

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 677**

51 Int. Cl.:

A23L 33/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2009 PCT/EP2009/057427**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2009 WO09153249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09765829 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2299837**

54 Título: **Emulsiones comestibles que contienen grasa con hierro y zinc**

30 Prioridad:

19.06.2008 EP 08158543

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

02.01.2017

73 Titular/es:

**UNILEVER BCS EUROPE B.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**KEMPEN, GIJSBERT MICHIEL PETER VAN;
VELIKOV, KRASSIMIR PETKOV y
VERSEPUT, ROBERT MARINUS**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 595 677 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

Emulsiones comestibles que contienen grasa con hierro y zinc

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a una emulsión comestible que contiene que comprende hierro y zinc.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Las emulsiones comestibles que contienen grasa tales como margarina tienen una vida útil de almacenamiento relativamente larga, por ejemplo a menudo de 1-3 meses. Durante el uso de la emulsión comestible, la emulsión queda expuesta al aire por la apertura de la tarrina y se somete a ciclos de temperatura al sacarla regularmente del frigorífico y meterla de nuevo en el frigorífico. Debido a la larga vida útil de almacenamiento de la emulsión comestible queda a menudo expuesta al aire y a diferentes temperaturas y se producen varios procesos. Uno de ellos es el amarilleamiento de la emulsión que contiene grasa. Al principio, la emulsión que contiene grasa es blanca o quizá amarilla muy pálida, sin embargo con el paso del tiempo y durante el uso, la emulsión se vuelve cada vez más amarilla. Los consumidores consideran esta coloración amarilla indicación de frescura reducida y perciben la emulsión como añeja.

20 El documento JP 10 262555 A da a conocer una emulsión de agua en aceite que se inhibe del amarilleamiento debido a la evaporación de humedad de la capa superficial durante el almacenamiento cubriendo dicha emulsión con una cera natural sobre la superficie.

25 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una emulsión que contiene grasa que tiene menos amarilleamiento con el paso del tiempo. Otro objeto de la invención es proporcionar una emulsión que contiene grasa que se percibe como fresca incluso tras un tiempo de almacenamiento y uso de varias semanas. Con la presente invención se prevé además una emulsión que contiene grasa con buenas propiedades organolépticas. Otro objeto es proporcionar una emulsión que contiene grasa que proporciona minerales y ácidos grasos que son saludables.

30 **Sumario de la invención**

35 Uno o más de los objetos anteriores se logran mediante una emulsión comestible que comprende del 5 al 85% en peso de grasa y entre el 0,002% en peso y el 0,3% en peso de zinc y entre el 0,003% en peso y el 0,7% en peso de hierro, tal como se define en la reivindicación 1.

Se encontró sorprendentemente que las emulsiones con hierro y zinc tienen menos amarilleamiento transcurrido algún tiempo.

40

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una emulsión comestible que contiene grasa.

45 La emulsión según la invención comprende desde el 5 hasta el 85% en peso de una grasa, preferiblemente desde el 10 hasta el 70% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 60% en peso, lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 40% en peso de grasa. La grasa consiste predominantemente en triglicéridos. La grasa puede ser una única grasa o una combinación de grasas.

50 La grasa o combinación de grasas puede comprender grasas vegetales o animales que pueden hidrogenarse, interesterificarse o fraccionarse y combinaciones de los mismos. Las grasas animales adecuadas pueden consistir en grasa láctea o sebo. Las grasas vegetales adecuadas pueden seleccionarse por ejemplo del grupo que comprende aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palmiste, aceite de coco, aceite de palma, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, o sus fracciones, o una combinación de los mismos. Se engloban también en la invención combinaciones de grasa interesterificada de estas grasas u opcionalmente con otras grasas.

La presente invención es especialmente adecuada para la emulsión en la que la grasa comprende ácidos grasos poliinsaturados (PUFA). Los PUFA son más susceptibles a la oxidación de grasa debido a su nivel de insaturación. Los PUFA preferidos pueden seleccionarse del grupo que comprende ácido linoleico, ácido linoléico, ácido alfa linoléico (ALA), ácido docosahexaenoico (DHA), ácido docosapentaenoico (DPA), ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido eicosatetraenoico y ácido estearidónico. Los PUFA preferidos son los ácidos grasos omega-6 u omega-3. Otros PUFA preferidos son PUFA de cadena larga (LC-PUFA). Los PUFA más preferidos son ALA, DHA y EPA.

