

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 278**

51 Int. Cl.:

A23D 7/00 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2013 PCT/EP2013/065419**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016250**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2013 E 13741714 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2877034**

54 Título: **Intraesterificación 1,3-específica**

30 Prioridad:

24.07.2012 WO PCT/EP2012/064547

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

15.03.2019

73 Titular/es:

ADVANTA HOLDINGS BV (100.0%)

Tankhoofd 10

3196 KE Vondelingenplaat Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

**PAN, LUCAS, GUILLERMO;
DUBINSKY, EDUARDO, PEDRO;
GRONDONA, MARTIN, OSCAR;
ZAMBELLI, ANDRÉS, DANIEL y
LEON, ALBERTO, JAVIER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 278 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

Intraesterificación 1,3-específica

La presente invención se refiere a un procedimiento para aumentar el contenido de SUS y el contenido de estearina de un aceite o fracción de oleína. La invención está definida estrictamente por las reivindicaciones.

5 Algunos productos alimenticios, como la margarina, los productos para untar, los recubrimientos alimentarios, los alimentos sustanciosos, los aceites para freír y los aceites de cocina, requieren propiedades específicas tales como capacidad de extensión, firmeza, plasticidad, sensación en la boca y liberación del sabor. Las grasas o aceites vegetales naturales utilizados para productos alimenticios a menudo no tienen estas propiedades y requieren modificaciones antes de que puedan ser utilizadas. Los principales procedimientos utilizados para la modificación de grasas o aceites son el fraccionamiento, la hidrogenación y la interesterificación. Estos procedimientos son conocidos en la técnica y, por ejemplo, se describen en "Food Fats and Oils", novena edición; Institute of Shortening and Edible Oils.

10 El fraccionamiento es el procedimiento en el cual los constituyentes líquidos y sólidos de una grasa o aceite se separan y se basa en las diferencias en los puntos de fusión. Por ejemplo, el fraccionamiento de un aceite de alto contenido en fracciones oleicas y esteáricas da como resultado una fracción sólida, la estearina, y una fracción líquida, la oleína.

15 La hidrogenación es una reacción química comúnmente utilizada para convertir los ácidos grasos insaturados en ácidos grasos saturados. Además de convertir los aceites líquidos en semisólidos y/o sólidos, la hidrogenación también aumenta la estabilidad oxidativa y térmica de la grasa o el aceite. La hidrogenación puede ser parcial o completa. La hidrogenación parcial da como resultado aceites y grasas de diferentes intervalos de fusión que dependen del grado de hidrogenación y las condiciones del procedimiento, y se utiliza a menudo en la producción de aceites de cocina y margarinas. Una desventaja principal de la hidrogenación parcial es que da como resultado altas concentraciones de isómeros trans los cuales han sido implicados en la enfermedad cardiovascular.

20 En la interesterificación se mezclan dos o más aceites deseados y los ácidos grasos de estos aceites se redistribuyen entre los triglicéridos. La selección y las proporciones de los tipos de grasa o aceite que entran en la mezcla de reacción determinan las propiedades de la grasa o el aceite resultante. La interesterificación se puede realizar mediante procedimientos químicos o enzimáticos. En la interesterificación química, dos o más aceites deseados se mezclan, se secan y se agrega un catalizador tal como metóxido sódico. Este procedimiento da como resultado la distribución aleatoria de los ácidos grasos a través de las cadenas principales de glicerol de los triglicéridos. La interesterificación enzimática implica la redistribución aleatoria o de posición específica de los ácidos grasos mediante el uso de una enzima.

25 Kang et al. (documento EP2484216 A1) describe un método para producir mantequilla dura basada en 1,3-diestearoil-2-oleoilglicerol (que es un compuesto SUS) que contiene al menos un 85% p/p de 1,3-diestearoil-2-oleoilglicerol entre los triglicéridos por medio del método de fraccionamiento con disolventes. El material basado en grasas utilizado en este método comprende triacilglicéridos obtenidos por transesterificación de una grasa o aceite vegetal, que tiene un contenido de ácido oleico de al menos 80%, y éster etílico del ácido esteárico en presencia de una enzima sn-1,3-específica, seguido de la separación del éster etílico. Además, el material basado en grasas comprende aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico. El documento WO2011/037296 describe tratamientos similares de aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico.

30 Brown et al. (J. Clin. Lipido., 2009, 3 (5), 303-314) mencionan que existe un procedimiento conocido como intraesterificación que mueve los ácidos grasos de una molécula de triglicéridos a otra, lo que provoca que la grasa se vuelva más sólida.

