

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 000**

51 Int. Cl.:

A23L 2/385	(2006.01)
A23L 2/39	(2006.01)
A23L 2/52	(2006.01)
A23L 2/68	(2006.01)
A23L 2/56	(2006.01)
A23L 29/25	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013 PCT/EP2013/055113**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013 E 13709104 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2825060**

54 Título: **Composición y procedimiento para la fabricación de bebidas transparentes que comprenden nanoemulsiones con saponinas de quillay**

30 Prioridad:
13.03.2012 GB 201204377

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2018

73 Titular/es:
**GIVAUDAN SA (100.0%)
Chemin de la Parfumerie 5
1214 Vernier, CH**

72 Inventor/es:
**SCHULTZ, MATTHIAS y
MONNIER, VIVIANNE**

74 Agente/Representante:
DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 663 000 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

Composición y procedimiento para la fabricación de bebidas transparentes que comprenden nanoemulsiones con saponinas de quillay

5

La presente divulgación se refiere a bebidas transparentes y a procedimientos para prepararlas.

Las bebidas transparentes, particularmente aquellas con sabores de frutas, requieren que el aroma esté en la forma de una nanoemulsión, es decir, una emulsión de tamaño de partícula tan pequeño que no dé lugar a turbidez discernible. El tamaño de partícula de tal emulsión es más pequeño que la longitud de onda de la luz visible, es decir, que tiene un diámetro máximo de aproximadamente 150 nm, idealmente menor que 100 nm.

10

Los emulsionantes son naturalmente necesarios para fabricar tales emulsiones y, como los productos son consumibles, deben cumplir las reglamentaciones gubernamentales relativas a dichos productos. Por lo tanto, es deseable utilizar emulsionantes naturales. Algunos emulsionantes tradicionales de este tipo han incluido goma arábica ghatti, goma de tragacanto, goma de alholva, goma de mezquite y pectina de remolacha azucarera. Estos permiten la obtención de un tamaño de partícula mínimo de aproximadamente 200 nm. Por lo tanto, una bebida preparada utilizando una emulsión a base de goma tendrá una turbidez de aproximadamente 200-400 UTN (es decir, Unidad de Turbidez Nefelométrica, una unidad de turbidez bien conocida y ampliamente utilizada por la técnica, y medida, por ejemplo, con un turbidímetro Hach 2100N (anteriormente Hach Company), utilizando el instrumento según las instrucciones). En este nivel, todavía se nota algo de turbidez, y el deseo de una bebida "clara cristalina" no se logra o no se puede lograr con este procedimiento.

15

20

Más recientemente, se ha encontrado y divulgado, por ejemplo, en una solicitud publicada japonesa 2010-142205, que ciertos extractos de quillay podrían ayudar a proporcionar un emulsionante que podría dar como resultado nanoemulsiones y bebidas transparentes. El extracto de quillay es un extracto obtenido de una serie de árboles de la especie *Quillaja* especie (familia *Quillajaceae*) nativo de las Américas. Uno de esos árboles es *Quillaja saponaria* Molina, oriundo de Chile. Los extractos están disponibles comercialmente y son fuentes ricas en saponinas (un extracto típico contendrá aproximadamente el 14% en peso de saponinas). Se sabe que estos extractos son agentes espumantes naturales en una serie de aplicaciones, incluidos alimentos y bebidas (véase, por ejemplo, San Martin y Briones en J. Sci. Food Agric 80:2063-2068 (2000)). Con frecuencia se venden mezcladas con otras fuentes de saponina más baratas, tal como *Yucca schidigera* y *Saponaria officinalis*.

25

30

Las saponinas de quillay también están disponibles comercialmente como extractos secos, es decir, un polvo sólido soluble en agua con contenidos de saponina del 50% o más.