65 En una realización preferida, al menos el 20% en peso de la grasa son PUFA, más preferido al menos el 30% en peso e incluso más preferido más del 40% en peso y lo más preferido más del 50% en peso de la grasa es poliinsaturada.

Preferiblemente, al menos el 2% en peso de la grasa de la emulsión comestible de esta invención son ácidos grasos omega-3, más preferiblemente al menos el 5% en peso, lo más preferiblemente al menos el 10% en peso. En una realización preferida, la emulsión comestible de la invención comprende el 2-40% en peso, incluso más preferido el 5-30% en peso, y lo más preferido el 7-20% en peso de ácidos grasos omega-3 sobre la grasa.

De manera adecuada, al menos el 0,3% en peso de la grasa de la emulsión comestible de esta invención son ácidos grasos DHA y/o EPA, de manera más adecuada más del 1% en peso, lo más adecuado más del 2% en peso. De manera adecuada, la emulsión comestible de la presente invención comprende el 0,5-25% en peso de ácidos grasos EPA y/o DHA sobre el nivel de grasa, preferiblemente el 1-15% en peso, más preferiblemente el 2-10% en peso y lo más preferiblemente el 3-7% en peso.

Realizaciones adecuadas según la invención proporcionan una emulsión en la que al menos están presentes 30 mg de EPA y DHA en una ración diaria. Más adecuado al menos 60, más adecuado 100 mg, más adecuado 150 mg e incluso al menos 500 mg de EPA y/o DHA están presente en un ración diaria. La realización más adecuada proporciona una emulsión que tiene de 30 a 1500 mg, preferiblemente 50-1000 mg, más preferiblemente 150-500 mg, y lo más preferiblemente 200-300 mg de DHA y/o EPA presentes en una ración diaria.

Para emulsiones que contienen grasa, una ración diaria adecuada es de 10 a 50 g de emulsión por día, más preferiblemente de 15 a 40 g y lo más preferiblemente de 20 a 30 g por día.

Preferiblemente, la emulsión comestible de la presente invención tiene un buen comportamiento de fusión. El comportamiento de fusión influye en las propiedades organolépticas de una emulsión. Si la emulsión no se funde lo suficientemente rápido aparece una sensación en boca cerosa y esto no es apreciado por los consumidores.

Además, de manera adecuada, la emulsión comestible de la presente invención tiene en general una impresión de gusto buena, adecuada para el producto, a pesar de la presencia de sal mineral con un sabor no deseado. La emulsión preferiblemente tiene un buen comportamiento de fusión en la boca y se aprecia un gusto cremoso y/o de leche.

La emulsión que contiene grasa también comprende hierro y zinc. Para el fin de la presente invención, las cantidades son de ion hierro y zinc y no de sal o complejo. La cantidad de la fuente de hierro añadida dependerá del contraión o complejo y de la hidratación. Por ejemplo, está presente del 0,003 al 0,7% en peso de hierro en la emulsión de la invención. Si se usa pirofosfato férrico como fuente de hierro, entonces se necesita del 0,012 al 2,8% en peso de pirofosfato férrico. Del mismo modo para el zinc, se necesita del 0,002 al 0,3% en peso de zinc, del 0,0025 al 0,375% en peso de óxido de zinc.

Fuentes de hierro adecuadas son carbonato ferroso, citrato ferroso, citrato de amonio ferroso, gluconato ferroso, fumarato ferroso, difosfato de sodio férrico, lactato ferroso, sulfato ferroso, difosfato férrico, pirofosfato férrico, sacarato férrico, EDTA ferroso, hierro elemental.

Fuentes de zinc adecuadas son acetato de zinc, cloruro de zinc, citrato de zinc, gluconato de zinc, lactato de zinc, óxido de zinc, carbonato de zinc, sulfato de zinc.

En una realización preferida, la cantidad de hierro es de desde el 0,02% en peso hasta el 0,35% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 0,2% en peso.

En otra realización preferida, la cantidad de zinc es de desde el 0,02% en peso hasta el 0,15% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 0,1% en peso.

En una realización preferida, la fuente de hierro es blanca o incolora. En otra realización preferida, la fuente de zinc es blanca o incolora.