35 Los presentes inventores han encontrado ahora que la redistribución enzimática de ácidos grasos puede realizarse con solo un tipo de grasa o aceite en lugar de dos o más tipos de grasas. En la presente memoria, el procedimiento en el que solo se usa un tipo de grasa o aceite se denomina "intraesterificación enzimática 1,3-selectiva". Este procedimiento puede aplicarse, pero no exclusivamente, a aceites modificados relativamente nuevos, como aceites de alto contenido en ácido oleico y ácido esteárico, más en particular aceite de girasol HSHO, en el que está presente una cantidad significativa de triglicéridos tipo saturados-insaturados-insaturados (SUU) para aumentar el contenido de triglicéridos tipo SUS. Estos tipos de aceite tienen una distribución de TAG que permite la reordenación interna de ácidos grasos de la invención que conduce a un enriquecimiento del aceite o la oleína en triglicéridos de tipo SUS.

40 Por lo tanto, es el objeto de la presente invención aumentar el contenido de SUS en un aceite o fracción de oleína. Es un objeto adicional de la invención aumentar el rendimiento de estearina tras el fraccionamiento de aceites y oleínas. En la investigación que condujo a la presente invención, se encontró que el contenido de SUS de grasas y aceites se puede aumentar mediante el procedimiento de intraesterificación 1,3-selectiva. Con este procedimiento, ahora es posible aumentar la cantidad de triglicéridos de tipo saturado-insaturado-saturado (SUS) en un tipo de grasa o aceite que normalmente es rico en triglicéridos de tipo saturado-insaturado-insaturado (SUU). De este modo, las propiedades funcionales de un tipo de grasa o aceite pueden mejorarse para aplicaciones alimentarias, tales como, pero no limitadas a, margarinas, productos para untar, recubrimientos alimentarios, alimentos sustanciosos y aceites de cocina.

Por lo tanto, la invención se refiere a un método para aumentar el contenido de SUS en un aceite o en una fracción de oleína, que comprende realizar una intraesterificación enzimática 1,3-selectiva en un aceite de partida natural o una fracción de oleína preparada a partir del mismo, donde la relación entre SUS y SUU es al menos 1:1,5 y el contenido de SSS es bajo, en particular próximo a 0%, en donde el aceite de partida natural o la fracción de oleína es aceite de girasol de alto contenido de ácido esteárico y ácido oleico (HSHO) extraído de semillas de girasol y no mezclado con otros aceites.

De acuerdo con la invención, ahora es posible efectuar la trasposición de los ácidos grasos dentro de un aceite para que el contenido de TAGs de tipo SUS se incremente en el producto final de la intraesterificación.

La relación entre SUS y SUU es de al menos 1:1,5 con el fin de que el método funcione correctamente. Esto se debe a que la conversión de SUU en SUS es una reacción de equilibrio. Solo con una SUU que sea mayor que el contenido de SUS se puede obtener un aumento significativo en el contenido de SUS. Un aumento significativo es un aumento de al menos 2%, preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 5%, pero lo más preferiblemente es al menos 12%. La relación entre SUS y SUU (SUS:SUU) en el aceite o la fracción de oleína de partida es, por lo tanto, en orden de preferencia creciente, al menos 1:1,5, al menos 1:2, al menos 1:3,5, al menos 1:5, al menos 1:7,5, al menos 1:10, al menos 1:15.

Los inventores han encontrado que el método de la presente invención funciona mejor cuando el aceite de partida o la fracción de oleína de partida tiene un contenido de SUU del 30% o mayor, preferiblemente un contenido de SUU del 35% o mayor, más preferiblemente un contenido de SUU del 40% o mayor, incluso más preferiblemente un contenido de SUU del 50% o superior.

El aceite de partida o la fracción de oleína de partida tiene preferiblemente un contenido mínimo de SUU de 40% y un contenido máximo de SUS de 5%, un contenido mínimo de SUU de 40% y un contenido máximo de SUS de 10%, un contenido mínimo de SUU de 50% y un contenido máximo de SUS de 10%, o un contenido mínimo de SUU de 50% y un contenido máximo de SUS de 40%.

El aceite o la fracción de oleína de partida es un aceite de girasol con alto contenido de ácido esteárico (HSHO). La principal característica de este tipo de aceite es que U (ácido graso insaturado) es esencialmente O (ácido oleico). Esta característica diferencia este tipo de aceite de los aceites regulares en los que la U principal es L (linoleico).