35

Se ha despertado un considerable interés en las saponinas de quillay como emulsionantes, junto con otros materiales. Por ejemplo, la publicación japonesa 2010-142205 mencionada anteriormente en el presente documento, da a conocer la utilización de extracto de quillay con un éster de ácido graso de polioxitileno sorbitano. Otros ejemplos son la solicitud publicada PCT WO 2011/089249, que da a conocer la utilización de saponinas de quillay, más una proporción sustancial de lecitina, como emulsionante para bebidas transparentes, y el documento EP 2 359 702, que da a conocer la utilización de saponinas de quillay en combinación con emulsionantes poliméricos para la emulsificación de polifenoles sólidos, poco solubles en agua, flavonoides y glucósidos diterpenoides. Las saponinas de quillay también se dan a conocer como útiles como emulsionantes en bebidas en los documentos US 2009/018186 y US 2011/059205, pero solo como un posible emulsionante de una cantidad de posibilidades igualmente aceptables. La solicitud publicada PCT WO 2011/154407 da a conocer la utilización de saponinas de quillay en nanoemulsiones coloreadas, útiles en bebidas. Actualmente se ha descubierto, de forma sorprendente, que es posible proporcionar de forma más eficaz una bebida cristalina aromatizada con un aceite aromatizante líquido, sin la necesidad de emulsionantes adicionales. Por lo tanto, la presente divulgación da a conocer un procedimiento para preparar un concentrado de bebidas transparentes, que comprende una nanoemulsión de un aceite aromatizante líquido en una fase acuosa, que comprende la emulsificación del aceite aromatizante en agua en presencia de un emulsionante, en el que el emulsionante consiste en, como mínimo, en el 5% en peso de saponinas de quillay, que contiene opcionalmente, como mínimo, otro emulsionante, caracterizado porque, antes de la emulsión, el pH de la fase acuosa se ajusta a un máximo de 4,0.

40

45

50

55

La utilización de este procedimiento permite el mantenimiento de la autenticidad total del perfil de sabor. Esto se debe a que el procedimiento se puede utilizar con el aroma original, a diferencia del aroma "lavado" utilizado habitualmente en la técnica. Por "aroma lavado" se entiende un aroma del que se ha eliminado la mayor parte o incluso toda la materia insoluble en agua (como los monoterpenos). Si bien dicho "lavado" conserva el aroma básico, carece de muchos de los otros atributos del original, como las notas de aroma "peely", cuerpo, completo y redondo del original. Los concentrados de aroma de la presente divulgación conservan todo ello y proporcionan así un aroma más auténtico.

60

El emulsionante consiste, como mínimo, en el 5% en peso de saponinas de quillay. Estos están disponibles comercialmente como extractos, por ejemplo, la gama de productos Q-Naturale® de National Starch, tales extractos que contienen típicamente el 14% en peso de saponinas. Aunque es posible aislar las saponinas de quillay, es

65

costoso, y en la práctica es más habitual utilizar el extracto en sí, seleccionándose la cantidad de extracto utilizado para proporcionar la proporción deseada de saponinas de quillay.

En realizaciones particulares, el emulsionante consiste en un 25, 50, 75 y 100% de saponinas de quillay.

En los casos en los que se utilizan otros emulsionantes, estos pueden estar presentes hasta un máximo del 95% en peso del emulsionante total. Sin embargo, tal como se ha explicado anteriormente, se pueden seleccionar entre los emulsionantes conocidos y utilizados por la técnica. Entre los ejemplos no limitantes de estos se incluyen polisorbatos, ésteres de sacarosa y ésteres de poliglicerol de ácidos grasos y lecitina. Se puede utilizar más de uno de estos emulsionantes que no proceden del quillay.

La proporción de saponinas de quillay (y, por lo tanto, del extracto) necesaria variará de una aplicación a otra, y un experto puede determinar fácilmente una cantidad apropiada con solo experimentación simple. Como guía general, la relación en peso entre las saponinas de quillay y el aroma base es del orden de 0,1-3,0. Aunque la adición de saponinas fuera de esta relación a menudo no tiene ningún efecto (por ejemplo, por encima de 3, el sabor amargo de las saponinas puede ser notable), bien podría haber sistemas y utilizaciones particulares en los que las relaciones fuera de este intervalo podrían ser útiles, y, aunque los mejores resultados generalmente se obtienen con relaciones dentro del intervalo, no deben considerarse límites absolutos.