La emulsión de la invención puede comprender espesantes. Por razones de estabilidad puede ser útil incluir espesantes en la emulsión, por ejemplo productos untables de muy baja untabilidad, con el 20 al 30% en peso de grasa, a menudo mejoran mediante la adición de espesantes. Si debe añadirse o no un espesante y en qué cantidad depende de factores tales como la estabilidad y la aplicación y puede determinarse por el experto.

El espesante puede ser cualquier espesante conocido y se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende gomas, como xantana, guar, y garrofín, carragenano, polisacáridos, alginato, pectina, almidón, almidón modificado y gelatina.

En productos alimenticios preferidos según la invención, la fase acuosa comprende un almidón gelatinizado completamente modificado o nativo que puede cocinarse o gelificarse previamente, seleccionado de cualquiera de los grupos de almidón principales: trigo, patata, arroz, maíz, arroz glutinoso o maíz ceroso.

Ejemplos de almidones adecuados incluyen Remyrice™, Resistamil™, Merigel™, Purity LFS™.

La cantidad de almidón en el producto alimenticio según la invención depende en parte del tipo de almidón elegido y es preferiblemente de desde el 0,2 hasta el 5% en peso, más preferido desde el 0,7 hasta el 3% en peso, lo más preferido desde el 1 hasta el 2% en peso.

La emulsión es continua en grasa. En otra realización preferida, la emulsión no es una emulsión doble. Incluso más preferido, la emulsión es una emulsión simple. Una realización preferida de la presente invención es un producto unttable. Preferiblemente, la emulsión de la presente invención no es chocolate ni una emulsión que contiene chocolate.

Para garantizar la distribución homogénea de la fase acuosa en la fase continua de grasa, la distribución $D_{3,3}$ de tamaño de gota de la fase acuosa dispersa es preferiblemente menor de 8 μm , más preferiblemente desde 4 hasta 8 μm , más preferido incluso menor de 4 μm . El método para determinar $D_{3,3}$ se ilustra en los ejemplos.

Se apreciará que el tamaño de gota puede controlarse mediante el ajuste de las condiciones de procesamiento en las operaciones unitarias: por ejemplo, la velocidad de rotación superior en un intercambiador de calor de superficie rascada producirá de manera correspondiente distribuciones de tamaño de gota de agua más pequeñas.

Además, la emulsión comestible según la invención puede comprender un emulsionante. El emulsionante es preferiblemente un emulsionante de agua en aceite. Más preferiblemente, este emulsionante se selecciona del grupo que comprende monoglicéridos destilados, ésteres de ácido cítrico de monoglicéridos, ésteres de ácido diacetilacético de monoglicéridos, ésteres de ácido láctico de monoglicéridos, monodiglicéridos, polirricinoleato de poliglicerol, ésteres de poliglicerol de ácidos grasos o ésteres de sorbitano de ácidos grasos.

El emulsionante más preferido es un monoglicérido destilado. Incluso más preferido son monoglicéridos con ácidos grasos insaturados o combinaciones de un monoglicérido que comprende un residuo de ácido graso saturado y un monoglicérido que comprende un residuo de ácido graso insaturado.

La cantidad de emulsionante depende del tipo y de la eficacia del emulsionante seleccionado y puede determinarse por el experto en la técnica. Otros factores que influyen en la cantidad de emulsionante que se requiere para obtener productos estables en almacenamiento son la cantidad de grasa y la cantidad de espesante. Como guía general, la cantidad de emulsionante es preferiblemente de desde el 0,05 hasta el 1,5% en peso, más preferido desde el 0,1 hasta el 0,7% en peso, lo más preferido desde el 0,15 hasta el 0,5% en peso.

El pH de la fase acuosa puede fijarse al valor deseado, entre otros para influir en la impresión de gusto ácido o básico y para influir en la estabilidad microbiana. Preferiblemente, el pH de la fase acuosa en productos alimenticios según la invención es de desde 4,3 hasta 5,5.

Opcionalmente se añade alguna proteína al producto según la invención. La proteína puede añadirse para influir de manera beneficiosa en el gusto, el sabor y el valor nutricional del producto alimenticio y también puede añadirse para aumentar el oscurecimiento del producto alimenticio cuando la composición actual se usa como medio de fritura superficial. Preferiblemente, la fuente de proteínas se selecciona del grupo que comprende leches en polvo tales como leche desnatada en polvo, leche de mantequilla en polvo, caseinato de sodio, suero ácido, suero desnaturalizado o una combinación de los mismos.

