

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 440**

51 Int. Cl.:

A23L 35/00 (2006.01)

A23L 29/10 (2006.01)

A61K 9/107 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013 PCT/EP2013/076324**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013 E 13802681 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2931066**

54 Título: **Emulsiones estabilizadas con micelas de proteínas de suero de leche**

30 Prioridad:

13.12.2012 EP 12196978

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

14.03.2017

73 Titular/es:

**NESTEC S.A. (100.0%)
IP Department, Avenue Nestlé 55
1800 Vevey, CH**

72 Inventor/es:

**GEHIN-DELVAL, CÉCILE;
SCHMITT, CHRISTOPHE JOSEPH ETIENNE;
BINKS, BERNARD PAUL y
DESTRIBATS, MATHIEU JULIEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 605 440 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 estabilizadas con micelas de proteínas de suero de leche

- 5 La presente invención se refiere a emulsiones. En particular se refiere a una emulsión que lleva micelas de proteínas de suero de leche, agua y gotitas de aceite dispersadas, y que está estabilizada por las micelas de proteínas de suero de leche. Las gotitas de aceite pueden tener un diámetro medio comprendido entre 40 y 1000 μm . Otros aspectos de la presente invención son una composición que contiene la emulsión y una composición que puede obtenerse secando la emulsión.
- 10 Una emulsión consiste en una mezcla de dos o más líquidos normalmente inmiscibles. Uno o más líquidos, la fase dispersa, se dispersan en la otra, la fase continua. Por ejemplo, en una emulsión de aceite en agua el aceite es la fase dispersa y el agua es la fase continua. Las emulsiones son habituales en productos alimenticios tales como mayonesa, aliños para ensaladas, salsas, helados y leche, y se usan frecuentemente en productos farmacéuticos, productos para el peinado, productos de higiene personal y cosméticos. Las emulsiones corrientes son inestables por naturaleza y por tanto no se forman espontáneamente. Para formar una emulsión se necesita aportar energía, por ejemplo agitando o mezclando. Con el tiempo las emulsiones tienden a alterar el estado estable de las fases que la componen. Un ejemplo de ello se ve en la separación del aceite y el vinagre como ingredientes de una sencilla vinagreta para ensaladas, una emulsión inestable que se separa con rapidez si no se agita casi continuamente.
- 15 La estabilidad de una emulsión es la capacidad de resistir a los cambios de sus propiedades a lo largo del tiempo. La inestabilidad se debe sobre todo a tres fenómenos: drenaje, maduración de Ostwald y coalescencia. El drenaje o formación de crema ocurre cuando una de las sustancias migra hacia la parte superior de la emulsión debido a la flotabilidad. La maduración de Ostwald es un proceso impulsado termodinámicamente por la diferencia de presión osmótica en las gotitas de diferente tamaño, cuyo resultado es la difusión de moléculas, desde las gotitas pequeñas hacia las grandes, a través de la fase continua. Coalescencia es el proceso por el cual dos o más gotitas se ponen en contacto y se fusionan formando una sola gotita nueva. En general los tres fenómenos tienen lugar al mismo tiempo, inestabilizando la emulsión y produciendo a la larga la desaparición de las gotitas y el retorno a un sistema de fases totalmente separadas.
- 20 Los emulsionantes son sustancias que equilibran una emulsión aumentando su estabilidad cinética. Una clase de emulsionantes se conoce como "sustancias superficialmente activas" o surfactantes. Por ejemplo, la adición de mostaza a una vinagreta para ensaladas puede aumentar la estabilidad de su emulsión, porque las sustancias químicas que hay en el mucílago alrededor de la cáscara de las semillas de mostaza actúan como emulsionantes. La emulsión puede desaparecer con el tiempo pero dura más que solo con aceite y vinagre. En el mercado hay un gran número de emulsionantes, como las lecitinas, proteínas y emulsionantes de bajo peso molecular. También es sabido que las emulsiones se pueden estabilizar con partículas. Las emulsiones estabilizadas con partículas se conocen a veces como emulsiones de Pickering [S.U. Pickering, J. Chem. Soc. Trans., 91, 2001 (1907)].
- 25 El aspecto de las emulsiones puede variar en gran medida. Algunas, como la leche, pueden tener una apariencia turbia o blanca debido a la dispersión de la luz que atraviesa múltiples interfases dentro de la emulsión. Cuando las gotitas emulsionadas son de tamaño muy pequeño, inferior a unos 100 nm, la luz no se dispersa y por tanto la emulsión es translúcida. Sin embargo, para ciertas aplicaciones resulta atractivo que los productos presenten un aspecto que permita ver individualmente las gotitas de la emulsión. Además, en las emulsiones de aceite en agua un mayor tamaño de las gotitas emulsionadas reduce la oxidación [K. Nikovska, Emirates Journal of Food and Agriculture, 24, 17 (2012)] y por consiguiente, para el uso en productos alimenticios, disminuye el riesgo de producir "regustos". Las emulsiones con gotitas de gran tamaño se denominan a veces "emulsiones gruesas".
- 30 La creación de emulsiones con gotitas estables de gran tamaño es un desafío técnico. Las gotitas de la emulsión pueden aumentar de tamaño debido a procesos tales como la maduración de Ostwald y la coalescencia, pero las gotitas grandes no son estables en emulsión y el proceso continúa hasta llegar a la separación total de las fases. Es sabido que las partículas utilizadas para estabilizar emulsiones producen gotitas de mayor tamaño que las obtenidas con proteínas solubles o con surfactantes de bajo peso molecular [E. Dickinson, Trends in Food Science & Technology, 24, 4 (2012)]. En los últimos 10-15 años se ha progresado mucho en la comprensión de las emulsiones estabilizadas mediante partículas, tanto desde el punto de vista teórico como práctico. El carácter hidrófobo de las partículas, que puede variarse recubriéndolas en mayor o menor grado, es crucial para establecer el tipo (de aceite-en-agua o de agua-en-aceite) y la estabilidad a la coalescencia de las emulsiones. No obstante la mayor parte de las partículas utilizadas en estos estudios son sintéticas, a menudo de materiales inorgánicos (p.ej. sílice) que tienen un uso limitado en aplicaciones de tipo alimentario, farmacéutico o agrícola. De hecho las partículas de sílice utilizadas para estabilizar emulsiones suelen estar parcialmente hidrofobadas por adsorción de moléculas o polímeros no aptos para el consumo alimentario o incluso tóxicos. Para estabilizar emulsiones sería conveniente desarrollar otras partículas, que fuesen de origen natural y apropiadas para dichas aplicaciones. En particular sería beneficioso identificar materiales para estabilizar emulsiones de aceite-en-agua que tuvieran gotitas de aceite de gran tamaño. Se han estabilizado emulsiones con esporas [B.P. Binks y otros, Langmuir, 23, 9143 (2007)], gránulos de almidón modificados químicamente, partículas de celulosa y con la proteína zeína insoluble en agua [J.W.J. de Folter y otros, Soft Matter, 8, 2807 (2012)]. Sin embargo algunos de estos materiales tienen un bajo valor nutritivo que los hace
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

menos atractivos para ser utilizados en productos alimenticios o que requieren un tratamiento químico adicional para asegurar la cohesión interfacial.

