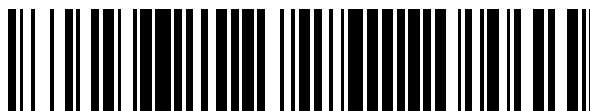


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 277**

51 Int. Cl.:
A23C 9/20 (2006.01)
A23J 3/32 (2006.01)
A23K 1/00 (2006.01)
A23K 1/16 (2006.01)
A23L 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04740692 .1**
96 Fecha de presentación: **06.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1643845**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

54 Título: **FORMULACIONES PULVERULENTAS DE INGREDIENTES ACTIVOS SOLUBLES EN GRASAS.**

30 Prioridad:
15.07.2003 EP 03016054

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

73 Titular/es:
DSM IP ASSETS B.V.
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL

72 Inventor/es:
FUNDA, Elger y
HUBER, Torsten

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 375 277 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

Formulaciones pulverulentas de ingredientes activos solubles en grasas

5 La presente invención se refiere a nuevas formulaciones pulverulentas estables que comprenden un ingrediente activo soluble en grasas, y a un procedimiento para su preparación. Las nuevas composiciones de esta invención se pueden utilizar como aditivos para alimentos, bebidas, piensos, cosméticos o fármacos para incorporar dichos ingredientes solubles en grasas en formas de aplicación de este tipo.

10 El documento US 2897118 describe composiciones activas de vitamina A muy estables que se preparan haciendo reaccionar juntos formaldehído y caseína parcialmente hidrolizada en presencia de éster de vitamina A.

15 El documento WO 0174175 A describe un polvo que contiene un aceite sensible al oxígeno, obtenido al secar una emulsión del aceite, en donde el aceite está encapsulado dentro de una proteína formadora de película que, antes del secado para formar el polvo, ha sido calentada en disolución, en presencia de un hidrato de carbono, durante un tiempo para proporcionar productos de reacción de Maillard suficientes para proporcionar resistencia a la oxidación.

20 El documento US 5143737 describe un método para la modificación de un pienso para un mamífero rumiante, de modo que el mamífero producirá una grasa de leche o una grasa de carne modificada, método que comprende: (a) producir una emulsión de (i) una sustancia alimenticia no tóxica a encapsular; y (ii) un material reticulable no tóxico y sensible a los ácidos que rodeará y encapsulará la sustancia, con la condición de que en la emulsión no esté presente producto químico reticulante añadido alguno; (b) someter la emulsión a condiciones de reacción que reticulen al material reticulable y encapsulen la sustancia.

25 Más específicamente, la presente invención se refiere a formulaciones pulverulentas estables que comprenden un ingrediente activo soluble en grasas en una matriz de una composición de proteínas lácteas, en donde la composición de proteínas lácteas contiene adicionalmente una proteína vegetal, en donde la proteína láctea está parcialmente hidrolizada o la proteína vegetal es un hidrolizado de proteína vegetal, o en donde la proteína láctea está parcialmente hidrolizada y la proteína vegetal es un hidrolizado de proteína vegetal, y en donde la proteína está
30 térmicamente reticulada con un azúcar reductor o un derivado de azúcar reductor, en donde la reticulación de la proteína se consigue sometiendo el polvo seco a tratamiento térmico.

35 Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "proteína láctea" denota cualquier proteína nativa que se encuentra en la leche, particularmente leche de vaca, y proteínas parcialmente hidrolizadas obtenidas a partir de la misma tales como caseinatos y caseinatos hidrolizados o parcialmente hidrolizados, lactoglobulinas, proteínas del suero lácteo o leche en polvo y sus hidrolizados que se pueden obtener por métodos conocidos (p. ej. mediante un tratamiento de carácter ácido o alcalino de la proteína, o mediante tratamiento enzimático con una proteasa) con un grado de hidrólisis (DH – siglas en inglés) de, p. ej., hasta 25%, hasta 15% o hasta 10%. Especialmente preferidos son caseinatos tales como caseinato de sodio, e hidrolizados o caseinatos parcialmente hidrolizados, aislados de
40 proteínas del suero de leche o proteínas del suero de leche hidrolizadas con un contenido en proteínas mayor que 80% en peso y un grado de hidrólisis de hasta 25%, hasta 15% o hasta 10%.