Preferiblemente, en la emulsión está presente al menos el 0,3% en peso de proteínas, más preferiblemente desde el 0,3 hasta el 1% en peso.

En una realización preferida según la invención no hay proteína presente.

La emulsión según la invención contiene opcionalmente otros componentes tales como conservantes, vitaminas, aromatizantes y saborizantes, colorantes tales como beta-caroteno, antioxidantes.

La emulsión según la invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento adecuado para preparar tales productos.

PARTE EXPERIMENTAL

Medición del valor de $D_{3,3}$ y E-sigma

Se llenaron las muestras hasta una altura de 15 mm en tubos de RMN de 10 mm de diámetro y se equilibraron térmicamente durante 30 min a 20°C. Se obtuvo un tamaño de gota basado en difusión limitado por medio de RMN-gcp usando un dispositivo Minispec MQ20 de Bruker. Los detalles de la técnica se comentan en Goudappel *et al* (Journal de Colloid and Interface Science 239, (2001) 535-542). La medición produce valores para el diámetro medio geométrico ponderado expresado en volumen $d_{3,3}$ y la amplitud de la distribución de tamaño de gota cuando se

representa como una función del logaritmo del diámetro σ (E-sigma).

Las mediciones se llevaron a cabo por triplicado y los resultados se expresaron en términos de valores de $d_{3,3}$ promedio. En Alderliesten (Particle and Particle Systems Characterization 7 (1990) 233-241, e ibid 8 (1991) 237-241) se facilitan definiciones de tamaños de gota.

Procesamiento de ejemplos

Se preparó en un recipiente una mezcla de la grasa e ingredientes solubles en grasa a una temperatura de aproximadamente 60°C. En otro recipiente separado se obtuvo una mezcla de agua con ingredientes solubles en agua que se calentó hasta una temperatura de 92°C durante 25 minutos. Se enfrió la mezcla hasta 60°C y posteriormente se mezcló con la fase oleosa en un tanque de premezcla a 60°C como una emulsión continua en agua, seguido por enfriamiento y cizallamiento en una serie de unidades ATM y CTM donde las necesidades de energía y las dimensiones son adecuadas para dar un producto final continuo en grasa y conseguir una estructura plástica que puede envasarse fácilmente a alrededor de 10°C en un material de envasado adecuado.

Ejemplo 1-2: Medición de amarillez

Mediciones de amarillez

Se almacenó el producto alimenticio en un recipiente de plástico a 25°C durante 9 semanas. Tras el almacenamiento se determinó la amarillez.

Se mide la amarillez con un colorímetro CR300 de Minolta. Se calibra el colorímetro con una placa de calibración (n.º 14033127). Se mide el producto y da valores x, y y z a partir de los que puede calcularse el índice de amarillez (Yi) usando la siguiente fórmula:

$$Y_i = 100 * (1,28 * x) - (1,06 * z) / y$$

Un Yi más alto refleja un color más amarillo; un Yi más bajo refleja un color más blanco.

Los ingredientes se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1 (ingredientes en % en peso)

Aceite de soja	27,2
Grasa espesante	11,8
Mono-/di-glicéridos E471	0,3
Palmitato de vit. A	0,0028
Vit. D3	0,0003
Acetato de vit. E	0,0188
Saborizante	0,01
Beta-caroteno (colorante)	0,0028
Pirofosfato férrico micronizado	0,084
Óxido de zinc	0,014
Almidón de patata (Perfectamyl)	3,0
Agua	57,2
Sal	0,6
Ácido sórbico	0,07
Ácido cítrico	0,004
Grasa espesante:	

Mezcla interesterificada del 70% de aceite de palma fraccionado seco, el 10% de aceite de palma y el 20% de grasa de coco.

El producto de referencia es un producto con ingredientes como en la tabla 1, aunque sin hierro y zinc.

La amarillez se mide en un producto con y sin hierro y zinc a las 9 semanas de almacenamiento. Los valores de Yi

se promedian a partir de mediciones dobles (tabla 2). Los ensayos primero y segundo se realizan por separado, sin embargo dentro de cada ensayo el producto con hierro y zinc y el producto de referencia se tratan de manera similar.