5 La presente invención tiene por objeto mejorar el estado técnico y proporcionar una solución para superar al menos uno de los inconvenientes arriba descritos u ofrecer al menos una alternativa útil.

10 En esta descripción cualquier referencia a documentos del estado técnico anterior no debe considerarse como una admisión de que dicho estado técnico anterior sea generalmente conocido o forme parte del conocimiento general en este campo. Tal como se usan en esta descripción los términos "incluye", "incluyendo" y similares no deben ser interpretados en sentido exclusivo o exhaustivo. En otras palabras, su significado es el de "incluyendo, pero sin limitarse a".

15 El objetivo de la presente invención se consigue según el contenido de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes desarrollan con más detalle la idea de la presente invención.

20 Así, en un primer aspecto la presente invención proporciona una emulsión que lleva micelas de proteínas de suero de leche, agua y gotitas de aceite dispersadas, que está estabilizada por las micelas de proteínas de suero de leche y en la cual las gotitas de aceite tienen un diámetro medio comprendido entre 40 y 1000 μm . En un segundo aspecto la presente invención se refiere a una composición que incluye la emulsión de la presente invención y que es una composición alimenticia, una composición farmacéutica, una formulación cosmética, una formulación nutricional, una formulación para alimentación enteral o una bebida. Otro aspecto de la presente invención es una composición que puede obtenerse secando la emulsión.

25 Los presentes inventores se sorprendieron al encontrar, por ejemplo, que dispersando en agua micelas de proteínas de suero de leche secadas por atomización, añadiendo aceite y luego mezclando o agitando, podían producir una emulsión estable. Los presentes inventores encontraron que limitando la cantidad de micelas de proteínas de suero de leche se podían producir emulsiones con gotitas de aceite grandes observables a simple vista. Por consiguiente la cantidad de micelas de proteínas de suero de leche se podía usar para controlar el tamaño resultante de la gotita de aceite en la emulsión. Las gotitas de aceite producidas resultaron extremadamente estables a la coalescencia y mantuvieron su estabilidad durante al menos 8 meses. La adsorción de las micelas de proteínas de suero de leche en la interfase aceite-agua proporciona una gran estabilidad, sin que sea necesario aumentar la viscosidad de la fase continua, lo cual permite una mayor flexibilidad para formular productos emulsionados de diferentes texturas y proporciona emulsiones más suaves.

35 Figura 1: muestra fotos macroscópicas de (a) dispersiones iniciales de micelas de proteínas de suero de leche (MPSL) al 0,036, 0,075, 0,132, 0,256 y 0,488% en peso (de izquierda a derecha), (b) las respectivas dispersiones después de ajustarlas a pH = 3 y (c) las correspondientes emulsiones de aceite en agua 50/50 una hora después de efectuar la emulsión.

40 Figura 2: muestra fotos macroscópicas de (a) dispersiones iniciales de MPSL al 0,032, 0,065, 0,141, 0,276 y 0,484% en peso (de izquierda a derecha), (b) las respectivas dispersiones después de ajustarlas a pH = 4,7 y (c) las correspondientes emulsiones de aceite en agua 50/50 una hora después de efectuar la emulsión.

Figura 3: muestra fotos macroscópicas de (a) dispersiones iniciales de MPSL al 0,024, 0,055, 0,082, 0,166, 0,322 y 0,662% en peso (de izquierda a derecha) y (b) las correspondientes emulsiones de aceite en agua 50/50 una hora después de efectuar la emulsión. pH = $7,2 \pm 0,3$.

45 Figura 4: muestra imágenes al microscopio óptico de emulsiones a varios % en peso de MPSL en la fase acuosa (la fase acuosa también contiene NaN_3 0,06 M) a pH = 3. Las fotos están tomadas una hora después de efectuar la emulsión y las muestras se han homogeneizado suavemente agitándolas a mano antes de la observación.

Figura 5: muestra imágenes al microscopio óptico de emulsiones a varios % en peso de MPSL en la fase acuosa (la fase acuosa también contiene NaN_3 0,06 M) a pH = 4,7. Las fotos están tomadas una hora después de efectuar la emulsión y las muestras se han homogeneizado suavemente agitándolas a mano antes de la observación.

50 Figura 6: muestra imágenes al microscopio óptico de emulsiones a varios % en peso de MPSL en la fase acuosa (la fase acuosa también contiene NaN_3 0,06 M) a pH = 7. Las fotos están tomadas una hora después de efectuar la emulsión y las muestras se han homogeneizado suavemente agitándolas a mano antes de la observación.

55 Figura 7: muestra una foto macroscópica de una emulsión de Miglyol[®]-en-agua estabilizada con 0,024% en peso de MPSL en la fase acuosa y a pH 7.

Figura 8: muestra una evolución comparativa del diámetro medio de gota de las emulsiones aceite-en-agua estabilizadas con 0,11% en peso de MPSL en la fase acuosa, como función del pH, para dos aceites, Miglyol[®] \blacklozenge y hexadecano \blacktriangle .

60 Figura 9: muestra una foto macroscópica de emulsiones de Miglyol[®]-en-agua con una relación volumétrica de aceite creciente de izquierda a derecha: 60, 70, 80 y 90% v/v. pH de la fase acuosa = 4,7; masa de MPSL/masa de aceite = 60 mg/g. Foto tomada 2 días después de efectuar la emulsión.

65 Figura 10: muestra fotos macroscópicas de emulsiones de Miglyol[®]-en-agua (50/50% en volumen) con 0,4% en peso de NaN_3 en la fase acuosa. La emulsión está estabilizada con 0,11% de MPSL en la fase acuosa a distintos valores de pH (a. pH = 3, b. pH = 4,8 y c. pH = 7) y almacenada durante 8 meses a temperatura ambiente después de efectuar la emulsión.

Figura 11: muestra imágenes al microscopio óptico de emulsiones de Miglyol[®]-en-agua (50/50% en volumen) estabilizadas con 0,11% de MPSL en la fase acuosa a distintos valores de pH (a. pH = 3, b. pH = 4,8 y c. pH = 7), 1 día (1) u 8 meses (2) después de efectuar la emulsión. La fase acuosa contiene 0,4% en peso de NaN₃ y las emulsiones se han almacenado a temperatura ambiente. Las muestras se han homogeneizado suavemente agitándolas a mano antes de la observación. La barra de escala es de 500 µm.

Por consiguiente la presente invención se refiere en parte a una emulsión que lleva micelas de proteínas de suero de leche, agua y gotitas de aceite dispersadas, que está estabilizada por las micelas de proteínas de suero de leche y en la cual las gotitas de aceite tienen un diámetro medio comprendido entre 40 y 1000 µm. La emulsión se puede estabilizar mediante las micelas de proteínas de suero de leche localizadas en la superficie de las gotitas de aceite.

