

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 091**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2004 E 06122483 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1795257**

54 Título: **Procedimiento de estabilización de una dispersión comestible que comprende aceite**

30 Prioridad:

17.07.2003 EP 03077247

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.07.2013

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
WEENA 455
3013 AL ROTTERDAM, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DEN BERG, CORNELIA, SOPHIA, MAARTJE;
FLÖTER, ECKHARD;
GOUDAPPEL, GERRIT, JAN, WILLEM;
JANSSEN, JOHANNES, JOZEF, MARIA;
LAUTESLAGER, XAVIER;
NIVARTHY, GAUTAM, SATYAMURTHY y
WUBBOLTS, FRANK, EMILE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 414 091 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

Procedimiento de estabilización de una dispersión comestible que comprende aceite

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento de estabilización de una dispersión comestible que comprende aceite, usando grasa en polvo micronizada.

Antecedentes de la invención

10 Las dispersiones comestibles que comprenden aceite y agente estructurante son bien conocidas. Los ejemplos de productos bien conocidos que sustancialmente consisten en tales dispersiones comestibles son emulsiones de agua-en-aceite, tales como por ejemplo margarinas y productos untables. Estas dispersiones comestibles típicamente tienen una fase oleosa que es una combinación de aceite líquido y grasa que es sólida a la temperatura ambiente (20 °C). Esta grasa sólida, a menudo denominada también grasa dura, actúa como agente estructurante, y su función es estabilizar la dispersión. Para una margarina o producto estable, idealmente el agente estructurante tiene propiedades tales que debería fundirse o disolverse a la temperatura de la boca, de lo contrario el producto tiene una sensación en la boca pesada y cerosa.

15 El documento US 2002/048606 desvela un método para preparar micropartículas de fitoesteres y/o fitoesteres.

El documento US 2002/034577 desvela composiciones particuladas que comprenden grasas que actúan como una matriz cristalina que encapsula las subpartículas.

20 Otras dispersiones conocidas que comprenden aceite y agente estructurante se desvelan en los documentos EP-A-775444 y WO 98/47386. En el presente documento la fase dispersada es una materia particulada seca, tal como por ejemplo harina, almidón, sal, especias, hierbas, etc.

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

- 25
- 1) dispersión de la fase acuosa y/o la fase sólida a través de la fase oleosa, a una temperatura donde la fase oleosa, incluyendo el agente estructurante, es líquida;
 - 2) formación de una red cristalina de 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.

30 Estas etapas normalmente se realizan en un procedimiento que implica un aparato que permite el calentamiento, enfriamiento y trabajado mecánico de los ingredientes, tales como el procedimiento de formación de mantequilla o el procedimiento Votator. El procedimiento de formación de mantequilla y el procedimiento Votator se describen en Ullmanns Enciclopedia, Quinta Edición, Volumen A 16 páginas 156-158. Usando estas técnicas pueden prepararse excelentes dispersiones (productos untables) que tienen una 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, por lo tanto, requiere mucha energía. En una dispersión con por ejemplo un 4% en peso de agente estructurante es necesario calentar y enfriar todo el peso de la dispersión (100% en peso).

40 Otra desventaja de los procedimientos conocidos es que la elección de grasas que pueden usarse de forma práctica como agente estructurante está bastante limitada. Si el punto de fusión del agente estructurante es demasiado alto las propiedades de fusión en la boca son insatisfactorias. Por otro lado, si el punto de fusión es demasiado bajo, la estabilidad de la emulsión se verá afectada negativamente. Además, la cantidad de ácidos grasos saturados en el agente estructurante normalmente es relativamente alta. Los ácidos grasos saturados son un factor de riesgo conocido para la salud cardiovascular.

45 Otra desventaja de los procedimientos conocidos es que el producto puede deteriorarse debido a los cambios en la temperatura provocados por la etapa de calentamiento y 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 se conoce también en la técnica anterior. El documento EP-B-744992 describe la preparación de partículas de grasa micronizada por disolución de gas (dióxido de carbono) en la grasa a presión y descompresión de la mezcla de manera que la temperatura cae por debajo del punto de solidificación de la grasa, de manera que se forman partículas micronizadas.

El documento EP-A-1238589 describe un procedimiento para formar un producto alimentario, que contiene una emulsión en la que el producto alimentario en forma líquida se pone en contacto con un criógeno, de manera que

enfria el producto líquido y efectúa una rápida conversión del líquido hasta un sólido. Una desventaja de este procedimiento conocido es que aún tiene que calentarse toda la emulsión por encima del punto de fusión del agente estructurante.

Sumario de la invención

5 Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de estabilización de una dispersión comestible que comprende aceite, usando grasa en polvo micronizada que tiene una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrométrico.

10 Uno o más de estos objetos se consigue de acuerdo con la invención, que 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 que 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 submicrométrico. Preferentemente, las partículas de agente estructurante sólido son al menos un 50% polimorfo-alfa.

15 De acuerdo con la invención la etapa de calentamiento y enfriamiento de los ingredientes de la emulsión que se necesitan en los procedimientos de la técnica anterior puede omitirse o reducirse y puede prepararse una dispersión estable.

Preferentemente, las partículas de agente estructurante sólido son un 50% o más polimorfo-alfa, más preferentemente un 70% o más polimorfo-alfa y, lo más preferentemente, un 90% o más polimorfo-alfa.

Descripción detallada de la invención

20 La invención se refiere a un procedimiento para estabilizar una dispersión. Una dispersión, en el presente documento, se define como un sistema en el que esas dos o más fases que son insolubles o solo ligeramente solubles se distribuyen la una en la otra.

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

Cuando está presente una fase sólida en la dispersión de acuerdo con la invención, preferentemente es una fase sólida de materia particulada seca.