5 Tabla 2. Mediciones de amarillez

	Producto de referencia sin Fe y Zn	Producto con Fe y Zn
Primer ensayo	92,0	80,8
Segundo ensayo	64,9	56,3

Tal como puede observarse, para cada ensayo el producto con hierro y zinc tiene un valor de Yi más bajo, lo que indica un color menos amarillo. Los productos con hierro y zinc también se percibieron como más frescos que los productos sin hierro y zinc tras la inspección visual.

10

Ejemplos 4 a 8: Medición de amarillez

Mediciones de amarillez

15 Se almacenó el producto alimenticio en un recipiente de plástico a 25 grados Celsius. Tras el almacenamiento se determinó la amarillez.

Se mide la amarillez con un digitalizador Digi Eye (de VeriVide Ltd, R.U.). Se calibra el digitalizador con un verificador de carta de color digital nº. de serie DE00234 fecha 07 de 2007. Se mide el producto y da valores x, y y z a partir de los que puede calcularse el índice de amarillez (Yi) usando la siguiente fórmula:

20

$$Y_i = 100 * (1,28 * x) - (1,06 * z) / y$$

Yi más alto refleja un color más amarillo; Yi más bajo refleja un color más blanco.

25

Los ingredientes se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3 (ingredientes en % en peso)

	4	5	6	7	8
FASE GRASA					
Aceite de soja	27,2				
Grasa espesante	10,9				
Mono-/di-glicéridos E471	0,2				
Lecitina	0,2				
Mezcla de tocoferol	0,02				
Beta-caroteno (colorante)	0,015				
FASE ACUOSA					
Pirofosfato férrico micronizado	ninguno	0,084	0,28	1,68	1,68
Óxido de zinc	ninguno	0,230	0,096	0,015	0,231
Almidón de tapioca	2,8				
Sal	0,6				
Ácido sórbico	0,12				
Agua (resto)					
Grasa espesante:					

30 Mezcla interesterificada del 70% de aceite de palma fraccionado seco, el 10% de aceite de palma y el 20% de grasa de coco.

Los ejemplos 4 a 8 usan la misma mezcla de base que el ejemplo 4 y solo difieren en la cantidad de pirofosfato férrico micronizado y óxido de zinc.

35

Se midió la amarillez después de 1 y después de 5 semanas de almacenamiento a 25 grados Celsius (tabla 4).

Tabla 4. Mediciones de amarillez (Yi)

	4	5	6	7	8
1 semana	67,9	61,9	64,6	57,8	65,7
5 semanas	72,8	65,5	68,8	55,9	66,1

- 5 Tal como puede observarse en los ejemplos, el producto con hierro y zinc tiene un valor de Yi más bajo, lo que indica un color menos amarillo. También se encontró que los productos con hierro y zinc muestran menos gusto desagradable (es decir menos gusto metálico) de lo que podría esperarse para productos que comprenden hierro, siendo el hierro conocido por conferir un gusto desagradable metálico a los productos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Emulsión comestible que comprende del 5 al 85% en peso de grasa y entre el 0,003% en peso y el 0,7% en peso de hierro y entre el 0,002% en peso y el 0,3% en peso de zinc, en la que las cantidades son de ion hierro y zinc, y en la que la emulsión es continua en grasa que tiene una fase acuosa dispersa.
2. Emulsión comestible según la reivindicación 1, en la que la cantidad de hierro es de desde el 0,02% en peso hasta el 0,35% en peso.
- 10 3. Emulsión comestible según la reivindicación 1 ó 2, en la que la cantidad de zinc es de desde el 0,02% en peso hasta el 0,15% en peso.
- 15 4. Emulsión comestible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la cantidad de grasa es de entre el 20 y el 70% en peso.
5. Emulsión comestible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cantidad de grasa es de desde el 25 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 30 hasta el 40% en peso.
- 20 6. Emulsión comestible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la distribución D3,3 de tamaño de gota de la fase acuosa dispersa es menor de 20 μm , preferiblemente menor de 8 μm , más preferiblemente menor de 4 μm .
- 25 7. Emulsión comestible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cantidad de ácidos grasos EPA y/o DHA es del 0,5 al 25% en peso sobre el nivel de grasa.
8. Emulsión comestible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que no hay proteína presente.