Las "micelas de proteínas de suero de leche" (MPSL) se definen aquí del modo descrito en la patente EP1839492A1 y caracterizado con mayor detalle por C. Schmitt y otros, Soft Matter, 6, 4876 (2010)], donde están denominadas como microgeles de proteínas de suero de leche" (MPSL). En concreto las "micelas de proteínas de suero de leche" son las micelas contenidas en el concentrado de micelas de proteínas de suero de leche que se puede obtener por medio del proceso revelado en la patente EP1839492A1. Ahí el proceso de producción del concentrado de micelas de proteínas de suero de leche comprende las etapas de: a) ajustar el pH de una solución acuosa de proteínas de suero de leche a un valor entre 3,0 y 8,0; b) someter la solución acuosa a una temperatura entre 80 y 98°C; y c) concentrar la dispersión obtenida en la etapa b). De este modo las micelas resultantes tienen una distribución de tamaño extremadamente cerrada, donde más del 80% de las micelas producidas tienen un tamaño inferior a 1 micra de diámetro, preferiblemente comprendido entre 100 nm y 900 nm. Las "micelas de proteínas de suero de leche" pueden en forma de concentrado líquido o en polvo. Lo importante es que la estructura básica de las micelas está conservada, tanto en la forma concentrada como en la forma en polvo o reconstituida a partir del polvo, por ejemplo en agua. Las "micelas de proteínas de suero de leche" son físicamente estables en dispersión, en polvo y también durante el secado por atomización o liofilización. Las micelas de proteínas de suero de leche se pueden preparar fácilmente con diferentes tamaños o propiedades superficiales. Su relación de hidrofobia/hidrofilia se puede variar ajustando la fuerza iónica y el pH de su entorno, que puede usarse para optimizar su adsorción en las interfases de aceite-agua. Las micelas de proteínas de suero de leche son de origen natural, procedentes de proteínas lácteas. Ello proporciona un estabilizador de emulsiones muy aceptable para el consumidor.

En la presente invención "diámetro medio" se refiere al diámetro medio de la superficie D[3;2]. En la emulsión de la presente invención las gotitas de aceite pueden ser visibles con un contraste de color y un alumbramiento idóneos, las gotas individuales son discernibles a simple vista cuando tienen un diámetro de 40 µm. Su visibilidad, junto con su estabilidad, hace que la emulsión sea atractiva y característica. Las gotitas de aceite grandes y estables aportan un aspecto atractivo y característico cuando se dan en productos de tipo alimenticio y cosmético. Por ejemplo, en una botella transparente de vinagreta para aliñar ensaladas, las gotitas de aceite visibles pueden parecer casi perlas diminutas o caviar.

Además, cuanto más grandes sean las gotitas de aceite menor será el área superficial. Tener un área superficial pequeña incrementa la estabilidad del aceite o la estabilidad de los componentes bioactivos dentro del aceite. Por ejemplo, las gotitas grandes de aceite formando una emulsión con un área superficial globalmente pequeña son menos proclives a la oxidación. Por otro lado, el desprendimiento de materiales bioactivos a partir de las gotitas de aceite es ralentizado por la menor área superficial y por lo tanto se pueden liberar de manera continua durante un periodo de tiempo prolongado. Por ejemplo, los corredores de maratones pueden consumir una bebida energética que contenga gotitas grandes de aceite con cafeína. Es ventajoso que la cafeína sea liberada durante un periodo largo de tiempo, manteniendo un nivel constante en el cuerpo, para prolongar y maximizar su biodisponibilidad.

La emulsión de la presente invención puede tener un nivel de micelas de proteínas de suero de leche comprendido entre 0,01 y 5% de la emulsión, por ejemplo entre 0,02 y 1% de la emulsión. Los estabilizadores de emulsiones son a menudo uno de los ingredientes más caros de una emulsión y por ello es ventajoso poder estabilizar emulsiones con el empleo de bajos niveles de material estabilizante. Además los presentes inventores han encontrado que el uso de bajos niveles de MPSL para estabilizar una emulsión de aceite-en-agua produce gotitas grandes de aceite.

La emulsión de la presente invención puede tener una fracción volumétrica de aceite comprendida entre 40% y 80%, por ejemplo entre 50% y 75%. La fracción volumétrica de aceite es el volumen de aceite dividido por el volumen de todos los componentes de la emulsión, antes de mezclar. Cuando la fracción volumétrica de las gotitas dispersadas en una emulsión aumenta por encima del 40%, las superficies de las gotitas se acercan e interactúan. Esto cambia la reología de la emulsión, agregando propiedades viscoelásticas que, por ejemplo, pueden dar una textura atractiva a los productos alimenticios. Con una fracción volumétrica de aceite en la emulsión superior al 50% (una emulsión concentrada) la fase dispersa de aceite ocupa más volumen que la fase acuosa y las gotitas quedan estrechamente compactadas. Las fracciones volumétricas por encima del 64% (el límite de empaquetamiento aleatorio para esferas de igual tamaño) son posibles porque no todas las gotitas tienen el mismo tamaño y porque pueden deformarse de manera que no sean esferas exactas. La estabilidad de las gotitas de aceite de la presente invención a fracciones volumétricas altas de aceite permite preparar la emulsión como una composición de baja humedad que se puede redispersar fácilmente en agua. Las composiciones de baja humedad que se redispersan antes de usarlas ofrecen la

ventaja de tener menor volumen y peso para su almacenamiento y transporte, y además pueden ser más estables frente a la putrefacción microbiológica.

5 Las gotitas de aceite de la emulsión según la presente invención pueden incluir compuestos bioactivos liposolubles. Cuanto mayor sea la fracción volumétrica de aceite, mayor cantidad de material bioactivo se podrá suministrar. En el ámbito de la presente invención el término bioactivo se refiere a moléculas o componentes que tienen actividad biológica o un impacto en la salud, cuando se ingieren oralmente o se emplean en cosméticos. Los compuestos bioactivos se pueden seleccionar del grupo formado por carotenoides lipófilos; polifenoles; vitaminas, por ejemplo las vitaminas A y D; flavonoides; isoflavonas; curcuminoides; ceramidas; proantocianidinas; terpenoides; cafeína, esteroides; fitoesteroides; esterol-ésteres; tocotrienoles; escualeno; retinoides y combinaciones de ellos.

15 La emulsión de la presente invención puede contener un aceite escogido del grupo formado por aceites esenciales; aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceite de palmiste, aceite de maíz, aceite de avellana, aceite de sésamo y mezclas de los mismos. Los aceites esenciales pueden proceder de un material vegetal escogido del grupo formado por orégano, jengibre, rosa, mostaza, canela, romero, naranja, pomelo, lima, limón, citronela, clavo, hojas, vainilla, vainillina, menta, árbol del té, tomillo, pepitas de uva, cilantro, coriandro, salvia, eucalipto, lavanda, aceituna, hojas de olivo, anís, albahaca, pimiento, eneldo, geranio, semillas de anís, alcanfor, corteza de pino, cebolla, té verde, artemisia herba-alba, cítricos, mejorana, ocimum gratissimum, thymus vulgaris, cymbopogon citratus, zingiber officinale, monodora myristica y curcuma longa o una combinación de ellos. Estos aceites son particularmente adecuados para usar en productos alimenticios, formulaciones nutricionales o cosméticos.