45 En un aspecto particular de la invención, se utiliza un hidrolizado de proteína vegetal, del que al menos el 80% tiene una distribución del peso molecular inferior a 2500 Dalton. Proteínas de este tipo pueden estar presentes en las formulaciones de la invención en una cantidad de 2-20% en peso, basada en la cantidad total de proteínas en la formulación seca. El uso de mezclas con proteínas vegetales o hidrolizados de proteínas vegetales puede reducir la pérdida de ingrediente activo en el tratamiento térmico de la formulación y puede mejorar la estabilidad del ingrediente activo. La expresión "composición de proteínas lácteas" comprende, así, proteína láctea y/o proteínas lácteas parcialmente hidrolizadas, así como mezclas de las mismas con proteínas vegetales o proteínas vegetales
50 hidrolizadas.

55 La expresión "ingrediente activo soluble en grasas" tal como se utiliza en esta memoria denota cualquier ingrediente fisiológicamente activo que sea soluble en lípidos o insoluble o escasamente soluble en agua. Ejemplos de ingredientes activos solubles en grasas de este tipo son vitaminas solubles en grasas, a saber, vitaminas A, D, E y K, y derivados de las mismas tales como ésteres de vitamina A, p. ej. acetato y palmitato de vitamina A, y ésteres de vitamina E, p. ej. acetato de tocoferol; carotenoides y derivados de carotinoides, p. ej. son α - o β -caroteno, 8'-apo- β -carotenal, ésteres del ácido 8'-apo- β -carotenoico tales como el éster etílico, cantaxantina, astaxantina, ésteres de astaxantina, licopeno, luteína, zeaxantina o crocetina y sus derivados; ácidos grasos poli-insaturados, p. ej. ácido eicosapentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido araquidónico y ácido y/o éster etílico del ácido -linolénico.
60 Ingredientes solubles en grasas de este tipo pueden estar presentes en las formulaciones de acuerdo con la presente invención en una cantidad de hasta 55% en peso.