Las diferencias entre ambos tipos de triglicéridos de SUS son el comportamiento de fusión y la estabilidad oxidativa. El tipo SUS (saturado-Oleico-saturado) tiene puntos de fusión por encima de 34°C. Este hecho les confiere características muy especiales que dependen de su concentración relativa en la matriz (grasas y aceites comerciales) en la que están presentes. Cuando la concentración es alta (alrededor del 80%), como en la mantequilla de cacao, la grasa es quebradiza a temperatura ambiente y se derrite completamente en la boca (temperatura corporal), que son las características muy apreciadas de las alternativas de chocolate y mantequilla de cacao. Cuando la concentración aún es significativa (alrededor del 35%), se pueden usar como grasas estructurantes, es decir, en margarinas y productos para untar. Esto significa que la capacidad de retener cantidades muy altas de aceites líquidos en una red de cristal especial, que confiere a este tipo de productos la capacidad de ser untados a bajas temperaturas (cuando se extraen del refrigerador) y una estabilidad de fusión a temperatura ambiente al retener el aceite líquido. Esto no sucede con los triglicéridos tipo SLS.

Otra característica importante es la estabilidad oxidativa. Esto se debe a que la velocidad de oxidación del ácido linoleico (la principal en la mayoría de los aceites líquidos de semillas regulares) es 40 veces más rápida que la del ácido oleico. Esto significa que los triglicéridos en los que U (ácido graso insaturado) es L (ácido linoleico) y, por consiguiente, las grasas comerciales con este tipo de triglicéridos tienen una vida útil más baja (o resistencia al enranciamiento) que aquellas en las que U es O (ácido oleico).

Un tercer punto significativo es cuando S (ácido graso saturado) es ácido esteárico y U es ácido oleico. Esto es válido para aceites y fracciones de aceites con un contenido de ácido esteárico y un alto contenido de ácido oleico, pero no para oleínas de palma en las que el S principal es el ácido palmítico. El ácido esteárico es el único ácido graso saturado con la capacidad de generar grasas sólidas o semisólidas que no se considera dañino desde el punto de vista nutricional porque tiene un comportamiento neutro respecto del colesterol LDL ("colesterol malo"). Por otro lado, una alta concentración de ácido oleico (un insaturado estable) tiene un efecto positivo en la reducción del colesterol LDL. De esa manera, los aceites y las oleínas HSHO (aceites con alto contenido de ácido esteárico y alto contenido de ácido oleico) son una buena alternativa a las grasas trans y otras grasas saturadas (como el aceite y las fracciones de palma), que aumentan el colesterol LDL y el riesgo de CVD (enfermedad cardiovascular).

Además, los aceites y fracciones de alto contenido en ácido esteárico y alto contenido en ácido oleico utilizados en la presente invención (provenientes de girasol tradicional modificado) que se originan de cultivos anuales son más sostenibles que las grasas tropicales, especialmente debido a la tala de la selva tropical que tiene lugar en los principales países que producen aceite de palma, con efectos muy perjudiciales para el medio ambiente.

De acuerdo con un aspecto adicional del mismo, el método descrito anteriormente se puede usar en un método para aumentar el rendimiento de estearina a partir de un aceite de partida o una fracción de oleína de partida después de

su fraccionamiento. Se desarrolló un modelo predictivo que combinaba el fraccionamiento y el procedimiento de intraesterificación enzimática 1,3. Este método comprende las etapas de:

a) Opcionalmente, fraccionar un aceite de partida que tenga una relación entre SUS y SUU de al menos 1:1,5 y un bajo contenido de SSS, en particular cerca del 0%, para obtener una fracción de estearina y una fracción de oleína de partida;

b) Realizar una intraesterificación enzimática 1,3-selectiva en un aceite natural de partida o una fracción de oleína preparada a partir del mismo donde la relación entre SUS y SUU es al menos 1:1,5 y el contenido de SSS es bajo, en particular próximo a 0%, en donde el aceite de partida natural o la fracción de oleína es aceite de girasol de alto contenido de ácido esteárico y alto contenido de ácido oleico (HSHO) extraído de semillas de girasol y no mezclado con otros aceites, para obtener un aceite u oleína 1,3-selectiva intraesterificado que tiene un contenido de SUS más alto que el aceite o la fracción de oleína de partida;

c) Fraccionar el aceite o la oleína selectivamente intraesterificada en 1,3 obtenida de este modo para obtener una fracción de estearina y una fracción de oleína.