25 La emulsión de la presente invención puede tener un pH comprendido entre 2 y 8, por ejemplo entre 3,5 y 7, también por ejemplo entre 4 y 6. Este intervalo de pH cubre los valores hallados habitualmente en los comestibles y por tanto es una ventaja poder estabilizar emulsiones en dicho intervalo de pH para aplicaciones culinarias, especialmente emulsiones con gotitas grandes de aceite y elevadas fracciones volumétricas de aceite. En cambio las emulsiones con fracciones volumétricas de aceite altas, estabilizadas con aislados de proteína de suero de leche, son estables a pH neutro, pero muy sensibles al estrés mecánico a valores de pH comprendidos entre 4 y 5. A estos valores de pH el aceite se separará con solo agitar suavemente la emulsión de aislados de proteína de suero de leche.

30 Las gotitas de aceite estabilizadas con micelas de proteínas de suero de leche tienen una estabilidad excelente contra la coalescencia, lo cual puede ser muy útil en un producto comercial. Por ejemplo, una vez formadas durante la elaboración de un producto emulsionado - tal como una vinagreta de aliño de ensaladas - las gotitas de aceite permanecerán estables durante el tiempo de almacenamiento del producto. El consumidor solo tiene que agitar la botella suavemente antes del uso para redispersar las gotitas; no hace falta agitar vigorosamente. En la emulsión de la presente invención las gotitas de aceite pueden ser estables contra la coalescencia durante al menos 6 meses, por ejemplo durante al menos 12 meses.

40 La fase acuosa y las gotitas de aceite de la emulsión pueden tener colores contrastantes. Son colores contrastantes aquellos que se pueden distinguir claramente a ojo. Coloreando las diferentes fases con colores contrastantes se puede realzar el atractivo visual de las gotitas de aceite para el consumidor. Los colores contrastantes también pueden ser de ayuda para el control de calidad, al hacer más fácil de observar la formación correcta de las gotitas de aceite. Los colorantes utilizados deben proceder preferiblemente de fuentes naturales.

45 La emulsión de la presente invención puede estar incluida en una composición, la cual puede ser una composición alimenticia, una bebida, un potenciador de bebidas, como por ejemplo una crema para café; una composición de tipo cosmético; una composición farmacéutica; una formulación nutricional o una formulación para alimentación enteral. La estabilidad de la emulsión de la presente invención es ideal para su uso en comestibles. El tamaño de las gotitas proporciona una sensación organoléptica atractiva. Las gotitas son suficientemente grandes para ser percibidas en la boca. Al romper la emulsión con la lengua y los dientes, las gotitas se disgregan liberando aceite y produciendo así un cambio de textura y una explosión de sabor, si se usa un aceite saborizante. Al contrario que otras partículas emulsionantes, las micelas de proteínas de suero de leche son aptas para usar en comestibles. Como proceden de la leche, las micelas de proteínas de suero de leche también se consideran más aceptables para los consumidores que las denominaciones de los productos químicos sintéticos de muchos emulsionantes alimentarios del comercio. La composición alimenticia que lleva la emulsión de la presente invención puede ser un producto lácteo, un helado, una salsa, una sopa, un postre, un producto de repostería, un producto de bollería, un aliño para ensaladas o una comida para mascotas.

60 La emulsión de la presente invención se puede usar en una bebida. Por ejemplo, la bebida se puede elegir del grupo formado por las bebidas a base de agua embotellada, las bebidas energéticas, las bebidas lácteas y las bebidas de té. Las bebidas con contrastes visuales y de textura, como por ejemplo el té de burbujas, son populares entre los consumidores. Las gotitas visibles también pueden poner de relieve la presencia de ingredientes funcionales para el consumidor, por ejemplo cuando llevan compuestos bioactivos liposolubles. La emulsión de la presente invención se puede usar para crear bebidas nuevas, interesantes y atractivas.

65

Los productos cosméticos se pueden beneficiar del atractivo visual de la emulsión y de la posibilidad de incorporar materiales bioactivos liposolubles a las gotitas de aceite. Las gotitas grandes de aceite producen una sensación agradable cuando se usan en los productos cosméticos que se aplican sobre la piel. Al frotar la emulsión a través de la piel, las gotitas se disgregan liberando aceite.

El uso de micelas de proteínas de suero de leche para estabilizar una emulsión permite la formación de emulsiones con una fase continua de baja viscosidad, lo cual ayuda a que fluya la emulsión y por tanto es una ventaja para las composiciones de alimentación enteral.

La estabilidad de las gotitas de aceite de la presente invención a elevadas fracciones volumétricas de aceite permite secar la emulsión hasta obtener una composición que luego es fácilmente redispersable en agua sin coalescencia apreciable de las gotitas de aceite. Por consiguiente una forma de ejecución de la presente invención puede ser una composición obtenible, por ejemplo obtenida, secando la emulsión de la presente invención. Una composición de tal tipo se puede utilizar para reconstituir una emulsión, dispersándola en agua.

Los expertos en la materia comprenderán que pueden combinar libremente todas las características de la presente invención aquí reveladas. En particular, las características descritas del producto de la presente invención se pueden combinar con el método de la misma y viceversa. También se pueden combinar las características descritas para diferentes formas de ejecución de la presente invención. Si existen equivalentes conocidos de dichas características específicas, éstos se incorporan a esta exposición como si estuvieran referidos concretamente a ella. Otras ventajas y características de la presente invención se desprenden de las figuras y de ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1: *Elaboración de micelas de proteínas de suero de leche (MPSL) en polvo*