- En otro aspecto de la invención, las nuevas formulaciones contienen adicionalmente un azúcar reductor, p. ej. glucosa, fructosa, sacarosa o xilosa, o un derivado de azúcar reductor, p. ej. un desoxi-azúcar tal como 2-desoxi-D-ribosa o raminosa, o un amino-azúcar, p. ej. una glucosamina tal como 2-amino-2-desoxi-D-glucosa. El azúcar puede estar presente en una cantidad de hasta 15% en peso, preferiblemente 5-15% en peso, especialmente 5-9% en peso, basado en la masa seca de la formulación. Formulaciones de este tipo pueden ser sometidas a un tratamiento térmico para determinar la reticulación del azúcar con la proteína en una reacción de tipo Maillard. La reticulación también se puede conseguir mediante tratamiento con enzimas tales como transglutaminasa. Se ha encontrado que las formulaciones reticuladas exhiben una estabilidad incrementada.
- 5 Aspectos particulares de la presente invención que se definen por las reivindicaciones, se refieren a formulaciones en donde la composición de proteínas lácteas es:
- Un caseinato, especialmente caseinato de sodio;
- 15 una mezcla de caseinato, especialmente caseinato de sodio, y un azúcar reductor, p. ej. fructosa;
- una mezcla de caseinato, en especial caseinato de sodio, una proteína vegetal hidrolizada, especialmente proteína de arroz o soja o patata, y un azúcar reductor, p. ej. fructosa;
- 20 una mezcla de caseinato, especialmente caseinato de sodio, y un hidrato de carbono o un derivado de hidrato de carbono y/o una proteína vegetal hidrolizada, en especial proteína de arroz o soja o patata hidrolizada, y un azúcar reductor, p. ej. fructosa;
- una mezcla de caseinato hidrolizado, especialmente caseinato de sodio hidrolizado y un azúcar reductor, p. ej. fructosa;
- 25 una mezcla de caseinato hidrolizado, especialmente caseinato de sodio hidrolizado, una proteína vegetal hidrolizada, especialmente proteína de arroz o soja o patata, y un azúcar reductor, p. ej. fructosa;
- 30 una mezcla de caseinato hidrolizado, especialmente caseinato de sodio hidrolizado, y un hidrato de carbono o derivado de hidrato de carbono y/o una proteína vegetal hidrolizada, especialmente proteína de arroz o soja o patata hidrolizada, y un agente reductor, p. ej. sacarosa.
- De acuerdo con la invención, las nuevas formulaciones se pueden obtener mediante un procedimiento que comprende preparar una emulsión acuosa del ingrediente activo soluble en grasas y la composición de proteínas lácteas, si se desea, añadiendo un azúcar reductor, convertir la emulsión en un polvo seco y, si se requiere, someter el polvo seco a reticulación del azúcar con la proteína mediante tratamiento térmico o reticulación de la proteína mediante tratamiento con una enzima reticulante.
- 35 De manera adecuada, en una primera etapa del procedimiento de la invención, la composición de proteínas lácteas se dispersa en agua. Después de ello, el ingrediente activo soluble en grasas se emulsiona, adecuadamente en un estado líquido, es decir con calentamiento adecuado y/o en forma de una disolución en un disolvente apropiado, en la dispersión acuosa de la proteína. Alternativamente, una suspensión del componente activo sólido puede producirse mediante procesos apropiados tales como molienda. Después, se pulveriza la emulsión, opcionalmente después de la separación del disolvente en exceso. La pulverización se puede efectuar utilizando una tecnología convencional de secado por pulverización, secado por pulverización en combinación con granulación en lecho fluido (esta última técnica comúnmente conocida como secado por atomización en lecho fluido o FSD) o mediante una técnica de captura de polvo, en la que gotitas de emulsión atomizadas son capturadas en un lecho de un absorbente tal como almidón o silicato de calcio o ácido silícico o carbonato de calcio o mezclas de los mismos y, subsiguientemente, se secan.
- 40 Finalmente, todavía en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a alimentos, bebidas, piensos, cosméticos y fármacos que comprenden las nuevas formulaciones de la presente invención.
- 45 Las nuevas formulaciones de esta invención pueden contener, además, adyuvantes y/o excipientes tales como uno o más de un mono-, di-, oligo- o poli-sacárido, un triglicérido, un antioxidante soluble en agua, un antioxidante soluble en grasas, humectantes tales como glicerol, sorbitol, polietilenglicol, propilenglicol, extendedores y solubilizantes, ácido silícico, silicato de Ca, carbonato de Ca y agua.
- 50 Ejemplos de monosacáridos y disacáridos que pueden estar adicionalmente presentes en las formulaciones de la presente invención son sacarosa, azúcar invertido, glucosa, fructosa, xilosa, lactosa y maltosa. Ejemplos de oligosacáridos o polisacáridos que pueden estar adicionalmente presentes en las composiciones de la presente

invención son goma xantano, goma de acacia, peptinas, gomas de guar y de carouba, alginatos, celulosas, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa, almidón, almidón modificado e hidrolizados de almidón tales como dextrinas y maltodextrinas, especialmente en el intervalo de 5-65 equivalentes de dextrosa (en lo que sigue: DE) y jarabe de glucosa, especialmente en el intervalo de 20-95 DE. La expresión "equivalente de dextrosa" (DE) denota el grado de hidrolización y es una medida de la cantidad de azúcar reductor calculada como D-glucosa, basada en el peso seco. El almidón nativo tiene un DE próximo a 0, mientras que la glucosa tiene un DE = 100.