El ajuste del pH, que se lleva a cabo antes de la emulsificación, se puede lograr mediante la adición de ácido. El ácido utilizado puede ser cualquier ácido aprobado para alimentos, es decir, cualquier ácido cuya utilización en alimentos y bebidas esté aprobada oficialmente. Por lo tanto, se pueden utilizar, no solo los ácidos orgánicos habituales, tales como los ácidos cítrico, málico, acético y láctico, sino también ácidos inorgánicos, tales como el fosfórico, tal como se utilizan en algunas bebidas de cola.

En un ejemplo no limitante típico, la adición de un concentrado de aroma de acuerdo con la presente divulgación que contiene el 5% en peso de extracto de quillay, cuyo extracto contiene el 14% de saponinas (es decir, el 0,7% de saponinas en el concentrado) con el 3% de una base de aroma de naranja a una base de bebida ajustada al pH apropiado (típicamente agua, sacarosa u otros edulcorantes, ácido cítrico y conservantes, a veces vitaminas y otros ingredientes) dará una bebida de naranja transparente que tiene una turbidez de menos de 10 UNT, es decir, es transparente. Aumentar el extracto de quillay al 7,5% mejora el valor de la UNT solo ligeramente, y de una manera apenas perceptible a simple vista.

Para producir un concentrado, es necesario someter una mezcla de un material de aroma, agua y extracto de quillay a una mezcla de alta cizalladura, de modo que se consiga el tamaño de partícula de la nanoemulsión deseado. Esto se logra mediante homogeneización a alta presión. Esta es una técnica bien conocida y utilizada con frecuencia por la materia y el equipo está fácilmente disponible. En una realización particular, la mezcla de material de aroma, agua y extracto se somete primero a una etapa de prehomogeneización de alta cizalladura, y, a continuación, a pases suficientes en un homogeneizador de alta presión para conseguir el resultado deseado. La prehomogeneización puede llevarse a cabo típicamente utilizando un mezclador rotor-estator o un mezclador Waring. El concentrado resultante tiene típicamente el 1-10%, particularmente el 2-5%, en peso de material de aroma.

No es posible producir una nanoemulsión del tamaño de partícula deseado en una sola etapa de homogeneización en equipos de emulsificación estándar y siempre es necesario llevar a cabo la homogeneización varias veces o, en la terminología de la técnica, hacer más de un "pase". Para fines de comercialización, cuantos menos pases, mejor, y un gran número de pases es completamente inaceptable. Se ha encontrado que algunas modificaciones en el proceso descrito anteriormente pueden reducir significativamente el número de pases. En algunos casos, solo se necesitan tres pases para producir una nanoemulsión transparente.

En una primera modificación, se puede añadir al concentrado, como mínimo, un azúcar monosacárido o disacárido. Los ejemplos típicos incluyen glucosa, fructosa y sacarosa. Por el documento WO 2008/039564 se sabe que la sacarosa es útil en combinación con monoésteres de sacarosa, pero es sorprendente que tales azúcares utilizados de forma individual tengan algún efecto sobre los extractos de quillay. La adición de tales azúcares (que pueden ser un único azúcar o una mezcla de dos o más de tales azúcares) permite la obtención de un tamaño de nanoemulsión deseado con un número reducido de pases. Los azúcares se añaden típicamente a una concentración del 10-50% en peso de la nanoemulsión.

En una segunda modificación, pueden agregarse ciertos disolventes al concentrado. Estos se seleccionan de entre propilenglicol (PG) y glicerol. Estos son disolventes de bebidas bien conocidos, pero nuevamente es sorprendente que su utilización pueda tener tal efecto en la reducción del número de pases. Se pueden utilizar típicamente en una concentración del 10-95% de la nanoemulsión.