Se produjo un lote de 50 kg de MPSL en polvo. Este lote se obtuvo tratando térmicamente una dispersión de aislado de proteínas de suero de leche, APSL (Prolacta 90, Lactalis, Retiers, Francia), al 4% en peso de proteína en agua ablandada ($160 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de Na^+) a $\text{pH } 5,9 \pm 0,05$ (pH natural 6,48 ajustado con HCl 1 M). La dispersión de APSL se precalentó a 60°C y después se calentó a 85°C empleando un intercambiador de calor placa-placa de soja (ICP) funcionando a un caudal de $1000 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, a continuación se mantuvo durante 15 minutos en un intercambiador de calor tubular y luego se enfrió a 4°C . En estas condiciones operativas el número de Reynolds Re fue de aproximadamente 1.500, asegurando así un flujo laminar en el ICP. Más del 85% de las proteínas iniciales se convirtieron en MPSL (determinado por mediciones de absorbancia a 278 nm después de eliminar las MPSL por centrifugación a 26.900 g durante 20 min). Presentaban un radio hidrodinámico de $136 \pm 7 \text{ nm}$ y un índice de polidispersión de 0,1 (medido por dispersión dinámica de la luz, DDL). Seguidamente la dispersión de MPSL se concentró al 22% en peso por microfiltración, usando dos membranas Carbosep de 0,14 con una superficie total de $6,8 \text{ m}^2$ (Novasep Process, Miribel, Francia) a una temperatura de 10°C y un caudal de $180 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. Luego el concentrado líquido se secó por pulverización (velocidad de alimentación: $25 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ del concentrado de MPSL; temperatura del aire a la entrada: $145\text{-}150^\circ\text{C}$; temperatura del aire a la salida: $75\text{-}77^\circ\text{C}$; boquilla de pulverización, \varnothing : 0,5 mm; presión de pulverización 40 bar), usando un secador de atomización GEA Niro SD6.3N (Søborg, Dinamarca) y se almacenó a 10°C en bolsas de 2 kg selladas con aluminio. El polvo de MPSL contenía el 97% de las proteínas en forma de microgeles. Su composición (g/100 g de polvo húmedo) fue: proteína (N x 6,38, Kjeldahl), 91; humedad, 3,6; lactosa, 3; grasa, 0,4 y cenizas, 2. La composición mineral del polvo (g/100 g de polvo húmedo) fue: Ca^{2+} , 0,320; K^+ , 0,409; Na^+ , 0,468; Mg^{2+} , 0,060; Cl^- , 0,178 tras la mineralización de la muestra proteica con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y el análisis mediante un espectrómetro Vista MPX de ICP-OES simultánea (Varian Inc. Palo Alto, CA, USA).

Ejemplo 2: *Efecto del pH y de la proporción de micelas de proteínas de suero de leche en las emulsiones de aceite en agua donde el aceite es Miglyol 812*

El polvo de micelas de proteínas de suero de leche (MPSL) preparado en el ejemplo 1 se dispersó al 4% en peso en 10 ml de agua Milli-Q por sonicación durante 20 minutos con una sonda de ultrasonidos (6 mm de diámetro, 30% de amplitud, pulsos de 1 s en marcha, pulsos de 0,5 s apagada). Durante la sonicación la dispersión se sumergió en un baño de hielo para mantener la temperatura por debajo de 50°C . La temperatura de la dispersión medida al final del proceso estuvo entre 40 y 45°C . Después de 20 minutos se habían agregado casi todos los gránulos (algunos aún se podían observar en la dispersión, aunque en número negligible), dando como resultado un diámetro de partícula de 215 nm aproximadamente y un índice de polidispersión inferior a 0,07 (determinado por dispersión dinámica de la luz).

Se prepararon emulsiones con volúmenes idénticos de fase acuosa y de fase aceite (50/50 % en volumen), pero con varios % en peso de MPSL comprendidos entre 0,024 y 0,662% en peso dispersados inicialmente en la fase acuosa. (Así se obtienen emulsiones con un contenido global de micelas de proteínas de suero de leche comprendido entre 0,012 y 0,331% en peso). El aceite empleado fue el Miglyol® 812 de Sasol (mezcla de C8:0 y C10:0). Las fases acuosas contenían NaN_3 0,06 M como conservante y sus distintos pH se ajustaron añadiendo gotas de soluciones de HCl o NaOH. Se emulsionó con un agitador Ultra-Turrax equipado con un cabezal de pequeñas dimensiones, a velocidad constante (13500 rpm) durante 30 s. Se ensayaron tres dominios de pH (a $\text{pH} = 3, 4,7$ y 7). Todas las

emulsiones fueron directas (de tipo aceite-en-agua) y estables. Debido al tamaño de las gotas y a la diferencia de densidad entre el aceite y el agua las emulsiones forman en pocos minutos una capa de crema en la parte superior de sus recipientes, que coexiste con una fase acuosa subyacente. Se prepararon emulsiones similares sin añadir NaN_3 como conservante, por lo cual hubo que almacenarlas a 4°C para evitar el desarrollo microbiano.

En las figuras 1, 2 y 3 se muestran vistas macroscópicas de las dispersiones iniciales de MPSL (antes y después de los ajustes de pH) y de las emulsiones finales. En el caso de las dispersiones a pH 7 no se hizo ningún ajuste de pH (pH original). La evolución del diámetro de la gota de aceite en función de la proporción de MPSL se muestra en las figuras 4, 5 y 6. En cada dominio de pH el diámetro de la gota disminuye al aumentar la proporción de MPSL. En este rango de concentración de MPSL el diámetro medio de la gota crece desde 40 hasta $900\ \mu\text{m}$. La figura 7: muestra una foto macroscópica de las gotitas de aceite en la emulsión al 0,012% en peso de MPSL y pH 7 (0,024% en peso de MPSL en la fase acuosa de la dispersión inicial), en la cual se ve el aspecto característico de las gotitas. Las distribuciones de tamaño de las gotas de la emulsión se determinaron directamente por microscopía óptica y se midieron las dimensiones de al menos 50 gotitas. El diámetro medio de gota $D[3;2]$ (diámetro medio de la superficie) se calcula del modo definido en la siguiente ecuación, donde N_i es el número total de gotitas de diámetro D_i :

$$D[3;2] = \frac{\sum_i N_i D_i^3}{\sum_i N_i D_i^2}$$

Ejemplo 3: *Emulsiones de aceite en agua estabilizadas con micelas de proteínas de suero de leche, donde el aceite es hexadecano*

Se prepararon emulsiones del mismo modo que en el ejemplo 2 pero utilizando hexadecano (Sigma, > 99%) como fase oleosa. Se formaron emulsiones directas que hicieron crema rápidamente.

La figura 8 muestra la evolución comparativa del diámetro medio de gota de las emulsiones de Miglyol[®]-en-agua y hexadecano en-agua, en función del pH. En el intervalo de pH = 4 hasta 5,5 las gotas tienen un tamaño más grande, mientras que fuera de este intervalo de pH las gotas son más pequeñas y floculan fácilmente. (Floclación es el agrupamiento de gotitas individuales dispersadas, que no pierden su identidad). Con hexadecano y Miglyol[®] se observan las mismas tendencias en cuanto a la evolución del tamaño, aunque las gotas de hexadecano son más pequeñas que las de Miglyol[®].

Ejemplo 4: *Influencia de la fracción volumétrica de aceite:*

Para estudiar la influencia de la fracción volumétrica de aceite en las emulsiones se prepararon diferentes muestras a pH 4,7 con NaN_3 0,06 M y distintas relaciones en volumen de Miglyol[®]/agua, pero con relación constante de masa de MPSL / masa de aceite igual a 60 mg/g. Las mayores fracciones volumétricas de aceite mejoran la estabilidad a la formación de crema. Se encontró que las emulsiones por debajo del 80% v/v eran estables, mientras que las emulsiones por encima del 80% v/v se separaban (figura 9).