Cuando está presente una fase acuosa en la dispersión de acuerdo con la invención, es preferentemente una fase acuosa dispersada.

30 De acuerdo con la invención, la dispersión se forma mezclando aceite, las partículas de agente estructurante sólido y la otra fase o fases de la dispersión, tal como por ejemplo una fase acuosa, una fase sólida y/o una fase gaseosa. La mezcla de los ingredientes puede realizarse en cualquier orden, es decir, los ingredientes/fases pueden mezclarse todos en una etapa de mezcla o, como alternativa, la mezcla puede ejecutarse en más de una etapa. Por ejemplo, puede mezclarse una fase oleosa con las partículas de agente estructurante y una fase acuosa puede prepararse por separado y mezclarse posteriormente con la fase oleosa.

35 De acuerdo con la invención, las partículas de agente estructurante sólido deberían tener una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrométrico. Un ejemplo de una estructura microporosa de acuerdo con la invención se muestra en las figuras 6 y 7 posteriormente en el presente documento. Las partículas submicrométricas típicamente tienen la forma mostrada en la figura 7, y consisten en plaquitas con dimensiones submicrométricas. El espesor de las plaquitas debería ser submicrométrico, preferentemente el espesor tiene un promedio de 0,01-0,5 μm , más preferentemente 0,03-0,2 μm , aún más preferentemente 0,06-0,12 μm .

40 Se obtuvieron buenos resultados equivalentes para una estructura microporosa con forma más parecida a burbujas, tal como la mostrada en la figura 10, posteriormente en el presente documento. En tal estructura microporosa, el espesor de la pared de las burbujas debería ser submicrométrico, por ejemplo con un promedio de 0,01-0,5 μm , más preferentemente 0,03-0,2 μm , aún más preferentemente 0,06-0,12 μm .

45 La estructura microporosa, durante el transcurso de la preparación de la dispersión, por ejemplo a través de la fuerza de una mezcladora, puede romperse en partículas submicrométricas. Las partículas submicrométricas resultantes formarán la red estructurante de la dispersión.

50 Preferentemente, el agente estructurante es grasa comestible. Las grasas comestibles consisten predominantemente en triglicéridos. Típicamente, tales grasas comestibles adecuadas como agente estructurante son mezclas de triglicéridos, algunas de las cuales tienen un punto de fusión mayor que la temperatura ambiente o de la sala y, por lo tanto, contienen sólidos en forma de cristales.

El agente estructurante de la grasa sólida, denominada también grasa dura, sirve para estructurar la fase grasa y

ayuda a estabilizar la dispersión.

5 Para conferir a la margarina común una consistencia untada, semi-sólida, esta funcionalidad de estabilización y estructuración desempeña un papel importante. Los cristales de la grasa sólida forman una red por todo el aceite líquido resultante en una fase grasa estructurada. Las gotas de fase acuosa se fijan dentro de los espacios de la red de cristales de grasa sólida. De esta manera, se evita la coalescencia de las gotas y la separación de la fase acuosa más pesada de la fase grasa.

10 En general, las grasas con un alto contenido de triglicéridos HUH muestran buenas propiedades estructurantes. H se refiere a un resto ácido graso C16-C24 saturado, tal como ácido palmítico (C16) o ácido esteárico (C18) y U se refiere a un resto ácido graso C18 insaturado, tal como ácido oleico (C18:1) o ácido linoleico (C18:2). Los ejemplos de agentes estructurantes de grasa comestible adecuados (grasas duras) son aceite de palma parcialmente hidrogenado a un punto de fusión de 44 °C o una mezcla interesterificada de aceite de palma y una grasa láurica.

Otros ingredientes comunes de la fase grasa son emulsionantes, tales como monoglicéridos y lecitina, agente colorante y saborizantes.

15 El agente estructurante debería añadirse a la dispersión en forma de partículas de agente estructurante sólido. Preferentemente, las partículas de agente estructurante sólido deberían tener un polimorfo-alfa.

Se usa la siguiente nomenclatura de las formas polimórficas del agente estructurante en el presente documento:

1. polimorfo- α (polimorfo alfa): una forma que da solo una línea de espaciado corto en el patrón de difracción de rayos X cerca de 4,15 Å.
- 20 2. polimorfo- β' (polimorfo beta-primaria): una forma que da dos líneas de espaciado corto cerca de 3,80 Å y 4,20 Å en el patrón de difracción de rayos X y también muestra un doblete a 720 cm^{-1} en el espectro de absorción infrarroja.
3. polimorfo- β (polimorfo beta): una forma que no satisface los criterios 1 o 2,

Para una explicación del polimorfismo y la definición anterior véase: Gunstone, F.D.; Harwood, J.L.; Padley, F.B.; The Lipid Handbook, segunda edición, Chapman y Hall, página 405.

25 Las partículas de agente estructurante sólido preferentemente tienen un tamaño de partícula promedio ($D_{3,2}$) de 60 micrómetros o menor, más preferentemente las partículas de agente estructurante sólido tienen un tamaño de partícula promedio de 30 micrómetros o menor. El tamaño de partícula promedio ($D_{3,2}$) se determina como se indica en los ejemplos.

30 Preferentemente, 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 preparando 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, en condiciones tales que se aplica un chorro pulverizado en el que el agente estructurante está solidificado y micronizado. 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. Se prefieren dióxido de carbono y propano. El dióxido de carbono es el más preferido. Las ventajas del dióxido de carbono son que tiene una temperatura crítica moderada (31 °C), no es inflamable, no es tóxico, es ecológico y puede obtenerse a partir de procedimientos industriales existentes sin contribución adicional al efecto invernadero. Es bastante miscible con aceite y se recupera fácilmente debido a su alta volatilidad en condiciones ambiente. Finalmente, el CO_2 líquido es el segundo disolvente más barato después del agua.