El triglicérido es adecuadamente un aceite o grasa vegetal tal como aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de maní, aceite de palma, aceite de nuez de palma, aceite de semilla de algodón o aceite de coco.

El antioxidante soluble en agua puede ser ácido ascórbico y sales del mismo, p. ej. ascorbato de sodio, y similares. El antioxidante soluble en grasas puede ser un tocoferol, p. ej. dl- α -tocopherol (es decir, tocoferol sintético), d- α -tocopherol (es decir, tocoferol natural), β - y γ -tocopherol y mezclas de los mismos; ésteres del ácido ascórbico de ácidos grasos tales como palmitato o estearato de ascorbilo; butil-hidroxi-tolueno (BHT); butil-hidroxi-anisol (BHA); galato de propilo; o t-butil-hidroxi-quinolina; o 6-etoxi-1,2-dihidroxi-2,2,4-trimetilquinolina (EMQ).

Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplo 1 (Ejemplo de la Técnica Anterior)

75 g de caseinato de sodio se añadieron a 300 ml de agua y 13,2 g de glicerol. La mezcla se calentó hasta 60°C hasta que se produjo la disolución. A esta disolución se añadieron 15,1 g de azúcar fructosa, y el pH de la disolución se ajustó a $6,5 \pm 0,2$. Después de ello, 52,3 g de acetato de vitamina A ($2,1 \times 10^6$ UI de vitamina A/g estabilizadas con etoxiquina) se emulsionaron en la disolución de la matriz, tras lo cual la mezcla se agitó durante 45 minutos a 60°C. La fase interna de la emulsión exhibía entonces un tamaño medio de partículas de aproximadamente 350 nm. Después, la emulsión se diluyó con aprox. 100 ml de agua y aproximadamente 300 g de la emulsión se atomizaron en una bandeja de atomización en un lecho de silicato de Ca a aproximadamente 5°C por medio de una boquilla atomizadora rotatoria. Las perlititas, así obtenidas, se separaron del silicato de Ca en exceso mediante tamizado y secado. Se obtuvieron aprox. 120 g de polvo seco con un contenido en vitamina A de aprox. 750.000 UI de A/g.

50 g del polvo seco, así obtenido, se reticularon mediante tratamiento térmico del polvo a 135°C en un secador rotatorio durante 30 minutos. El producto, así obtenido, tenía un contenido en vitamina A de aprox. 450.000 UI por g y era insoluble en agua caliente.

Ejemplo 2

72,4 g de caseinato de sodio y 8 g de hidrolizado de proteína de soja (distribución del peso molecular $< 2000 D \cong 90\%$) se añadieron a 300 ml de agua y 9,5 g de glicerol y se disolvieron a 60°C. A esta disolución se añadieron 14,5 g de azúcar fructosa y el pH de la disolución se ajustó a $6,5 \pm 0,2$. Después de ello, 48 g de acetato de vitamina A ($2,1 \times 10^6$ UI de vitamina A/g estabilizadas con etoxiquina) se emulsionaron en la disolución de matriz, tras lo cual la mezcla se agitó durante 45 minutos a 60°C. La fase interna de la emulsión exhibía entonces un tamaño medio de partículas de aproximadamente 380 nm. Aproximadamente 300 g de la emulsión se tamizaron en una bandeja de atomización en analogía al proceso descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron aproximadamente 100 g de polvo seco con un contenido en vitamina A de aprox. 735.000 UI por g.