Ejemplo 5: *Estabilidad de la emulsión:*

Las emulsiones estabilizadas con MPSL se observaron al cabo de 8 meses de almacenamiento a la temperatura ambiente. Las figuras 10 y 11 muestran observaciones macroscópicas y microscópicas de emulsiones de Miglyol[®]-en-agua (50% en volumen) a distintos valores de pH. La fase acuosa antes de emulsionar era una dispersión al 0,11% en peso de MPSL con 0,4% en peso de NaN_3 como conservante. La distribución de tamaño de las gotitas de aceite permanece casi inalterada al cabo de 8 meses, lo cual demuestra que las micelas de proteínas de suero de leche son eficaces para estabilizar emulsiones contra la coalescencia durante un largo periodo de tiempo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Emulsión que contiene micelas de proteínas de suero de leche, agua y gotitas de aceite dispersadas, de modo que la emulsión está estabilizada por las micelas de proteínas de suero de leche y las gotitas de aceite tienen un diámetro medio comprendido entre 40 y 1000 µm.
2. Una emulsión según la reivindicación 1, en la cual el contenido de micelas de proteínas de suero de leche está a un nivel comprendido entre el 0,01 y el 5% en peso de la emulsión.
- 10 3. Una emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la fracción volumétrica de aceite está comprendida entre el 40% y el 80%.
- 15 4. Una emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual las gotitas de aceite contienen compuestos bioactivos liposolubles.
5. Una emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual el aceite se elige del grupo constituido por aceites esenciales; aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceite de palmiste, aceite de maíz, aceite de avellana, aceite de sésamo y mezclas de los mismos.
- 20 6. Una emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, cuyo pH está comprendido entre 2 y 8.
7. Una emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual las gotitas de aceite son estables a la coalescencia durante al menos 6 meses.
- 25 8. Una emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la fase acuosa y las gotitas de aceite tienen colores contrastantes.
- 30 9. Composición que contiene la emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de modo que la composición es una composición alimenticia, una bebida, un potenciador de bebidas, como por ejemplo una crema para café; una composición de tipo cosmético; una composición farmacéutica; una formulación nutricional o una formulación para alimentación enteral.
- 35 10. Una composición según la reivindicación 9, que es un producto lácteo, un helado, una salsa, una sopa, un postre, un producto de repostería, un producto de bollería, un aliño para ensaladas o una comida para mascotas.
11. Composición que puede obtenerse secando la emulsión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 40 12. Composición según la reivindicación 11, que debe dispersarse en agua.

