

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 172**

51 Int. Cl.:

A23C 9/152 (2006.01)

A23L 1/304 (2006.01)

A23L 2/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09758011 .2**

96 Fecha de presentación: **02.06.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2285229**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **Producción de citrato de magnesio y potasio y su uso**

30 Prioridad:
02.06.2008 IL 19187608

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2012

73 Titular/es:
GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES LTD.
(100.0%)
117 Hahistadrut Avenue P.O. Box 10636
26118 Haifa Bay, IL

72 Inventor/es:
PAIKIN, MICHAEL y
GUIGUI, NISSIM

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Producción de citrato de magnesio y potasio y su uso

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de citrato de magnesio y potasio y a sus usos.

Antecedentes de la invención

Se considera que la siguiente técnica anterior como relevante para la comprensión de la invención

Técnica anterior

1. Documento US 4985593, Walsdorf y col., "Magnesium Potassium Citrate",
2. Documento US 5219889, Walsdorf y col., "Dietary supplementation with potassium Magnesium Citrate",
3. Documento 7391246, Rushforth, "Dietary supplementation with stoichiometrically specific magnesium citrate".
4. Documento US 6287607, Pak y col., "Potassium calcium citrate compositions and methods therefore".
5. Documento US 4551342, Nakel y col., "Beverages containing specific cation-edible acid mixtures for improved flavor impression"
6. Documento US 5432200, Walsdorf y col., "Method for increasing urinary excretion of electrolytes"
7. Documento US 4867989, Silva et al., "Chewing gum mineral supplement"
8. Documento US 4738856 de 19/04/1988, Clark "Beverages and method for making a beverage for the nutritional supplementation of calcium in humans"
9. Documento US 4582709, Peters y col., "Chewable mineral supplement"
10. "The effect of varying molar ratios of potassium magnesium citrate on thiazide-induced hypokalemia and magnesium loss", Ruml, Wuermster, Poindexter and Pak, Journal of clinical pharmacology (1998), 38 (11), 1035-1041.
11. "Reduction of renal stroke risk by potassium-magnesium citrate during 5 weeks of bed rest" Zerwekh, Odvina, Wuermser, Pak, Journal of Urology (2007), 177(6), 2179-2184.
12. Documento US 20070003613 A1, Christy y col., "Preparation to support maintenance of acid-alkaline balance in the human body and methods directed to using same".
13. Documento DE 202006012450 UI, "Soft drink base concentrate and beverage with base-forming minerals".
14. Documento US 20050197402, Rushforth Dennis, "Dietary supplementation with stoichiometrically specific potassium magnesium citrate".
15. Documento US 4895980, Walsdorf y col., "Method of manufacturing magnesium potassium citrate"
16. Documento US 6616955, Nunes y col., "Beverage compositions comprising palatable calcium and magnesium sources".
17. Documento WO 2007/107999, Paikin y col., "Calcium enrichment compositions method of production thereof and use", destinado al problema de enriquecimiento de un producto con minerales, en este caso calcio.

Sumario de la invención

La presente invención va destinada a composiciones que comprenden magnesio comestible que son estables en alimentos y bebidas. La composición está formada por magnesio, potasio y citrato como componentes activos. Está basado en el hecho de que aumentando la cantidad de magnesio, es decir la proporción molar, con respecto a la de potasio en dicho sistema de tres componentes de 1:4 como se conocía previamente hasta 1:1 ó 2,5:1 da lugar a una composición que es más eficaz para aumentar la captación de magnesio. Las composiciones que comprenden magnesio de la presente invención son estables, en varias formas de alimento, así como también en bebidas que contienen proteínas, o en sus concentrados, y no se separan de la fase líquida incluso durante largos períodos de almacenamiento. La composición que comprende magnesio de la presente invención resulta apetitosa y no afecta a las propiedades organolépticas de la bebida o del concentrado de bebida en el cual se introduce y, de este modo, sirve como complemento eficaz de magnesio (agente de enriquecimiento) para bebidas y alimentos sólidos.