40 La temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico es preferentemente tal que la mezcla forma una mezcla homogénea. Ventajosamente, la temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o gas supercrítico está por debajo del intervalo de punto de fusión del agente estructurante a presión atmosférica y por encima de la temperatura a la que ocurre la separación de fases de la mezcla. En tales condiciones, pueden obtenerse las partículas micronizadas más pequeñas.

45 La presión y temperatura de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o supercrítico es preferentemente tal que una gran cantidad del gas puede disolverse en el agente estructurante. La cantidad disuelta se determinará por el diagrama de fases de la mezcla de agente estructurante y gas licuado o supercrítico. A mayores presiones, así como a menores temperaturas, se disolverá más gas en el agente estructurante.

50 Preferentemente, la temperatura y presión se eligen de manera que el 10% en peso o mayor, más preferentemente el 20% en peso o mayor o, lo más preferentemente, el 30% en peso o mayor del gas se disuelve en la fase líquida. La mezcla de agente estructurante y gas licuado o supercrítico puede contener sustancias adicionales, tales como, por ejemplo, aceite. Se ha descubierto que la adición de aceite puede reducir la sinterización de las partículas micronizadas del agente estructurante.

55 La mezcla que contiene agente estructurante y gas licuado o supercrítico se despresuriza sobre un pequeño orificio o boquilla, para romper la mezcla en pequeñas gotas. La ruptura de la mezcla en gotas puede estar asistida, por

ejemplo, por piezas internas dentro de la boquilla antes del orificio para generar un remolino, o haciendo pasar un gas a un alto caudal cerca del orificio.

La mezcla se despresuriza en un volumen en el que la presión es mayor, igual o menor que la presión atmosférica. Los inventores han descubierto que la sinterización, aglomeración y maduración de las partículas micronizadas del agente estructurante conducirá a un rendimiento reducido de las partículas para estructurar la dispersión.

Para evitar la sinterización, aglomeración y/o maduración de las partículas micronizadas, preferentemente se aplica un chorro de gas además del flujo del chorro pulverizado. El chorro de gas adicional es más eficaz cuando el chorro de gas está situado de tal manera que la recirculación de material expandido a través del orificio se reduce o se evita. Es especialmente ventajosa una posición en la que el gas del chorro de gas fluye esencialmente tangencialmente hacia la dirección de flujo del chorro pulverizado. Más ventajosamente, la entrada de gas para el chorro de gas está situada detrás de la salida de la boquilla, véase la Figura 2. La Figura 2 muestra que la entrada (1) de gas adicional detrás de la salida de la boquilla (2) crea un flujo (3) de gas tangencialmente al flujo del chorro (4) pulverizado.

Para evitar adicionalmente la aglomeración y maduración, el chorro pulverizado se pulveriza preferentemente en una cámara de recogida, y un flujo de gas que tiene una temperatura menor que el intervalo de punto de fusión del agente estructurante se alimenta a la cámara de recogida.

Preferentemente, la dispersión comestible de acuerdo con la invención es una emulsión que contiene agua y aceite, opcionalmente incluyendo una fase sólida. Las emulsiones son preferentemente continuas de aceite. Los ejemplos de emulsiones adecuadas son productos de mesa untables, aliños, sopas, salsas, mantecas, aceites de cocinar, aceites de freír, natas para montar y mayonesas.

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

Una dispersión comestible preferida adicional de acuerdo con la invención es una dispersión de una materia sólida, preferentemente una materia particulada seca, dispersada en una fase de aceite continua y agente estructurante. El material preferido para la materia particulada seca es uno o más de harina, almidón, sal, hierbas (por ejemplo, hierbas secas), especias y mezclas de los mismos. Preferentemente, en tales dispersiones, la cantidad de materia sólida es del 30-75% en peso, más preferentemente del 40-65% en peso basado en el peso total de la dispersión.

La cantidad de agente estructurante debería ser tal que se obtenga una dispersión adecuadamente estable. Cuando el agente estructurante es grasa micronizada, la cantidad es preferentemente del 1-20% en peso, más preferentemente del 4-12% en peso, basado en el 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 para flujo de gas y con entrada de gas para flujo de gas tangencial.

Figura 3: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el ejemplo 1 (aumento 250x)

Figura 4: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el experimento comparativo A (aumento 250x)

Figura 5: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el experimento comparativo B (aumento 250x)

Figura 6: Fotografía SEM de grasa en polvo micronizada preparada en el ejemplo 1 (aumento 1000x)

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

General

Procedimiento para determinar el intervalo de punto de fusión

El intervalo de punto de fusión del agente estructurante se determina de acuerdo con F. Gunstone et al., The Lipid Handbook, segunda edición, Chapman y Hall, 1995, página 321, Punto 6.2.3, Slip point.

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

5 Se usó dispersión de luz láser de ángulo bajo (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 del 10-20%. El patrón de difracción se midió a 632,8 nm con una lente de enfoque de 100 mm y un intervalo de medición de 0,5-175 mm. Los cálculos estaban basados en la teoría de Fraunhofer.

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

Procedimiento para determinar $D_{3,3}$ de la distribución del tamaño de gota de agua en una emulsión

10 El tamaño de gota de agua se midió usando un procedimiento de medición de RMN de baja resolución bien conocido. Se hace referencia a Van den Enden, J.C., Waddington, D., Van Aalst, H., Van Kralingen, C.G., y Packer, K.J., Journal of Colloid and Interface Science 140 (1990) pág. 105.

Procedimiento para determinar la exudación oleosa

15 La exudación oleosa se determina midiendo la altura de la capa de aceite libre que aparece encima del producto. Esta capa de aceite libre se considera un defecto del producto. Para medir la exudación oleosa, el producto se carga en un cilindro de vidrio de 50 ml con escala. La altura de llenado es de 185 mm. El cilindro cargado se almacena en una vitrina a temperatura constante (15 °C). Las mediciones de altura se ejecutan cada semana, midiendo la altura de la capa de aceite exudada en mm con una regla. La exudación oleosa se expresa como la altura de la capa de aceite exudada dividida por la altura de llenado original y se expresa como %. Debe evitarse la agitación de los cilindros.