Este método permite la obtención de una fracción de estearina extra del aceite de partida inicial al realizar una etapa de fraccionamiento adicional después de que el procedimiento de intraesterificación haya tenido lugar con la oleína de partida. El rendimiento de estearina en el segundo fraccionamiento realizado después de la intraesterificación de la oleína de partida es la ganancia del procedimiento general. La intraesterificación ha enriquecido la oleína en SUS y, por lo tanto, permite la obtención de una fracción de estearina extra a partir de una oleína que se agotó inicialmente, pero que ha ganado SUS extra por medio del proceso de intraesterificación de la invención.

Por lo tanto, el rendimiento total de estearina de las anteriores etapas a) y c) juntas es mayor que el rendimiento de estearina después de fraccionar el aceite de partida.

En caso de que el método se aplique a un aceite, existen dos escenarios posibles, uno en el que el aceite de partida está fraccionado y uno en el que el aceite de partida no está fraccionado antes de que tenga lugar la intraesterificación 1,3-selectiva. El fraccionamiento del aceite de partida da como resultado una fracción de estearina y una fracción de oleína, de las cuales la fracción de oleína se somete posteriormente a una intraesterificación 1,3-selectiva. Esto da lugar a la producción de oleína 1,3-selectiva. Sin embargo, en caso de que el aceite de partida no se fraccione primero, se realiza una intraesterificación 1,3-selectiva en todo el aceite y el producto resultante es un aceite intraesterificado selectivamente en 1,3.

Otro escenario es cuando como material de partida para la intraesterificación 1,3-selectiva no se utiliza un aceite completo sino una fracción de oleína. En este caso, el fraccionamiento de la etapa a) no tiene lugar dentro del procedimiento reivindicado y la intraesterificación 1,3-selectiva en la fracción de oleína da como resultado la producción de oleína intraesterificada selectivamente en 1,3 obtenida por el método de la invención.

Los productos de estos procedimientos, el aceite intraesterificado selectivamente en 1,3 y la oleína intraesterificada selectivamente en 1,3, se fraccionan posteriormente con el fin de obtener la fracción de estearina y otra fracción de oleína.

Los términos "SUS", "SUU" y "SSS" se refieren a los tipos de triglicéridos (TAGs) saturado-insaturado-saturado (SUS), saturado-insaturado-insaturado (SUU) y saturado-saturado-saturado (SSS), en donde "S" representa un ácido graso saturado y "U" representa un ácido graso insaturado. Otros tipos de triglicéridos incluyen, por ejemplo, insaturado-insaturado-insaturado (UUU), insaturado-saturado-insaturado (USU), insaturado-insaturado-saturado (UUS), saturado-saturado-insaturado (SSU) e insaturado-saturado-saturado (USS). Ejemplos de ácidos grasos saturados incluyen, pero no se limitan a, ácido esteárico y ácido palmítico. Ejemplos de ácidos grasos insaturados incluyen, pero no se limitan a, ácido palmitoleico, ácido oleico y ácido linoleico.

En una realización preferida de la presente invención, la "U" en SUS y/o SUU es ácido oleico.

El contenido de triglicéridos se expresa en la presente memoria en porcentajes de todo el aceite. Un contenido de SUS menor que 30% significa, por tanto, que menos que 30% de los triglicéridos totales del aceite son del tipo SUS.

El contenido de SSS en el aceite de partida o la fracción de oleína de partida se debe mantener lo más bajo posible, ya que el SSS confiere al aceite una palatabilidad cética debido a su alto punto de fusión. Con el término "bajo" se quiere decir menos que 1%. Si el aceite o la oleína 1,3-intraesterificados se someten a un segundo fraccionamiento, el contenido de SSS debe ser menor que 0,3%. Preferiblemente, el contenido de SSS es 0%, o cerca de 0%.

La intraesterificación 1,3-selectiva se puede realizar siguiendo técnicas estándar conocidas por un experto en la materia. Sin embargo, debe observarse que la intraesterificación 1,3-selectiva, como se usa en este documento, se refiere al procedimiento en el cual los ácidos grasos en las posiciones 1 y 3 de los triglicéridos se redistribuyen entre los triglicéridos de un solo tipo de aceite o fracción de oleína, es decir, en un solo aceite extraído de una fuente de aceite y no mezclado con otros aceites.