De este modo, la presente invención va destinada a una composición seca rica en magnesio que comprende:

- (i) al menos una fuente de magnesio;
- (ii) al menos una fuente de potasio; y
- (iii) al menos una fuente de citrato;

en la que la composición presenta una densidad aparente de 0,35 a 0,75 g/cm³ y comprende del 8 % al 15 % (peso/peso) de magnesio y del 7,5 % al 16 % (peso/peso) de potasio y del 75 % al 80 % a de citrato en base al peso en seco. Más preferentemente, la composición comprende del 9 % al 13 % (peso/peso) de magnesio y del 8 % al 12 % de potasio (peso/peso) en base seca y la densidad aparente es de 0,55 a 0,65 g/cm³.

La composición puede además comprender agentes colorantes naturales o artificiales, emulsionantes, modificadores de sabor u otros aditivos alimentarios tales como conservantes alimentarios y estabilizadores. En particular, la

- composición rica en magnesio de la invención se usa para enriquecer bebidas con magnesio, especialmente leche, bebidas similares a leche, leche de soja y bebidas que contienen proteínas enriquecidas de forma natural o artificial. Puede ser bien soluble en la bebida o bien existir como adición suspendida. La composición enriquecida con magnesio introducida en la bebida es estable durante un período de al menos 90 días, en los cuales tiene lugar la sedimentación de menos del 5 % (peso/peso) de la composición fuera de la bebida. Debe apreciarse que "estable" se refiere al hecho de que la composición enriquecida con magnesio permanece dentro de la fase líquida sin sustancialmente sedimentación alguna. Por "sin sustancialmente" se entiende que menos del 5 % de la composición precipita. Permanecer dentro del líquido significa al menos uno de suspendido, permanecer disuelto y permanecer unido a un sólido suspendido o líquido.
- 10 La fuente de magnesio se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, citrato de magnesio o sus mezclas.
- La fuente de citrato se selecciona entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido cítrico monohidratado, sal mono-, di- o trisódica de ácido cítrico, sal mono-, di- o tripotásica de ácido cítrico o citrato de amonio.
- Al menos la fuente de potasio se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de potasio, citrato de potasio, bicarbonato de potasio o sus mezclas.
- 15 De acuerdo con la presente invención, la composición seca enriquecida con magnesio de la presente invención puede comprender una proporción molar de magnesio:potasio:citrato de 1:1:1 o de 5:2:4.
- La invención además va destinada a un procedimiento para producir una composición seca y rica en magnesio que comprende:
- 20 (i) disolver al menos una fuente de citrato en agua, agitando y enfriando;
(ii) añadir al menos una fuente de magnesio y al menos una fuente de potasio en la solución acuosa enfriada y agitada; y
(iii) secar la solución acuosa de magnesio para producir la composición seca rica en magnesio, en la que dicha composición comprende al menos el 8 % de magnesio en base al peso en seco, y al menos el 7,5 % de potasio en base al peso en seco.
- 25 La invención también está destinada a alimentos o a un producto nutricional que comprende la composición enriquecida con magnesio. El producto nutricional puede ser una bebida o concentrado de bebida que comprende la composición enriquecida en magnesio. En particular, las bebidas son leche y bebidas lácteas que pueden ser enriquecidas con proteínas, vitaminas, minerales o sus mezclas. Ejemplos no limitantes de bebidas se seleccionan entre leche de soja, leche de vaca, leche de camella, leche de cabra o sus mezclas y productos lácteos fermentados tales como yogures. Dichas bebidas pueden comprender además complementos comestibles adicionales seleccionados entre concentrados de coco, vainilla, fruta u hortalizas o aromatizantes.
- 30