Fig. 1

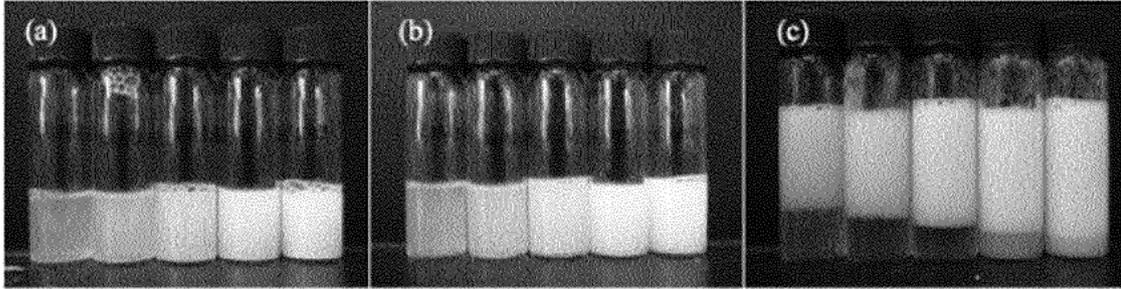


Fig. 2

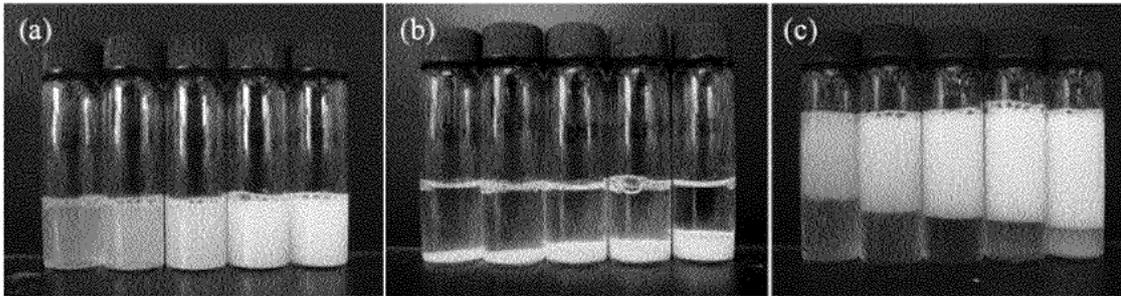


Fig. 3

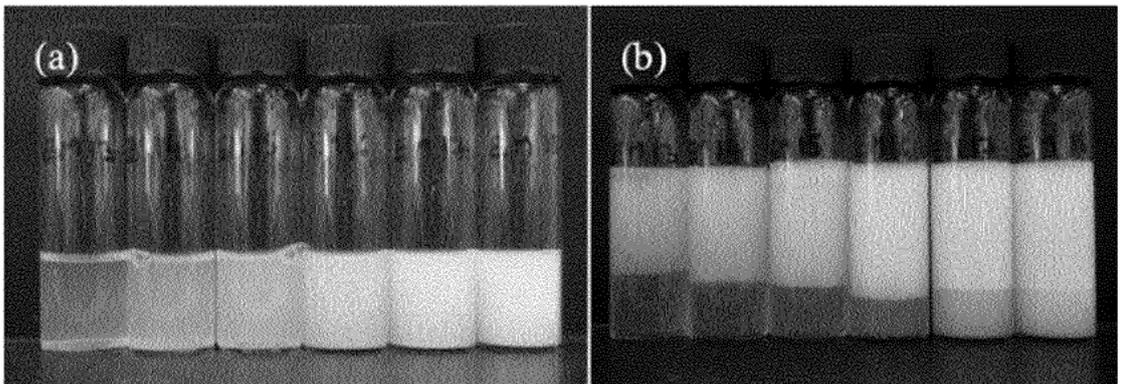


Fig. 4

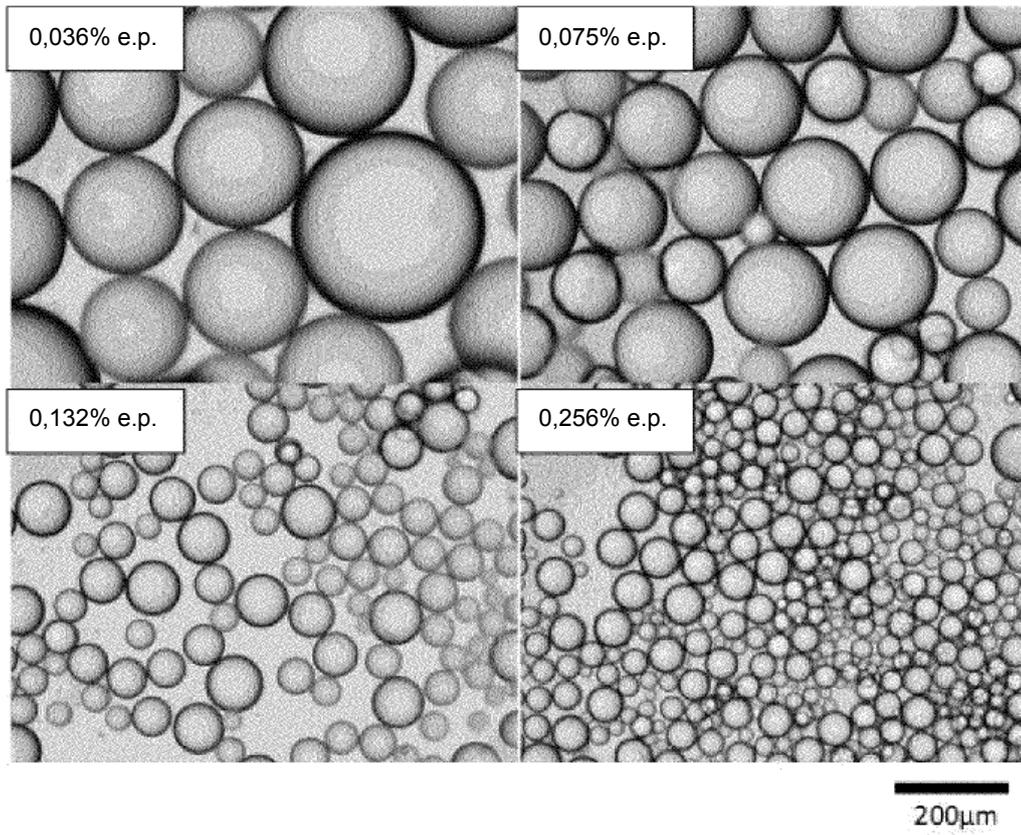


Fig 5

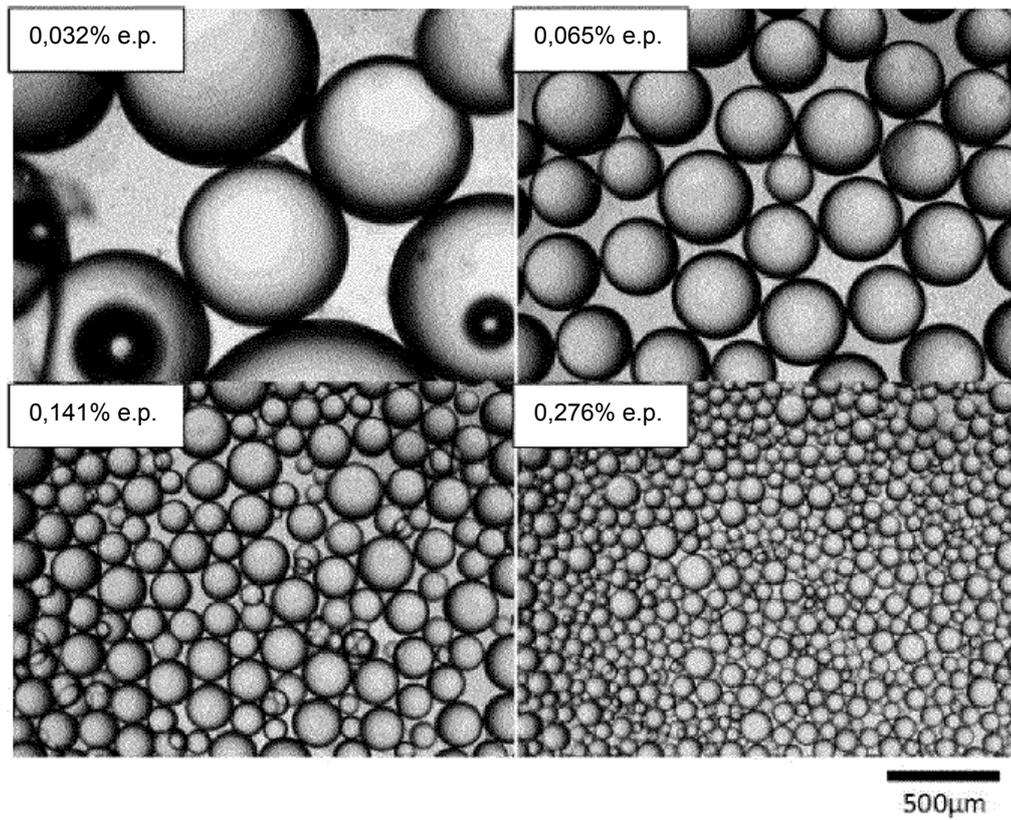