El término "grasa" como se usa en el presente documento también se refiere a "aceite", y viceversa. Estos términos también se refieren a "lípidos". En este documento, las palabras "aceite" y "grasa" se usan indistintamente.

La expresión "fracción de oleína" se refiere a la fracción líquida de un aceite obtenido por fraccionamiento del aceite. Las grasas o aceites consisten en un amplio grupo de compuestos que generalmente son solubles en disolventes orgánicos y generalmente insolubles en agua. Químicamente, las grasas son triglicéridos, triésteres de glicerol y cualquiera de varios ácidos grasos. En el contexto de la presente invención, el término "grasa" o "grasas" pretende referirse a una mezcla de triglicéridos. Un triglicérido, también conocido como TG, triacilglicerol, TAG o triacilglicérido, es un éster derivado de glicerol y tres ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden ser cualquiera y cualquier combinación de ácidos grasos. Un ácido graso es un ácido carboxílico con una larga cola (cadena) alifática, y es saturado o insaturado. Los ácidos grasos que tienen dobles enlaces se conocen como insaturados. Las grasas no saturadas tienen un punto de fusión más bajo y es más probable que sean líquidas. Los ácidos grasos sin dobles enlaces se conocen como saturados. Las grasas saturadas tienen un punto de fusión más alto y es más probable que sean sólidas. Como tales, las grasas pueden ser sólidas o líquidas a temperatura ambiente, dependiendo de su estructura y composición.

Como se mencionó anteriormente, el término "grasa", como se usa en el presente documento, se refiere a una mezcla de triglicéridos. La mezcla de triglicéridos puede comprender uno o más tipos de triglicéridos. Los tipos de triglicéridos incluyen, por ejemplo, insaturado-insaturado-insaturado (UUU), saturado-insaturado-insaturado (SUU), insaturado-saturado-insaturado (USU), insaturado-insaturado-saturado (UUS), saturado-saturado-insaturado (SSU) saturado-insaturado-saturado (SUS), insaturado-saturado-saturado (USS) y saturado-saturado-saturado (SSS).

El tipo de aceite o fracción de oleína se obtiene a partir de semillas de girasol.

La intraesterificación 1,3-selectiva se puede lograr mediante el uso de diferentes tipos de enzimas, como las lipasas, e incluyen, pero no se limitan a, RMIM y TLIM.

En una realización preferida de la presente invención, la intraesterificación 1,3-selectiva se realiza utilizando la enzima RMIM o TLIM. RMIM es lipasa de *Rhizomucor miehei*, mientras que TLIM es una lipasa de *Thermomyces lanuginosus* (TLIM). Ambas enzimas se pueden obtener en Novozymes.

Los métodos para la redistribución enzimática de ácidos grasos son conocidos en la técnica y se han descrito en, por ejemplo, ("Food Fats and Oils", Novena edición; Institute of Shortening and Edible Oils).

Durante la intraesterificación 1,3-selectiva, el contenido de SUS se incrementa al cambiar los triglicéridos de tipo SUU a triglicéridos de tipo SUS, aumentando así el contenido de grasa sólida del aceite o de la fracción de oleína. También es posible reducir un valor indeseable de alto contenido de grasa sólida (SFC), por ejemplo, en margarina, un alto valor de triglicéridos tipo SUU produce un alto valor de contenido de grasa sólida (SFC) a las temperaturas de refrigeración (por debajo de 10°C). La consecuencia de esto es una peor facilidad de la margarina para ser untada. Por otro lado, un valor bajo de triglicéridos tipo SUS produce un valor bajo de contenido de grasa sólida (SFC) a temperatura ambiente. La consecuencia es que la margarina podría derretirse sobre la mesa. Aplicando la intraesterificación 1,3-selectiva se pudieron resolver ambos problemas.

Al aumentar el contenido de SUS en un aceite o fracción de oleína, es posible obtener más estearina de este aceite o fracción de oleína, que luego se puede usar en varias aplicaciones, que incluyen, pero no se limitan a, el uso como grasa estructurante.

La etapa de fraccionamiento (a) es opcional porque la intraesterificación 1,3-selectiva se puede aplicar a un aceite completo, así como a una fracción de oleína.

El método para aumentar el rendimiento de estearina a partir de un aceite de partida o una fracción de oleína de partida puede además comprender repetir las etapas (b) y (c) una o más veces para obtener una o más fracciones de estearina y de oleína. La o las otras fracciones de estearina así obtenidas se pueden combinar con la fracción de estearina obtenida en la etapa (a) y la otra fracción de estearina obtenida en la etapa (c) para aumentar aún más el rendimiento total de estearina que se puede obtener a partir de un solo aceite sin mezclar.