Descripción detallada de las realizaciones

- De este modo, la presente invención va destinada a composiciones que comprenden magnesio, que son estables en alimentos y bebidas y en complementos de alimentos y bebidas. Las composiciones comprenden una proporción molar relativamente elevada de magnesio con respecto a potasio, por ejemplo de 1:1 a 2,5:1. Las composiciones resultan apropiadas para su uso en leche, leche de soja y otras bebidas "similares a la leche" y "que contienen leche", bebidas que contienen proteínas o sus mezclas. A pesar del gran número de complementos actualmente disponibles y conocidos en la técnica, muchos de estos complementos son inestables y precipitan a partir de la solución con el tiempo. Una limitación bastante importante asociada al uso de fuentes de magnesio en alimentos y bebidas tiene lugar en las bebidas que contienen proteínas. Esto es debido al hecho de que en el caso de que la fuente de magnesio sea soluble, los iones de Mg^{2+} interaccionan con las proteínas durante el tratamiento térmico (UHT o pasteurización); mientras que en el caso de que la fuente de magnesio sea una fuente insoluble, el material precipita de forma gradual durante el período de caducidad. La reducción de la precipitación no se logra fácilmente y normalmente se aplican distintos tipos hidrocoloides para mantener el magnesio uniformemente distribuido en la solución o en el alimento sobre el cual se ha producido la adición.
- 35 Los productos de la presente invención se pueden usar para satisfacer la demanda existente en el mercado de fuentes estables de magnesio, que resulten apropiadas para la adición a bebidas y alimentos. Los productos de la presente invención se usan como complementos y no afectan a las propiedades organolépticas o al sabor del alimento o bebida sobre el cual se añaden. Los productos de magnesio de la presente invención son por un lado estables y por otro no precipitan de forma típica durante el almacenamiento del alimento/bebida, incluso tras largos períodos de aproximadamente 90 días. Por consiguiente, no se requiere el uso de hidrocoloides para rebajar la precipitación en los productos de la presente invención.
- 40
- 45 La presente invención se refiere en particular a composiciones secas estables de magnesio orgánico, en forma de citrato de potasio y magnesio, a procedimientos para la preparación de estas composiciones y a su uso como complementos de magnesio. Los productos de esta invención pueden estar en forma de un sólido tal como polvo, copos, gránulos, un líquido tal como un concentrado de líquido, suspensión y microemulsión. Dichos productos
- 55

pueden ser consumidos bien de forma directa para mejorar la captación de magnesio o bien como aditivo en diferentes alimentos y bebidas para enriquecer estos productos de alimentos con magnesio. Las composiciones en cualquiera de las formas anteriormente mencionadas son estables en bebidas y en alimentos, sobre los cuales se añaden.

Las composiciones de la presente invención exhiben alta biodisponibilidad. Las composiciones de la presente invención son estables en los procedimientos de esterilización y pasteurización conocidos en la técnica y en el procesamiento de bebidas. La composición de la presente invención no requiere la co-adición de otros agentes con el fin de retener el magnesio en una suspensión estable. No obstante, la composición puede además comprender agentes colorantes naturales y artificiales, emulsionantes, modificadores de sabor u otros aditivos alimentarios como conservantes alimentarios.

En el presente documento se muestra un procedimiento para producir una composición seca y rica en magnesio de acuerdo con la presente invención.

En una primera etapa de mezcla, se disuelven ácido cítrico o sus sales en agua desionizada usando agitación para formar una solución acuosa que tiene ácidos cítrico o sus sales normalmente en un intervalo de concentración de 0,25 a 1,2 M. Las fuentes de citrato se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido cítrico anhídrido, ácido cítrico monohidratado, sal mono-, di- y trisódica de ácido cítrico, sal de potasio de ácido cítrico o citrato de amonio. Se enfría la solución acuosa hasta una temperatura de deposición por debajo de 25 °C. Se pueden emplear camisas de refrigeración conocidas en la técnica, a gran escala, o se puede sumergir el recipiente, al menos parcialmente en un baño de agua a pequeña escala, como se conoce en la técnica. En la presente invención, se usaron diferentes dispositivos de refrigeración (tales como número de placa CH10TR número 30089, Unique, Nehalim, Israel o CC230, Huber High Presion Thermoregulation, Offenburg, Alemania).