20

Procedimiento para determinar la capacidad de vertido

25 La capacidad de vertido para composiciones vertibles de acuerdo con la invención se mide de acuerdo con el protocolo Bostwick convencional. El equipo Bostwick consiste en un depósito de 125 ml provisto de una salida cerca del fondo de un cubo rectangular colocado horizontalmente y cerrado con una barrera vertical. El fondo del cubo está provisto de una escala de medición de 25 cm, que se extiende desde la salida del depósito. Cuando el equipo y la muestra tienen ambos una temperatura de 15 °C, el depósito se llena hasta la mitad con 62,5 ml de la muestra después de haberla agitado a mano diez veces arriba y abajo. Cuando se retira el cierre del depósito la muestra fluye desde el depósito y se extiende sobre el fondo del cubo. La longitud de la trayectoria del flujo se mide después de 15 segundos. El valor, expresado como cm por 15 segundos es la tasa de Bostwick, que se usa como criterio para la capacidad de vertido.

30

Ejemplo 1

Micronización de grasas

35 Se construyó un montaje para disolver dióxido de carbono en el fundido y expandir la mezcla sobre una boquilla a presión atmosférica. El producto micronizado se recogió en un tambor (6) de 250 litros. El montaje se ilustra en la figura 1.

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

40 *Tubos* La conexión inferior del recipiente se usó para presurizar el sistema con dióxido de carbono o conducir la mezcla a la boquilla. Se usa una válvula (12) de 3 vías para cambiar entre el suministro (1) de CO₂ y la boquilla (3). Para expulsar la mezcla del recipiente se suministra CO₂ a la parte superior del autoclave a través de la válvula (11). La longitud del tubo entre la conexión inferior y la boquilla (3) es de aproximadamente 30 cm. Todos los tubos tienen un diámetro externo de 1/4" (diámetro interno de aproximadamente 1/8") y están equipados con trazado eléctrico. Puede suministrarse gas adicional, N₂ o He, a través de (10) para mantener una presión constante dentro del autoclave durante la expansión sobre la boquilla

45 *Boquilla* La boquilla (3) puede estar diseñada con diferentes diámetros de orificio (salida de la abertura) 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 por trazado eléctrico y su temperatura se registró con un termopar Pt-100.

50 *Recogida* La boquilla se montó en un tubo Perspex (7) de 30 cm de diámetro y 20 cm de longitud para permitir la observación del chorro durante la expansión. Este tubo Perspex (7) transparente con la boquilla

(3) se montó encima de un tambor (6) de aceite (250 litros) con una tapa de quita y pon, que servía como la cámara de recogida. La tapa del tambor tiene una salida (8) para permitir que el CO₂ expandido escape. Un separador (9) retiene las partículas sólidas en la cámara de recogida. Puede suministrarse un chorro de gas (CO₂) adicional a través de la boquilla (4) conectada a un suministro de gas (bombona de CO₂) (5).

5 *Carga* El equipo se calentó a la temperatura requerida. Se fundieron completamente aproximadamente 300 gramos de grasa (RP70, aceite de colza hidrogenado con un intervalo de punto de fusión de 70 °C) y se calentaron a 20 grados por encima de su punto de fusión y se cargaron en el autoclave.

10 *Equilibrio* El autoclave se presurizó en aproximadamente 10 minutos a través de la conexión inferior. Durante la presurización el suministro de CO₂ de la parte superior estaba cerrado. Después de alcanzar la presión final la válvula superior se abrió y la válvula de 3 vías se cerró. Se permitió que el fundido absorbiera CO₂ y se equilibrara durante 30 minutos, mientras se agitaba la mezcla y se suministraba CO₂ adicional. La presión de equilibrio en el autoclave era de 15 MPa y la temperatura en el autoclave era de 60 °C.

15 *Expansión* Para expandir el fundido el agitador se detuvo y se conectó el suministro de gas adicional a la cámara de recogida. A continuación, la válvula de 3 vías se conectó 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 aumentó y se mantuvo a 15 MPa suministrando He a la parte superior del recipiente, después de equilibrarlo primero con CO₂. Se obtuvo una grasa en polvo micronizada que era un polvo muy fino y seco. El polvo era 100% polimorfo-alfa. En el difractograma de rayos X, los picos para el polimorfo β' y β estaban totalmente ausentes. La grasa en polvo micronizada se almacenó a 5 °C. Cuando se almacenó a 5 °C la grasa en polvo micronizada permaneció como 100% polimorfo-alfa durante más de un mes.

25 Los parámetros de micronización se dan en la tabla 2.

Preparación de una emulsión comestible de agua-en-aceite

Se preparó una margarina vertible con la composición mostrada en la tabla 1:

Tabla 1: Composición de margarina vertible

Ingrediente	Cantidad (% en peso)
Fase oleosa	
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
Fase acuosa	
Agua	16,5
Cloruro sódico	1,5

30 Explicación de la tabla 1:

El resto de la composición hasta el 100% es agua

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

1: La lecitina era lecitina de soja hidrolizada (Bolec MT) obtenida de UMZ (Unimills Zwijndrecht, Holanda)

2: Fracción soluble en alcohol del fraccionamiento de lecitina de soja nativa con alcohol; Cetinol de UMZ.