Fig 6

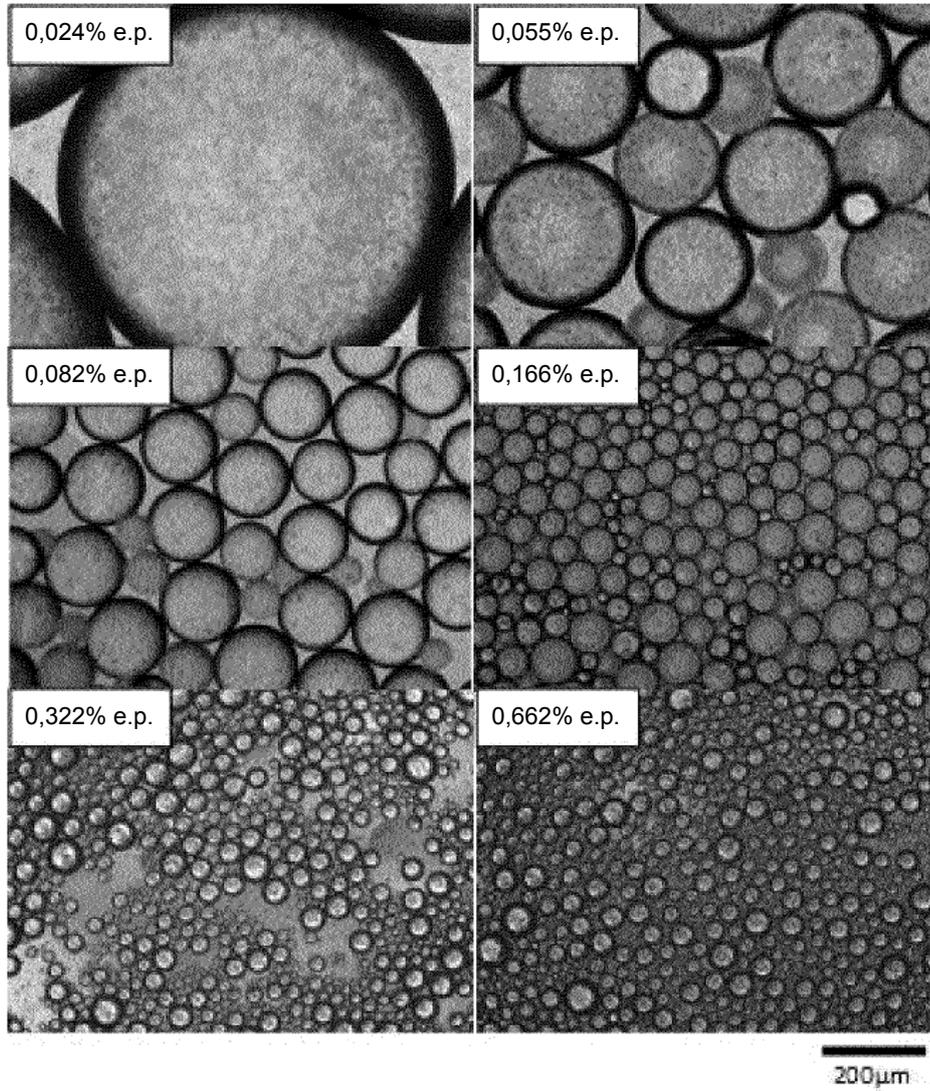


Fig 7

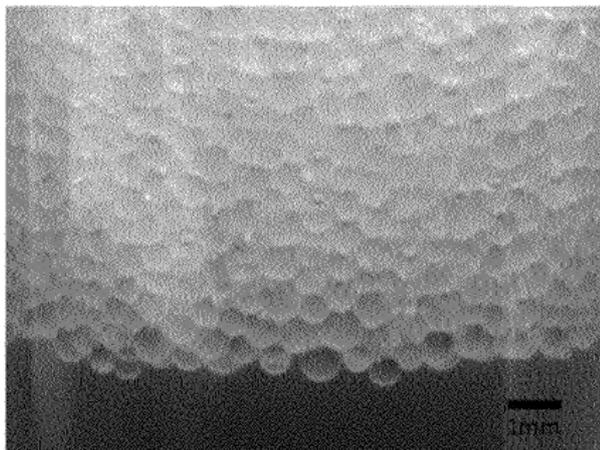


Fig 8

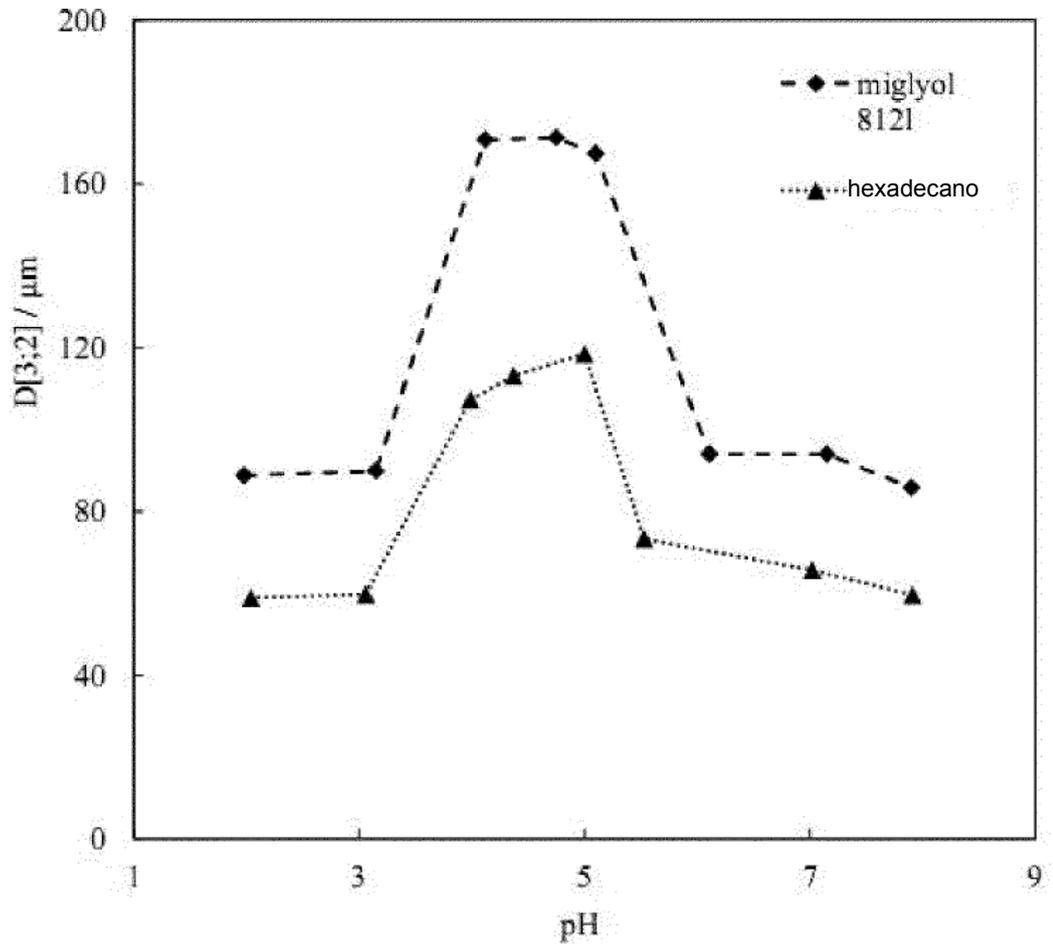


Fig. 9

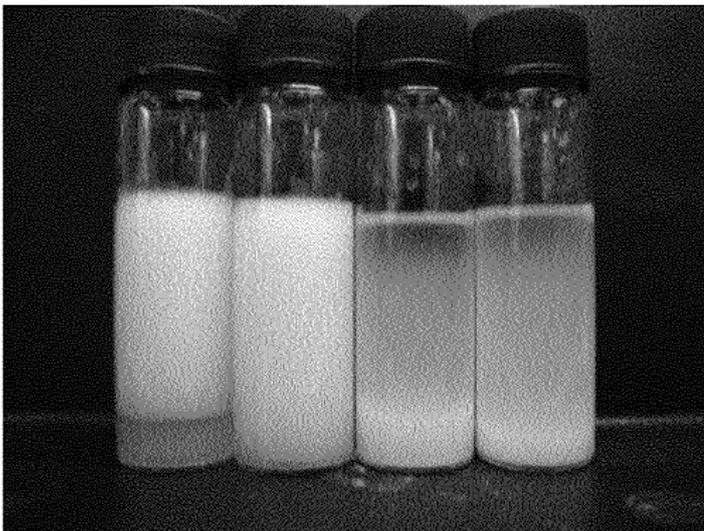


Fig.10

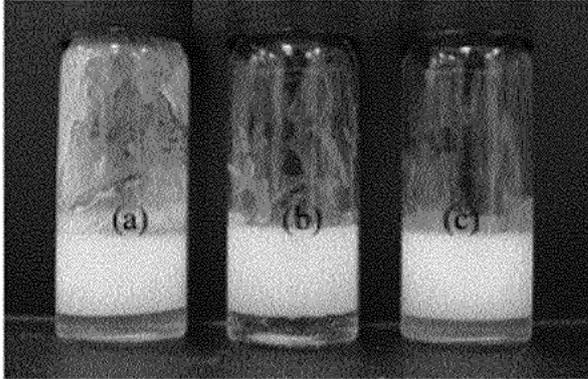


Fig.11