El fraccionamiento es el proceso en el cual se separan las fracciones sólidas y líquidas de una grasa. Los expertos en la técnica conocen diferentes métodos de fraccionamiento. Estos métodos incluyen, pero no se limitan a, acondicionamiento para el invierno, prensado, fraccionamiento en seco y fraccionamiento con disolventes. El fraccionamiento en seco se puede realizar, por ejemplo, por cristalización.

Un inconveniente de la intraesterificación enzimática 1,3-selectiva podría ser que no es tan rápida como la intraesterificación química 1,3-selectiva. A medida que aumenta el tiempo de reacción, puede disminuir la selectividad de las enzimas para las posiciones 1 y 3 de los triglicéridos. Como resultado, parte de la SUU se convierte en SSS en lugar de SUS. Por lo tanto, se prefiere optimizar el tiempo de reacción con el fin de obtener el máximo aumento en el contenido de SUS y minimizar el contenido de SSS. El contenido de SSS que todavía es aceptable dependerá de la aplicación del producto final.

En una realización preferida de la presente invención, el tiempo de reacción de la intraesterificación 1,3-selectiva cuando se usa RMIM o TLIM es de al menos aproximadamente 30 minutos, preferiblemente entre aproximadamente 2 y 8 horas, más preferiblemente entre aproximadamente 2 y 6 horas, incluso más preferiblemente entre aproximadamente 2 y 4 horas, y lo más preferiblemente aproximadamente 4 horas.

- 5 El tiempo de reacción óptimo depende de la enzima que se utiliza. Un experto en la materia se daría cuenta de que, si se usa una enzima distinta de RMIM o TLIM, el tiempo de reacción puede ser diferente.

La invención se refiere además a una fracción de estearina obtenible mediante la realización del método de la invención y el uso de la fracción de estearina en margarina, productos para untar, recubrimientos alimentarios, alimentos sustanciosos, aceites para freír y aceites para cocinar.

- 10 La presente invención se ilustrará adicionalmente en los ejemplos que siguen y que no pretenden limitar la invención de ninguna manera. En los ejemplos se hace referencia a las siguientes figuras.

Figuras

La Figura 1 muestra una descripción esquemática del método para aumentar el rendimiento de estearina.

- 15 La Figura 2 muestra la ecuación predictiva obtenida para la intraesterificación 1,3-selectiva. Las ecuaciones se desarrollan para un proceso de interesterificación más general (acidólisis 1,3-selectiva). La intraesterificación 1,3-selectiva ocurre cuando $S_0 = 0$. Todos los cálculos se basan en moles. Para simplificar, se supondrá que el ácido en la interesterificación es ácido esteárico S. Sea T_0 la concentración molar total inicial del aceite, $[XYZ]_0$ es la concentración molar total inicial de un TAG particular XYZ, donde X, Y, Z podrían ser P, S, O, L, A o B, sea S_0 los números totales iniciales de moles esteáricos. La concentración molar final esperada $[XYZ]_F$ viene dada por la expresión en la Figura 2. $1_{(W=S)}$ es una función indicadora que toma el valor "1" si $W = S$, y "0" en caso contrario. Existen varios supuestos para que estos cálculos sean ciertos, entre ellos, la enzima tiene una especificidad 1,3-posicional y no tiene especificidad de ácidos grasos, no hay pérdidas de actividad de la enzima durante el curso de la reacción, el estado de equilibrio se logra después de algún tiempo, no hay formación de diglicéridos, no hay trans-interesterificación y los moles totales del aceite en cualquier momento, $[T]_t = T_0$, de manera similar, $[P]_t + [S]_t + [O]_t + [L]_t + [A]_t + [B]_t = S_0$.
- 20
- 25

La Figura 3 muestra los resultados de la optimización del tiempo de reacción cuando se usa la enzima RMIM.

La Figura 4 muestra el contenido de grasa sólida del aceite de partida y la fracción de oleína de partida, y sus productos intraesterificados selectivamente en 1,3.

- 30 La Figura 5 muestra el punto de fusión del aceite de partida y de la fracción de oleína de partida, y sus productos intraesterificados selectivamente en 1,3.