35 La fase acuosa se preparó añadiendo sal a agua destilada y ajustando el pH del agua destilada de 7,7 a 4,0 usando ácido cítrico al 5% en peso, y se calentó durante 5 minutos en un baño a 60 °C para disolver los sólidos. La fase oleosa se preparó disolviendo los ingredientes emulsionante y β-caroteno en la cantidad total de aceite de girasol a 15 °C. Posteriormente, la grasa en polvo micronizada se añadió a la fase oleosa cuidadosamente usando una

5 espátula y la fase oleosa se mezcló con un Turrax a 22000 rotaciones por minuto (rpm) durante 6 minutos. Después, la fase acuosa se añadió a la fase oleosa y la mezcla resultante se mezcló con un Turrax durante 5 minutos a 23500 rpm en un baño de agua que tiene una temperatura de 15 °C. La temperatura de la mezcla en el Turrax aumentó debido a la disipación viscosa. Sin embargo, durante todo el 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 está diseñado para minimizar el arrastre de aire.

La emulsión se vertió parcialmente en un cilindro de vidrio y parcialmente en un recipiente vibratorio de 100 ml y ambos depósitos se almacenaron en una vitrina a 15 °C.

Resultados

10 Las emulsiones preparadas se ensayaron de acuerdo con los procedimientos de ensayo descritos en el presente documento y los resultados de los ensayos se dan en la tabla 3. Se da una fotografía SEM de la grasa en polvo micronizada del ejemplo 1 (aumento de 250 veces) en la figura 3, con un aumento de 1000 veces en la figura 6, y con un aumento de 2000 veces en la figura 7.

Experimento comparativo A

15 El Experimento comparativo A se realizó como en el ejemplo 1, sin embargo la etapa de micronización de la grasa se modificó en tanto que la presión de equilibrio en el autoclave era 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.

Los resultados se muestran en la tabla 3. En la figura 4 se da una fotografía SEM de la grasa en polvo micronizada.

Experimento comparativo B

20 El Experimento comparativo B se realizó como en el ejemplo 1, sin embargo la etapa de micronización de la grasa se modificó en tanto que la presión de equilibrio en el autoclave era 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.

Los resultados se muestran en tabla 2. En la figura 5 se da una fotografía SEM de la grasa en polvo micronizada.

25 Todos los polvos del ejemplo 1 y los experimentos comparativos A y B mostraron la presencia de material 100% polimorfo-alfa. El polvo micronizado de acuerdo con el ejemplo 1 tiene un pequeño tamaño de partícula (véase la tabla 2) y tiene una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrométrico, como se muestra en la figura 6. En contraste, los polvos de los experimentos comparativos A y B tienen un tamaño de partícula mayor y una estructura en la que las partículas de tamaño submicrométrico no son evidentes.

Tabla 2: Parámetros de micronización del ejemplo 1 y los experimentos comparativos A y B

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

30

Tabla 3: Exudación oleosa (%) de las emulsiones del ejemplo 1 y los experimentos comparativos A y B como una función del tiempo de almacenamiento a 15 °C.

Tiempo de almacenamiento	Ejemplo 1	Ej. Comp. A	Ej. Comp. 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

(continuación)

Tiempo de almacenamiento	Ejemplo 1	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B
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		21,6	

5 Los resultados muestran que la emulsión de acuerdo con el ejemplo 1 muestra una exudación oleosa muy baja, mientras que los experimentos comparativos A y B tienen una alta exudación oleosa y, por lo tanto, las emulsiones no son estables.

Ejemplos 2-4

Se repitió el Ejemplo 1, pero ahora en lugar de grasa se micronizó una mezcla de grasa y aceite de girasol. La composición de la mezcla de grasa y aceite se muestra en la tabla 3. En la preparación de la emulsión se usó una velocidad del Turrax de 8000 rpm y el tiempo en el Turrax fue de 4 minutos.

10 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 ligeramente granular un tanto pegajoso	14,6	3,06
4	75	Estructura similar a una pomada	10	-

Todos los productos micronizados de los ejemplos 2-4 mostraron la presencia de material polimorfo-alfa en una cantidad del 100% y comprendían partículas de tamaño submicrométrico. '-' significa no determinado.

15 Tabla 5: Exudación oleosa (%) de las emulsiones de los ejemplos 2 a 4 como una 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

(continuación)

Tiempo de almacenamiento	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
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 oleosa de la emulsión preparada usando el agente estructurante micronizado. Las mezclas micronizadas tienen un aspecto diferente dependiendo de la cantidad de aceite añadido.

Ejemplo 5

Se preparó grasa micronizada de acuerdo con el ejemplo 1, por micronización de la grasa usando en su lugar como grasa aceite de colza hidrogenado hasta un intervalo de punto de fusión de 68 °C.

10 Se preparó una dispersión de materia sólida en una fase grasa preparando en primer lugar 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 al vacío. La mezcla obtenida se añadió a 49 partes de aceite de girasol y se mezcló al vacío a aproximadamente 18 °C durante 1 minuto.

15 A esta mezcla se le añadieron 41,2 partes de harina y 0,6 partes hojas de perejil (secas) y la mezcla resultante se agitó al vacío a aproximadamente 18 °C durante 1 minuto, 30 segundos. La dispersión resultante fue estable durante más de un mes a temperatura ambiente sin exudación oleosa sustancial.

Ejemplo 6

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

Harina	49%
Hierbas troceadas secas	1%
Aceite de girasol	45%
Grasa en polvo micronizada (véase el ejemplo 5)	5%

El producto se preparó mezclando todos los ingredientes a temperatura ambiente usando un equipo de mezcla ultraturax. El producto no mostró exudación oleosa durante un mes.

20 Ejemplo 7

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

Ejemplos 8 a 10

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

30 Para investigar cómo influye la Ta (temperatura del autoclave en equilibrio) sobre la morfología de los polvos después de la micronización, se realizaron 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 (180 bar), en la que Tm es el punto de fusión de la grasa dura, para Rp69 en este ejemplo 69 °C.