50 g del polvo seco, así obtenido, se reticularon mediante tratamiento térmico del polvo a 125°C en un secador de lecho fluido durante 30 minutos. El producto, así obtenido, tenía un contenido en vitamina A de aprox. 605.000 UI por g y era insoluble en agua caliente.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Formulaciones pulverulentas estables que comprenden un ingrediente activo soluble en grasas en una matriz de una composición de proteínas lácteas, en donde la composición de proteínas lácteas contiene adicionalmente una proteína vegetal,
 en donde la proteína láctea está parcialmente hidrolizada o la proteína vegetal es un hidrolizado de una proteína vegetal, o en donde la proteína láctea está parcialmente hidrolizada y la proteína vegetal es un hidrolizado de proteína vegetal, y
 10 en donde la proteína está térmicamente reticulada con un azúcar reductor o un derivado de un azúcar reductor, en donde la reticulación de la proteína se consigue sometiendo el polvo seco a tratamiento térmico.
- 15 2.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de proteínas lácteas es una proteína láctea nativa o una proteína láctea parcialmente hidrolizada con un grado de hidrólisis de hasta 25% o mezclas de las mismas con un contenido en proteínas de más de 80% en peso.
- 20 3.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de proteínas lácteas es una proteína láctea nativa o una proteína láctea parcialmente hidrolizada con un grado de hidrólisis de hasta 15% o mezclas de las mismas que tienen un contenido en proteínas de más de 80% en peso.
- 25 4.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de proteínas lácteas es una proteína láctea nativa o una proteína láctea parcialmente hidrolizada con un grado de hidrólisis de hasta 10% o mezclas de las mismas que tienen un contenido en proteínas de más de 80% en peso.
- 5.- Formulaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la proteína láctea es un caseinato o un caseinato parcialmente hidrolizado.
- 30 6.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la proteína láctea es un caseinato y la proteína vegetal es un hidrolizado de una proteína vegetal.
- 7.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la proteína láctea es un caseinato parcialmente hidrolizado y la proteína vegetal es una proteína vegetal o un hidrolizado de proteína vegetal.
- 35 8.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en donde el peso molecular medio de al menos el 80% del hidrolizado de proteína vegetal es inferior a 2500 Dalton.
- 9.- Formulaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la proteína vegetal o el hidrolizado de proteína vegetal se obtiene de proteína de patata, proteína de soja, proteína de trigo, proteína de guisante, proteína de arroz o proteína de lupina.
- 40 10.- Formulaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la composición de proteínas lácteas contiene adicionalmente un hidrato de carbono o un derivado de hidratos de carbono, p. ej. sacarosa, azúcar invertido, glucosa, fructosa, xilosa, lactosa, maltosa, goma xantano, goma de acacia, pectinas, gomas de guar y de carouba, alginatos, celulosas, derivados de celulosa, almidón, almidón modificado e hidrolizados de almidón tales como dextrinas y maltodextrinas, especialmente en el intervalo de 5-65 equivalentes de dextrosa (en lo sigue: DE) y jarabe de glucosa, especialmente en el intervalo de 20-95 DE.
- 45 11.- Formulaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende, además, un adyuvante.
- 50 12.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el adyuvante es silicato de calcio, ácido silícico, almidón o carbonato de calcio, o mezclas de los mismos.
- 55 13.- Formulaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde los ingredientes activos solubles en grasas son vitamina A, D, E o K o un carotenoide, o un ácido graso poli-insaturado o ésteres de los mismos o mezclas de los mismos.
- 14.- Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el ingrediente activo soluble en grasas está mezclado con un aceite o grasa vegetal o animal, p. ej. aceite de girasol, aceite de palma o aceite de maíz.
- 60 15.- Formulaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde el agente reductor es glucosa, fructosa, sacarosa o xilosa.

16.- Formulaciones pulverulentas estables de acuerdo con la reivindicación 1 ó 7, en donde la proteína láctea es una proteína láctea parcialmente hidrolizada con un grado de hidrólisis de 3,5% a 25%.

5 17.- Alimentos, bebidas, piensos, cosméticos o fármacos que comprenden una formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

10 18.- Procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, que comprende preparar una emulsión acuosa del ingrediente activo soluble en grasas y de la composición de proteínas lácteas, añadir un azúcar reductor o un derivado de azúcar reductor, convertir la emulsión en un polvo seco y someter el polvo seco a reticulación de la proteína mediante tratamiento térmico.