Ejemplos

Ejemplo 1

Intraesterificación 1,3- selectiva de aceite de girasol y de la fracción de oleína HSHO

- 35 Los ensayos se realizaron con aceite HSHO y una fracción de oleína HSHO utilizando dos enzimas diferentes, RMIM y TLIM (obtenidas de Novozymes), que son selectivas para las posiciones sn-1 y sn-3 de los triglicéridos. En estos ensayos, se trataron 100 g de aceite u oleína con 10 g de cualquiera de las dos enzimas a una temperatura de 60°C. El tiempo de reacción fue de 4 horas.

- 40 Los resultados se muestran en la tabla 1 que muestra la composición de TAG del aceite de partida y la fracción de oleína de partida, y sus productos intraesterificados selectivamente en 1,3. Los resultados se dan para dos enzimas diferentes.

El contenido de SUS en los productos intraesterificados tanto del aceite de HSHO como de la fracción de oleína de HSHO aumenta significativamente, mientras que el contenido de SUU se reduce significativamente.

Tabla 1

	SSS	SUS	SUU	UUU	StOSt	StOO
HSHO (Antes ER)	0,0	9,4	51,8	38,8	4,1	30,7
Aceite HSHO ER (enzima RMIM)	0,0	11,3	43,0	45,7	5,0	25,3
Aceite HSHO ER (enzima TLIM)	0,8	11,9	40,5	46,7	5,2	23,4
Oleína HSHO ER (antes ER)	0,0	7,1	51,8	41,1	2,1	31,1
Oleína HSHO ER (enzima RMIM)	0,3	11,1	42,6	46,0	4,2	23,6
Oleína HSHO ER (enzima TLIM)	0,7	11,5	40,3	47,5	4,3	22,1

ER (Transposición 1,3 enzimática)

El contenido de SSS es mayor para la enzima TLIM que para la enzima RMIM, lo que significa que la enzima RMIM es más selectiva que la enzima TLIM, como se esperaba. Cuando se utiliza la enzima TLIM, puede ser beneficioso disminuir aún más el tiempo de reacción con el fin de minimizar el contenido de SSS en el producto intraesterificado.

Ejemplo 2

5 Método para aumentar el rendimiento de estearina al fraccionar un aceite de girasol o una fracción de oleína HSHO

En un primer ensayo preliminar, se seleccionó un aceite de girasol HSHO con un contenido de SUS de 9,4 y se sometió a una primera etapa de fraccionamiento para producir 12,0% de estearina y 88,0% de oleína. En resumen, el aceite se fundió y se calentó a 60°C. Luego, la temperatura se redujo gradualmente hasta 17/20°C. El aceite se mantuvo entonces a esta temperatura de fraccionamiento durante 16 horas. La estearina se separó a través de un filtro prensa
10 de membranas con presiones de compresión de hasta 6 bares. La fracción de estearina resultante tuvo un contenido de SUS del 38,8% que define la calidad del producto final.

La concentración restante de SUS en la fracción de oleína fue 5,5. Esta concentración de SUS se aumentó posteriormente a 9,0 mediante una intraesterificación 1,3-selectiva. Este valor se determinó mediante el uso de la ecuación predictiva que se muestra en la Figura 2. La oleína resultante intraesterificada selectivamente en 1,3 se
15 utilizó a continuación en una segunda etapa de fraccionamiento para obtener nuevamente una fracción de estearina y oleína. De acuerdo con el nivel de agotamiento de SUS en la oleína en las etapas de fraccionamiento, los rendimientos de estearina en la segunda etapa de fraccionamiento podrían variar de 12,0% a 20%. Entonces, los rendimientos para la oleína serían 88% y 80%, respectivamente. Esto significa que el rendimiento total de la estearina podría oscilar entre 24 y 32%, lo que representa un aumento de aproximadamente 12% a 20% en comparación con
20 no realizar la etapa de intraesterificación 1,3-selectiva. Se puede prever que la repetición de las etapas de intraesterificación selectiva en 1,3 y el segundo fraccionamiento puede incluso aumentar más el rendimiento de estearina. En la Figura 1 se muestra una descripción esquemática de este procedimiento.

Ejemplo 3

Determinación de las condiciones de reacción

25 La intraesterificación 1,3-selectiva se realiza mediante enzimas (lipasas). Un problema que surge durante este proceso es que con un aumento en el tiempo de reacción puede disminuir la selectividad de la enzima para las posiciones sn-1 y sn-3 de los triglicéridos. Como resultado, el contenido de SSS en el aceite o la fracción de oleína intraesterificada resultante puede ser más alto de lo que se desea. Por lo tanto, se realizó un ensayo preliminar para determinar el
30 tiempo de reacción óptimo en el que se maximiza la cantidad de SUS sin aumentar significativamente la cantidad de SSS.