La difracción de rayos X mostró que todos los polvos micronizados son en el polimorfo α . El análisis SEM muestra que no había diferencias reales en la morfología dentro del intervalo de temperaturas elegido, aunque para $T_m - 10$ °C (59 °C) y $T_m - 5$ °C (64 °C) la morfología parece un poco más quebradiza que para T_m (69 °C).

Emulsiones modelo

- 5 Las emulsiones modelo se prepararon usando condiciones normales y se almacenaron a 15 °C y 25 °C. En la tabla 6, se da un resumen de la exudación oleosa medida (E.O.) y los valores de Bostwick (BW) como una función del tiempo de almacenamiento.

Tabla 6: Resultados de los Ejemplos 8-10. Exudación oleosa (E.O. [%]) y valores de Bostwick (BW [cm]) como una función del tiempo de almacenamiento y la temperatura

Ejemplo	Tm [°C]	P [MPa]	Valor de 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		
	E.O. a 15 °C			E.O. a 25 °C				
			2 semanas	5 semanas	9 semanas	2 semanas	5 semanas	9 semanas
8	0	0	0	0	0	0,8	1,1	1,5
9	0	0	0	0	0	0	1,1	1,5
10	0	0	0	0	0	1,5	3,8	5,3

10

Los resultados muestran que a una T_m de 59 °C y 64 °C, se consiguieron buenos E.O. y valores BW después de 9 semanas. A $T_m = 69$ °C la exudación oleosa a 25 °C es menos favorable.

En las figuras 8, 9 y 10 se muestran, respectivamente, fotografías SEM ampliadas (aumento 5000x) de los polvos micronizados de los ejemplos 8, 9 y 10.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de estabilización de una dispersión comestible que comprende aceite, usando grasa en polvo micronizada que tiene una estructura microporosa de partículas de tamaño submicrométrico.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la dispersión comestible que comprende aceite es una emulsión que contiene agua y aceite, que opcionalmente incluye una fase sólida.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la dispersión comestible es una dispersión del 30-75% en peso de materia sólida en aceite.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la materia sólida comprende materia particulada seca.
- 10 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la materia particulada seca comprende uno o más de harina, almidón, sal, hierbas secas, especias y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la dispersión es una emulsión continua de aceite.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1-6, en el que la dispersión es formada mezclando una fase oleosa con las partículas de agente estructurante, preparando por separado una fase acuosa, fase acuosa que posteriormente es mezclada con la fase oleosa.