En una realización particular, una combinación, como mínimo, de dos de PG, glicerol y sacarosa produce efectos particularmente beneficiosos. Es posible utilizar PG-sacarosa, glicerol-sacarosa, PG-glicerol y los tres juntos. Un ejemplo típico es PG-glicerol al 10% -25%. Otros ejemplos concretos son PG-glicerol-sacarosa a 40-24-27 y 10-25-35.

5 En una tercera modificación, el equipo de homogeneización estándar con presiones típicas de hasta 50 MPa se sustituye por un equipo de homogeneización que permite la aplicación de presiones más altas (más de 100 MPa y hasta varios cientos de MPa). Tal equipo es bien conocido, pero no se utiliza generalmente en la industria del aroma de bebidas porque las altas presiones no se han considerado necesarias o útiles; de hecho, en algunas circunstancias pueden ser desventajosas (pueden dañar la goma arábica o el almidón modificado). Entre los ejemplos de tales equipos se incluyen el Microfluidizer[®] (Microfluidics Corp.) y el EmulsiFlex[®] (Avestin).

10 De este modo, se proporciona un concentrado de bebida transparente aromatizado, que se puede preparar mediante un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente.

15 Se prepara una bebida transparente mezclando el concentrado preparado de este modo con una base de bebida transparente, es decir, una composición que contiene cualquiera de los ingredientes estándar conocidos en la materia en proporciones reconocidas en la materia, distintas del concentrado. Típicamente, la concentración de aroma en el producto consumible estará en el intervalo del 0,0005-0,05%, particularmente del 0,001-0,02%, en peso del producto consumible. El producto final es un producto consumible completamente transparente con un sabor completo.

20 En una realización adicional, el concentrado descrito anteriormente puede convertirse a forma sólida. De esta forma, es estable al almacenamiento y puede utilizarse para producir un producto consumible transparente, simplemente disolviéndolo en agua o en una base de producto de consumo que contenga cualquiera de los ingredientes estándar conocidos en la materia en proporciones reconocidas en la materia. El proceso puede realizarse añadiendo al concentrado una solución acuosa de un vehículo y, a continuación, secando por pulverización la mezcla resultante. El resultado es un polvo no pegajoso, que se puede utilizar en esta forma o, si se desea, se puede combinar en forma de pastilla con otros ingredientes reconocidos en la materia. La solución de la forma sólida da como resultado un producto consumible completamente transparente con un aroma completo.

25 Los vehículos son bien conocidos en el campo del secado por pulverización, pero no todos son adecuados para su utilización en relación con este sistema. Se ha encontrado que la goma arábica de alto PM es particularmente adecuada.

30 Por lo tanto, la divulgación proporciona, además, un concentrado de producto de bebida transparente en forma sólida, que se puede preparar tomando un concentrado, tal como se ha descrito anteriormente y procesándolo, tal como se ha descrito anteriormente.

35 El proceso se da a conocer adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo comparativo 1

40 Se preparó una nanoemulsión (ejemplo comparativo 1) con una composición dada en la tabla 1 mezclando agua desionizada, propilenglicol, glicerina y jarabe de azúcar hasta homogeneidad. Se añadió extracto de quillay y la mezcla se agitó de nuevo hasta que fue homogénea. Con alta cizalladura utilizando un sistema Polytron PT6100 equipado con un agregado dispersante PT-DA 3030-6060, se añadió la base de aroma de naranja a la fase acuosa. La mezcla de alta cizalladura se continuó a 18.000 rpm durante 5 minutos. La emulsión gruesa resultante se procesó a través de un homogeneizador de alta presión APV60 a 400/50 bares (5600/700 psi) 3 veces. El diámetro hidrodinámico se determinó en un Zetasizer HSA (Malvern Instruments) utilizando el instrumento según las instrucciones. Los valores dados son promedios de tres mediciones.