Se añaden 2-7 moles de magnesio y aproximadamente 2,5-3 moles de potasio a la solución acuosa fría y agitada que contiene ácido cítrico o sus sales. Normalmente, la presente etapa se lleva a cabo en un recipiente mixto estándar bien conocido en la técnica. Normalmente, esta etapa de mezcla dura hasta 30 minutos mientras que el recipiente se enfría. El intervalo de pH final antes del procedimiento de secado es de 7,5-10,5. La reacción se puede llevar a cabo a diferente concentración de los reactivos, pero un intervalo preferido de TDS antes del secado es de 25-35 %.

Ejemplos de magnesio usado se seleccionan entre el grupo que consiste en hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, citrato de magnesio o sus mezclas. Ejemplos de potasio usado se escogen entre el grupo que consiste en hidróxido de potasio, citrato de potasio, bicarbonato de potasio o sus mezclas.

Normalmente, se añade la sal de potasio para producir una proporción molar de potasio con respecto a citrato dentro del intervalo de 0,5-1. Normalmente, se añade la sal de magnesio en una concentración apropiada para producir la proporción molar de magnesio con respecto a citrato dentro del intervalo de 1-1,25.

En la etapa de secado, se seca la solución acuosa y se retira el líquido de la misma para formar una composición seca de citrato de potasio y magnesio. Normalmente, el secado se lleva a cabo usando un procedimiento de secado por pulverización o secado por congelación en un dispositivo de secado APV PSD52 (APV Nordic Anhydro, Silkeborg, Dinamarca) usando el aire de entrada con una temperatura de 190 hasta 350 °C como resulta conocido en la técnica. Se retira el exceso de líquido de la solución hasta que se forma una fase sólida. La fase sólida puede estar en forma de polvo, copos, gránulos u otra forma sólida. Posteriormente, se puede almacenar de forma apropiada la composición resultante y/o se puede envasar bien en forma sólida o en forma líquida (disuelta o suspendida). Normalmente, la composición resultante tiene una densidad aparente de aproximadamente 0,55 a 0,65 g/cm³, más normalmente, de aproximadamente 0,6 g/cm³.

Normalmente, la composición seca de citrato de magnesio-potasio tiene una composición como se muestra en la Tabla siguiente.

Tabla 1: Composición típica de la composición de citrato de magnesio-potasio en base al peso en seco*

COMPONENTE	PROPORCIÓN MOLAR RELATIVA	PORCENTAJE DE COMPOSICIÓN SECA [% PESO/PESO]
CITRATO	1-2	75-80
MAGNESIO	1-2,5	9-13
POTASIO	1	8-16
* debería apreciarse que "el peso en seco" se calcula excluyendo hasta 10 % del agua adsorbida en el producto		

Ejemplos

Ejemplo 1: Procedimiento de preparación de citrato de potasio y magnesio con una proporción molar de iones de Mg, K y citrato de 1:1:1.

Se disolvieron 332,5 g de ácido cítrico anhidro en 1840 g de agua; al tiempo que se agitó y se enfrió se añadieron 82 g de óxido de magnesio y 158 g de hidróxido de potasio. Se secó la mezcla en el dispositivo de secado por pulverización. Se analizó el material obtenido exhibiendo las siguientes propiedades:

Densidad aparente - 0,6 kg/l; contenido de Mg - 9,5 %; contenido de K - 10 %

- 5 **Ejemplo 2:** Procedimiento de preparación de citrato de potasio y magnesio con una proporción molar de iones de Mg, K y citrato de 5:2:4.

