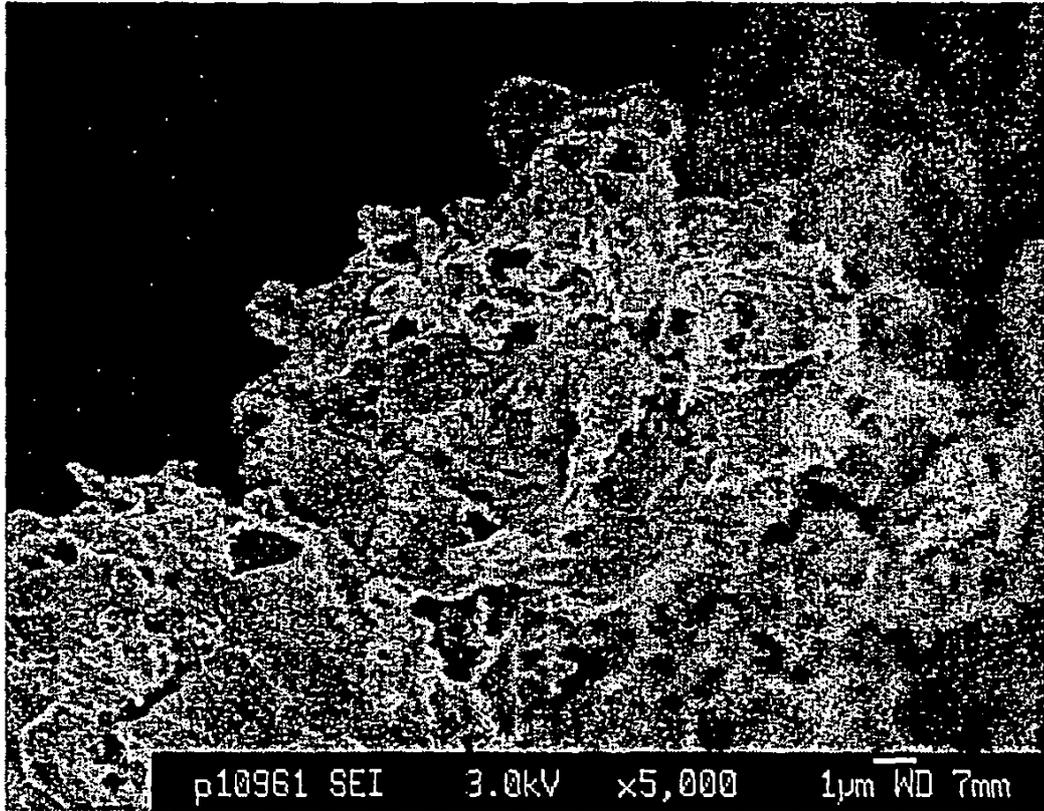


Fig. 9/10

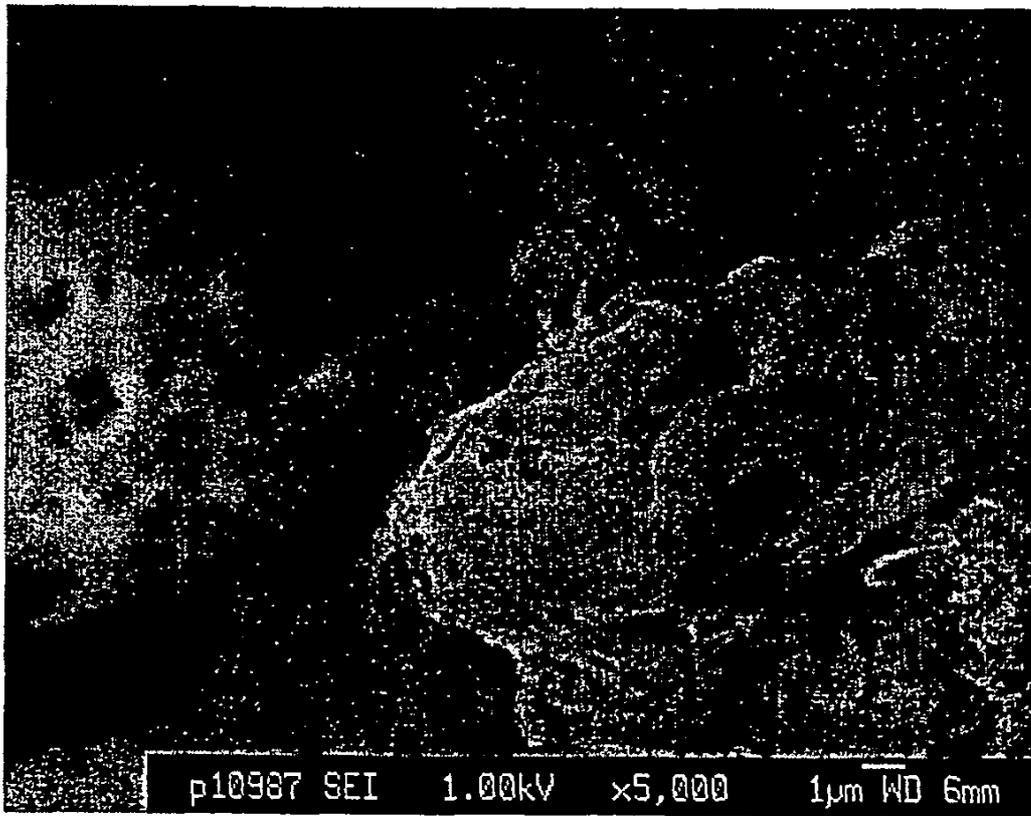


Fig. 10/10