15

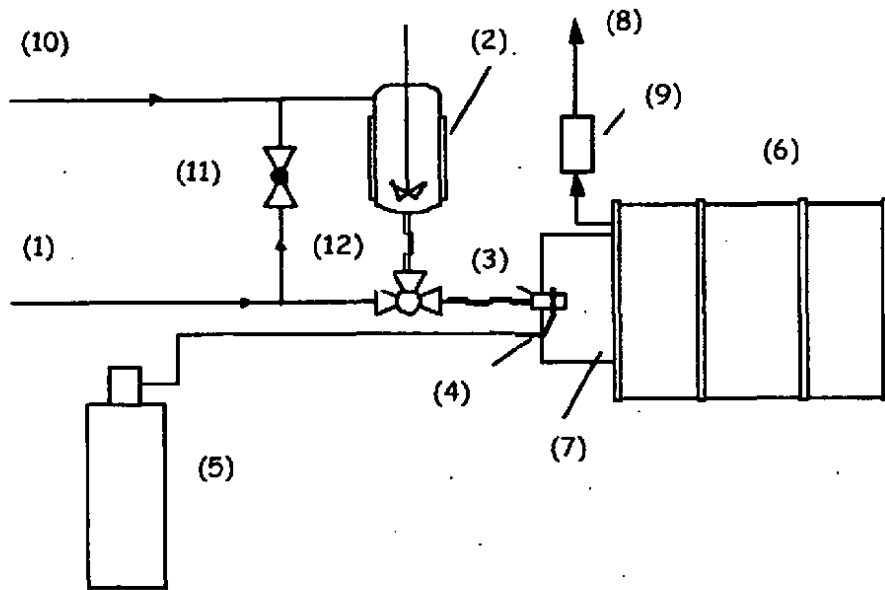


Fig. 1

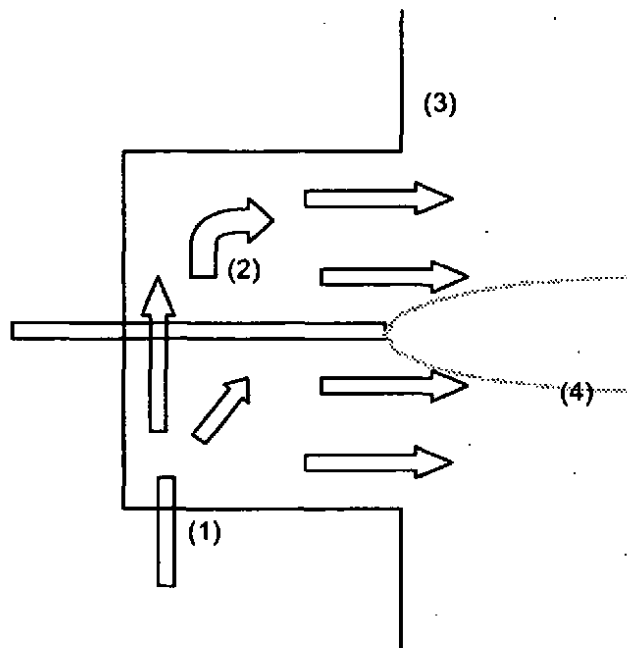


Fig. 2

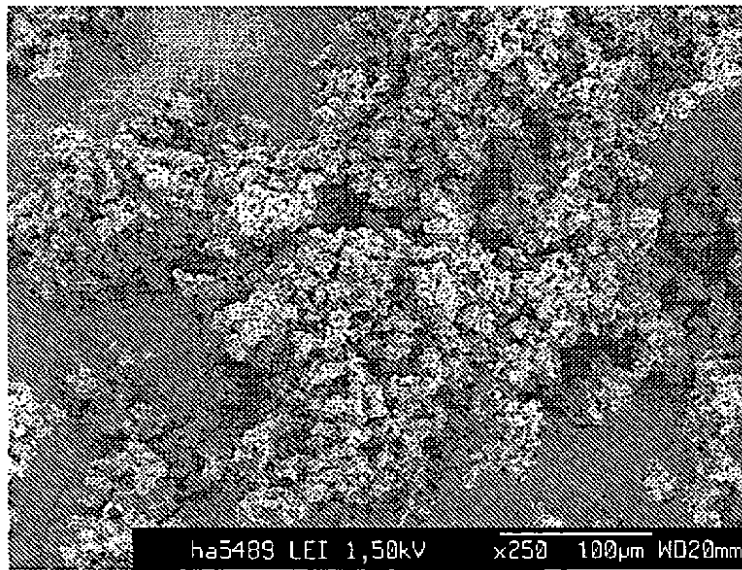


Fig. 3

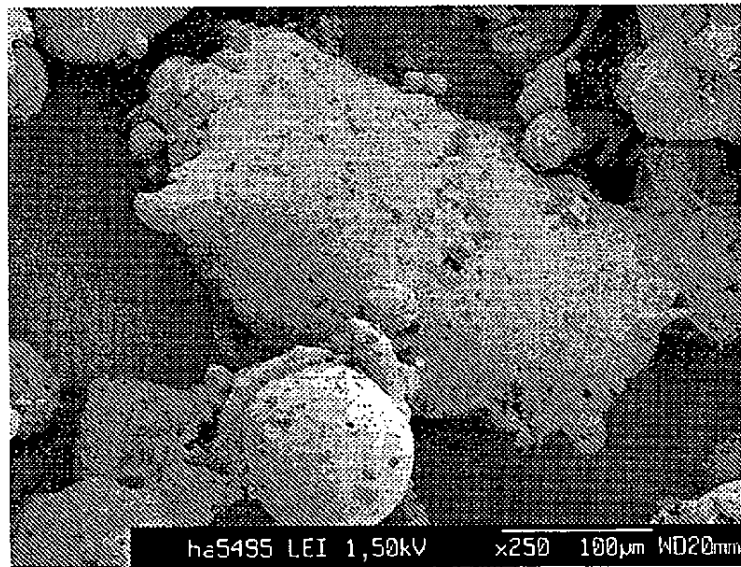


Fig. 4

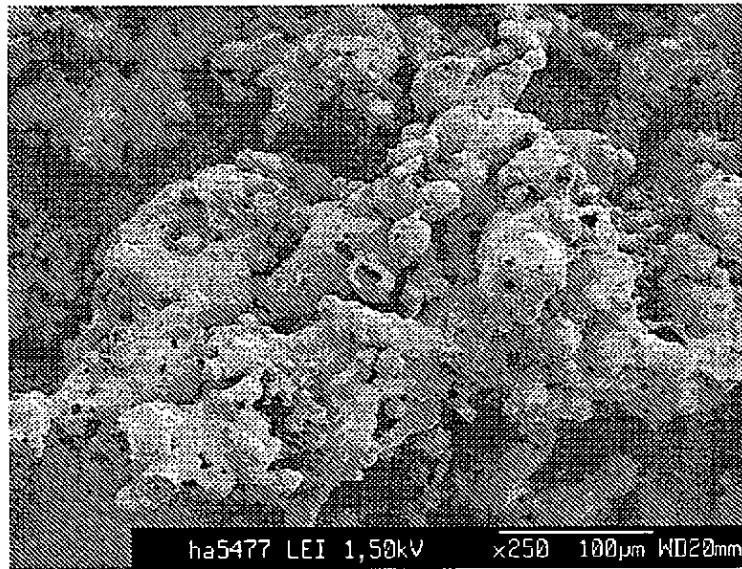


Fig. 5.