Se disolvieron 540 g de ácido cítrico anhidro en 2840 g de agua; al tiempo que se agitó y se enfrió se añadieron 141 g de óxido de magnesio y 107 g de hidróxido de potasio. Se secó la mezcla en el dispositivo de secado por pulverización. Se analizó el material obtenido exhibiendo las siguientes propiedades:

- 10 Densidad aparente - 0,6 kg/l; contenido de Mg - 12,5 %; contenido de K - 8,2 %

Ejemplo 3: Uso para enriquecimiento de bebidas

Se añadieron 3 g del material obtenido en el Ejemplo 1 a 1 litro de leche de soja con agitación. Se sometió a ensayo el contenido de Mg y se encontró que era de 445 mg/l. Tras retención de dos días sin agitación se sometió a ensayo de nuevo el contenido de Mg en la capa superior y se encontró que era de 444 mg/l.

- 15 **Ejemplo 4:** Uso para enriquecimiento de bebidas

Se añadieron 3 g del material obtenido en el Ejemplo 2 a 1 litro de leche de soja con agitación. Se sometió a ensayo el contenido de Mg y se encontró que era de 547 mg/l. Tras retención de dos días sin agitación se sometió a ensayo de nuevo el contenido de Mg en la capa superior y se encontró que era de 545 mg/l.

Ejemplo 5: Uso para enriquecimiento de bebidas

- 20 Se añadieron 3 g del material obtenido en el Ejemplo 1 a 1 litro de leche de vaca con agitación. Se sometió a ensayo el contenido de Mg y se encontró que era de 297 mg/l. Tras retención de dos días sin agitación se sometió a ensayo de nuevo el contenido de Mg en la capa superior y se encontró que era de 289 mg/l.

Ejemplo 6: uso de citrato de KMg en una proporción molar de 4:1:2.

- 25 Se preparó citrato de magnesio y potasio de acuerdo con el documento US 4985593. Se añadieron 5,6 g del material preparado a 1 litro de leche de soja y se almacenaron las muestras refrigeradas. Tras 48 h de retención, se sometió a ensayo el contenido de Mg en el nivel superior y se encontró que era de 372 mg/litro mientras que la concentración inicial de Mg fue de 373 mg/litro.

Ejemplo 7: uso de citrato trimagnésico

- 30 Se añadieron 2,2 g de citrato de tri magnesio no hidratado a 1 litro de leche de soja con agitación. Se sometió a ensayo el contenido de magnesio y se encontró que era de 475 mg/l. Tras retención de dos días sin agitación se sometió a ensayo el contenido de Mg en la capa superior de nuevo y se encontró que era de 307 mg/ml. El 35 % de magnesio sedimenta en dos días.

Ejemplo 8: uso de citrato trimagnésico + carragenina

- 35 Se añadieron 2,2 g de citrato trimagnésico nona hidratado y 0,2 g de kappa carragenina a 1 litro de leche de soja con agitación. Se sometió a ensayo el contenido de magnesio y se encontró que era de 471 mg/l. Tras retención de dos días sin agitación se sometió de nuevo a ensayo el contenido de Mg de la fase superior y se encontró que era de 351 mg/l. El 25 % de magnesio sedimenta en dos días.

Ejemplo 9: uso de una mezcla de citrato tripotásico - citrato trimagnésico

- 40 Se añadieron 2,2 g de citrato trimagnésico nona hidratado y 2,2 g de citrato tripotásico a 1 litro de leche de soja con agitación. Se sometió a ensayo el contenido de magnesio y se encontró que era de 476mg/l. Tras retención de dos días sin agitación se sometió de nuevo a ensayo el contenido de Mg de la fase superior y se encontró que era de 418 mg/l. El 12 % de magnesio sedimenta en dos días.