pH de la emulsión: 4.8

50 diámetro hidrodinámico después de tres pases de homogeneización: 134 nm

Tabla 1

Nombre del ingrediente	Ejemplo comparativo 1
	g/kg
Agua desionizada	27,5
Propilenglicol	150,0
Glicerina al 99,5%	200,0
Extracto de quillay*	50,0
Jarabe de azúcar 65Brix	538,5
Base de aroma de naranja**	34,0
* Q-Naturale® 200 (National Starch Food Innovation)	
**Código de producto 96584505 (Givaudan)	

Ejemplos 1-4

5 Las nanoemulsiones se prepararon de acuerdo con el proceso descrito para el ejemplo comparativo 1 con la única diferencia de que la cantidad de ácido cítrico dada en la tabla 2 se disolvió primero en agua desionizada antes de que se añadieran los disolventes y el jarabe de azúcar. La cantidad de ácido añadida se resta de la cantidad de agua proporcionada en el ejemplo comparativo 1. Los valores de pH y los diámetros hidrodinámicos se dan en la tabla 2. Todos los diámetros hidrodinámicos son significativamente menores que en el ejemplo comparativo 1 sin ácido añadido antes de la homogeneización. Cuando menor es el pH, menor es el tamaño de las gotas de nanoemulsión.

Tabla 2

Ejemplo	Cantidad de ácido cítrico añadido (g/kg de emulsión)	pH	Diámetro hidrodinámico (nm)
1	1,65	3,8	111
2	4,00	3,2	109
3	6,34	2,9	105
4	12,00	2,6	100

Ejemplos 5-12

15 Las nanoemulsiones se prepararon de acuerdo con el proceso descrito para el ejemplo comparativo 1 con la única diferencia de que la cantidad de ácidos orgánicos dada en la tabla 3 se disolvió primero en agua desionizada antes de que se añadieran los disolventes y el jarabe de azúcar. La cantidad de ácido añadida se resta de la cantidad de agua proporcionada en el ejemplo comparativo 1. Los valores de pH y los diámetros hidrodinámicos se dan en la tabla 3. Todos los diámetros hidrodinámicos son significativamente menores que en el ejemplo comparativo 1 sin ácido añadido antes de la homogeneización. Cuando más fuerte sea el ácido, menor será la cantidad de ácido necesaria para alcanzar un pH particular.

Tabla 3

Ejemplo	Ácido utilizado	Cantidad de ácido añadido (g/kg de emulsión)	pH	Diámetro hidrodinámico (nm)
5	Ácido ascórbico	12,00	3,6	110
6	Ácido tartárico	1,65	3,4	112
7	Ácido tartárico	4,00	2,9	105
8	Ácido tartárico	6,34	2,7	103
9	Ácido málico	1,65	3,6	119
10	Ácido málico	4,00	3,2	110
11	Ácido málico	8,00	3,0	103
12	Ácido málico	12,00	2,8	100

Ejemplo 13

Se preparó una nanoemulsión de acuerdo con el proceso descrito para el ejemplo comparativo 1 con la única diferencia de que la cantidad de ácido fosfórico dada en la tabla 4 se disolvió primero en agua desionizada antes de que se añadieran los disolventes y el jarabe de azúcar. La cantidad de ácido añadida se resta de la cantidad de agua proporcionada en el ejemplo comparativo 1. El valor de pH y el diámetro hidrodinámico después de tres pases de homogeneización a alta presión se dan en la tabla 4. El diámetro hidrodinámico es significativamente menor que en el ejemplo comparativo 1 sin ácido añadido antes de la homogeneización.

Tabla 4

Ejemplo	Cantidad de ácido añadido (g/kg de emulsión)	pH	Diámetro hidrodinámico (nm)
13	1,5	3,0	110

Ejemplos comparativos 2-3 y ejemplos 14-16

Las nanoemulsiones comparables a las descritas anteriormente se prepararon utilizando una base diferente de aroma de naranja y limón. La tabla 5 muestra la base de aroma, las cantidades de ácido cítrico añadidas y los diámetros hidrodinámicos después de tres pases de homogeneización.