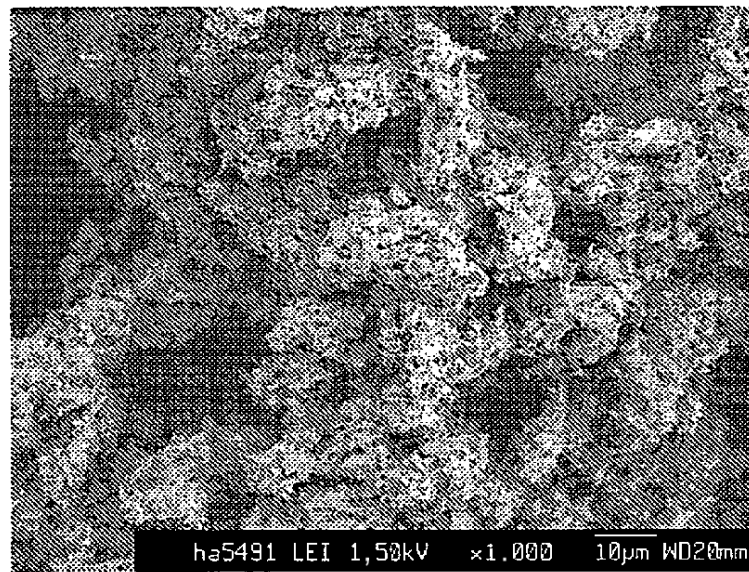


Fig. 6

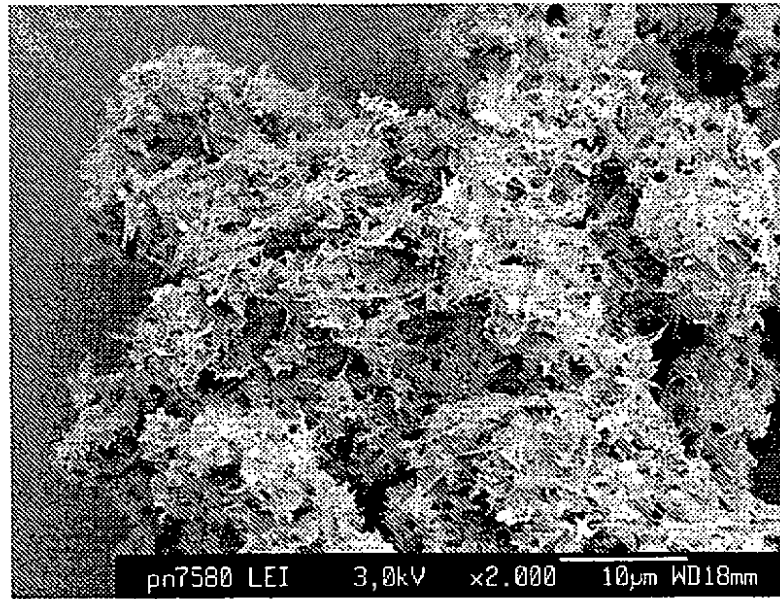


Fig. 7

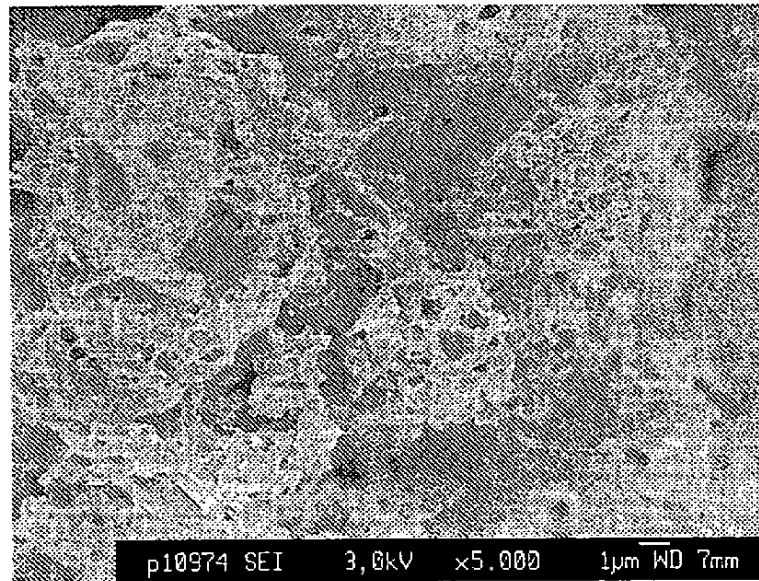


Fig. 8

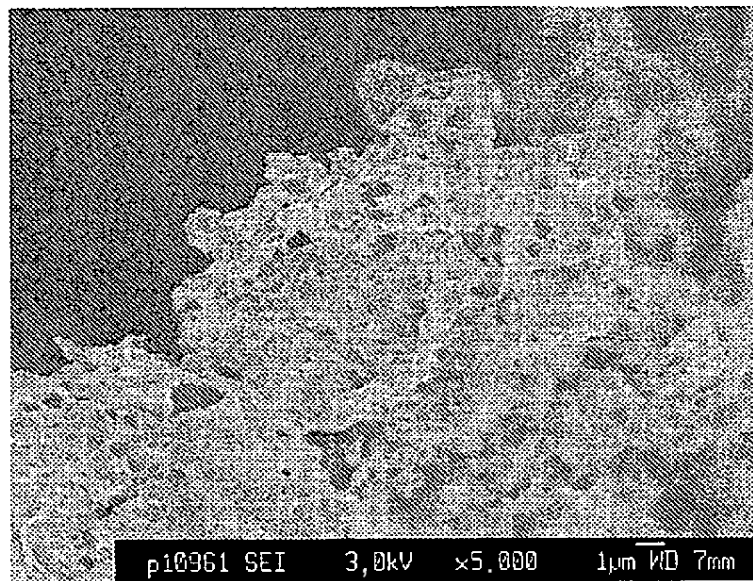


Fig. 9

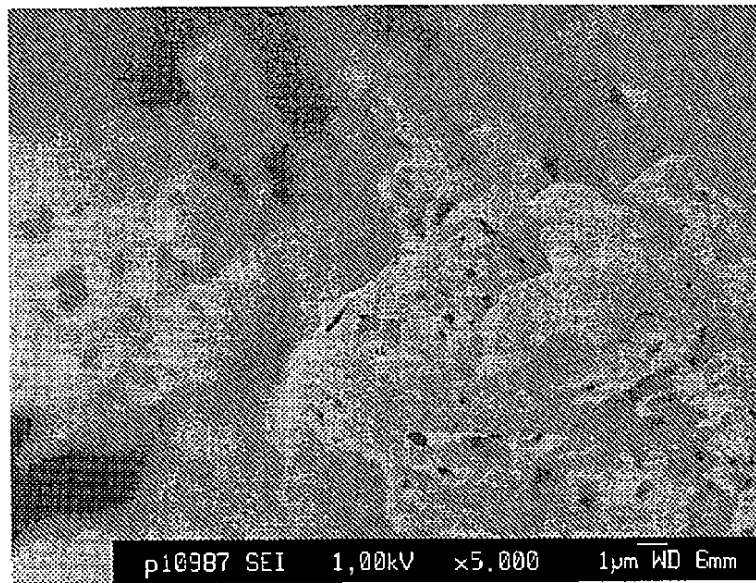


Fig. 10