Ejemplo 10:

- 45 Se añadieron 120 g del material obtenido en el Ejemplo 1 a 40 litros de leche de soja, tras agitación la mezcla pasó el tratamiento UHT bien conocido (en la técnica) y se recogieron las muestras y se almacenaron refrigeradas. Se sometió a ensayo el contenido de magnesio en el nivel superior durante 13 semanas y los resultados son los siguientes:

- contenido inicial de Mg - 468 mg/l
- después de 1 semana - 471 mg/l

- después de 2 semanas - 470 mg/l
- después de 3 semanas - 471 mg/l
- después de 4 semanas - 470 mg/l
- después de 5 semanas - 462 mg/l
- 5 - después de 6 semanas - 468 mg/l
- después de 7 semanas - 470 mg/l
- después de 8 semanas - 468 mg/l
- después de 9 semanas - 467 mg/l
- después de 10 semanas - 465 mg/l
- 10 - después de 11 semanas - 471 mg/l
- después de 12 semanas - 465 mg/l
- después de 13 semanas - 466 mg/l

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición rica en magnesio que comprende:

- (i) al menos una fuente de magnesio;
- (ii) al menos una fuente de potasio; y
- (iii) al menos una fuente de citrato;

en la que la composición presenta una densidad aparente de 0,35-0,75 g/cm³ y comprende del 8 % al 15 % (peso/peso) de magnesio y del 7,5 % al 16 % (peso/peso) de potasio y del 75 % al 80 % de citrato en base al peso en seco.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende del 9 % al 13 % (peso/peso) de magnesio y del 8 % al 12 % (peso/peso) de potasio en base en seco, que presenta una densidad aparente de 0,55 a 0,65 g/cm³.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la fuente de magnesio está seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, citrato de magnesio o sus mezclas; la fuente de citrato está seleccionada entre el grupo que consiste en ácido cítrico, ácido cítrico anhidro, ácido cítrico monohidratado, sal mono-, di- trisódica de ácido cítrico, sal de tripotásica de ácido cítrico o citrato de amonio; y la fuente de potasio está seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxido de potasio, citrato de potasio, bicarbonato de potasio o sus mezclas.

4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la fuente de potasio está seleccionada entre hidróxido de potasio u óxido de potasio; el magnesio está seleccionado entre óxido de magnesio o hidróxido de magnesio; y el citrato es ácido cítrico anhidro o monohidratado.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende una proporción molar de magnesio:potasio:citrato de 1:1:1.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende una proporción molar de magnesio:potasio:citrato de 5:2:4.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en forma seca seleccionada entre polvo, gránulos y escamas.

8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se disuelve o se suspende en una solución de base acuosa.

9. Uso de la composición rica en magnesio de acuerdo con las reivindicaciones 1-8 en una bebida en la que dicha bebida es una bebida seleccionada entre bebidas de leche, bebidas similares a la leche o bebidas a base de fruta u hortalizas.

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha bebida a base de leche está seleccionada entre leche de cabra, leche de oveja, leche de camella, leche de vaca, leche humana o sus mezclas; y en el que dicha bebida similar a la leche está seleccionada entre leche de soja, fórmula de leche reconstituida, sustitutivo de leche, leche de avena o sus mezclas.

11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en el que dicha bebida comprende al menos de 2 g/l a 6 g/l de la composición rica en magnesio.

12. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que dicha bebida es estable durante un período de al menos 90 días.

13. Un procedimiento para producir una composición rica en magnesio seca de acuerdo con las reivindicaciones 1-7 que comprende:

- (i) disolver al menos una fuente de citrato en agua, agitar y enfriar;
- (ii) añadir al menos una fuente de magnesio y al menos una fuente de potasio a la solución acuosa agitada y enfriada; y
- (iii) secar la solución de magnesio acuosa para producir la composición rica en magnesio seca, en donde dicha composición comprende al menos el 8 % de magnesio en base al peso en seco y al menos el 7,5 % de potasio en base al peso en seco.