Tabla 5

Ejemplo	Base de aroma	Cantidad de ácido añadido (g/kg de emulsión)	Diámetro hidrodinámico (nm)
CE2	Naranja*		142
14	Naranja*	3,00 (más 1,50 de benzoato de sodio)	117
15	Naranja*	1,65	118
CE3	Limón**		148
16	Limón**	1,65	122

* Código de producto 96584506 (Givaudan)
 ** Código de producto 96584510 (Givaudan)

Ejemplo comparativo 4 y ejemplo 17 (igual que en el ejemplo 1)

Se preparó una nanoemulsión (ejemplo comparativo 4) de acuerdo con el proceso descrito para el ejemplo comparativo 1. Sin embargo, las cantidades de agua, disolventes y extracto de quillay se modificaron para permitir la disolución de un emulsionante adicional (goma arábica) en la fase acuosa antes de la homogeneización. La proporción de extracto de quillay y goma arábica se eligió de acuerdo con los ejemplos divulgados en el documento EP 2359702 para mostrar que la combinación con un polímero emulsionante como en el documento EP 2359702 no funciona para lograr diámetros lo suficientemente bajos. Para comparación, las composiciones del ejemplo comparativo 4 y del ejemplo 1 se dan en la tabla 6 junto con los diámetros hidrodinámicos medidos después de uno, dos y tres pases a través de un homogeneizador de alta presión. La combinación de extracto de quillay y goma arábica da como resultado diámetros de gota significativamente mayores que en el ejemplo comparativo 1 (sin ácido) y en el ejemplo 1 (con ácido) incluso en presencia de ácido cítrico. Se encontró además que después de dos pases de homogeneización a alta presión, el diámetro hidrodinámico no se reduce aún más.

Tabla 6

Nombre del ingrediente	Ejemplo comparativo 4 (g/kg)	Ejemplo 1 (g/kg)
Agua desionizada	55,20	25,85
Ácido cítrico	1,65	1,65
Goma arábica*	36,80	
Propilenglicol	100,00	150,00
Glicerina al 99,5%	193,85	200,00
Extracto de quillay**	40,00	50,00
Jarabe de azúcar 65Brix	538,50	538,50
Base de aroma de naranja***	34,00	34,00

ES 2 663 000 T3

Nombre del ingrediente	Ejemplo comparativo 4 (g/kg)	Ejemplo 1 (g/kg)
	Diámetro hidrodinámico (nm)	
Después de 1 pase	184	147
Después de 2 pases	163	119
Después de 3 pases	170	111
* Gum Arabic Instant AA (CNI) ** Q-Naturale® 200 (National Starch Food Innovation) *** Código de producto 96584505 (Givaudan)		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar un concentrado de bebida transparente, que comprende una nanoemulsión de un aceite de aroma líquido en una fase acuosa, que comprende la emulsificación del aceite aromatizante en agua en presencia de un emulsionante, en el que el emulsionante consiste, como mínimo, en el 5% en peso de saponinas de quillay, que contienen opcionalmente, como mínimo, otro emulsionante, **caracterizado por que**, antes de la emulsificación, el pH de la fase acuosa se ajusta a un máximo de 4,0.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el pH se ajusta mediante la adición de ácido aprobado para alimentos.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la proporción de saponinas de quillay en el emulsionante se selecciona de entre el 25, 50, 75 y 100%.
- 15 4. Concentrado de bebida transparente aromatizado, que se puede preparar por un procedimiento según la reivindicación 1.
- 20 5. Procedimiento para preparar un concentrado de bebida transparente en forma sólida, según la reivindicación 1, que comprende añadir un vehículo a un concentrado, según la reivindicación 1, y secar por pulverización, comprendiendo el vehículo goma arábica de peso molecular superior a 100 kDa.
6. Concentrado de bebida transparente en forma sólida, que se puede preparar por el procedimiento, según la reivindicación 5.
- 25 7. Bebida transparente que comprende una base de bebida transparente y un concentrado de bebida transparente, según la reivindicación 4.
8. Bebida transparente que comprende una base de bebida transparente y un concentrado de bebida transparente en forma sólida disuelto, según la reivindicación 6.