La oleína con alto contenido de ácido esteárico y alto contenido de ácido oleico (HSHO) se intraesterificó con un 10% (p/p) de la enzima Lipozyme RMIM (obtenida de Novozymes). Las muestras se tomaron a las 2, 4, 6 y 8 horas y se analizaron después de la separación de la enzima. Los resultados se muestran en la Figura 3.

Como el tiempo óptimo tentativo para ensayos adicionales se eligió un tiempo de reacción de 4 horas.

35 Ejemplo 4

Determinación del contenido de grasa sólida

El contenido de grasa sólida (SFC) del aceite HSHO, la fracción de oleína HSHO y los productos intraesterificados selectivamente en 1,3 se determinaron usando DSC.

40 La Figura 4 muestra que el contenido de grasa sólida de los productos intraesterificados selectivamente en 1,3 es mayor que el contenido de grasa sólida del aceite HSHO original y la fracción de oleína HSHO original a temperaturas superiores a 0°C.

Ejemplo 5

Determinación del punto de fusión

45 Se determinó mediante técnicas estándar el punto de fusión del aceite HSHO, la fracción de oleína HSHO y los productos intraesterificados selectivamente en 1,3.

La Figura 5 muestra que el punto de fusión del aceite de HSHO intraesterificado selectivamente en 1,3 y de la fracción de oleína HSHO intraesterificada selectivamente en 1,3 aumenta significativamente cuando se compara con el aceite HSHO original y la fracción de oleína HSHO original.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para aumentar el contenido de SUS en un aceite o en una fracción de oleína, que comprende realizar una intraesterificación enzimática 1,3-selectiva en un aceite de partida natural o en una fracción de oleína preparada a partir del mismo donde la relación entre SUS y SUU es de al menos 1:1,5 y el contenido de SSS es bajo, en particular próximo a 0%, donde el aceite de partida natural o la fracción de oleína es aceite de girasol con un alto contenido de ácido esteárico y ácido oleico (HSHO) extraído de semillas de girasol y no mezclado con otros aceites.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la relación entre SUS y SUU es, en orden de preferencia creciente, al menos 1:1,5, 1:2, 1:3,5, 1:5, 1:7,5, 1:10, 1:15.
- 10 3. Método para aumentar el rendimiento de estearina a partir de un aceite de partida o una fracción de oleína de partida después de su fraccionamiento, que comprende las etapas de:
 - a) Opcionalmente, fraccionar un aceite de partida que tenga una relación entre SUS y SUU de al menos 1:1,5 y un bajo contenido de SSS, en particular próximo a 0%, para obtener una fracción de estearina y una fracción de oleína de partida;
 - 15 b) Realizar el método según la reivindicación 1 ó 2 con el aceite de partida o la fracción de oleína de partida para obtener un aceite u oleína intraesterificada selectivamente en 1,3 que tenga un contenido de SUS mayor que el aceite o la fracción de oleína de partida;
 - c) Fraccionar el aceite o la oleína intraesterificada selectivamente en 1,3 obtenidos de este modo para obtener una fracción de estearina y una fracción de oleína.
- 20 4. Método según la reivindicación 3, en el que el rendimiento total de estearina de las etapas a) y c) juntas es mayor que el rendimiento de estearina después de fraccionar el aceite de partida.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la U insaturada en SUS y/o SUU es ácido oleico.
- 25 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el tiempo de reacción de la intraesterificación enzimática 1,3-selectiva es de al menos aproximadamente 30 minutos, preferiblemente entre aproximadamente 2 y 8 horas, más preferiblemente entre aproximadamente 2 y 6 horas, incluso más preferiblemente entre aproximadamente 2 y 4 horas, y lo más preferiblemente es aproximadamente 4 horas.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la intraesterificación enzimática 1,3-selectiva se realiza utilizando enzimas tipo lipasa, en particular la lipasa de *Rhizomucor miehei* (RMIM) o la lipasa de *Thermomyces lanuginosis* (TLIM).
- 30 8. Fracción de estearina, obtenible realizando el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3-7.
9. Uso de la fracción de estearina según la reivindicación 8, en margarina, productos para untar, recubrimientos alimentarios, alimentos sustanciosos, aceites para freír y aceites para cocinar.

Fig. 1

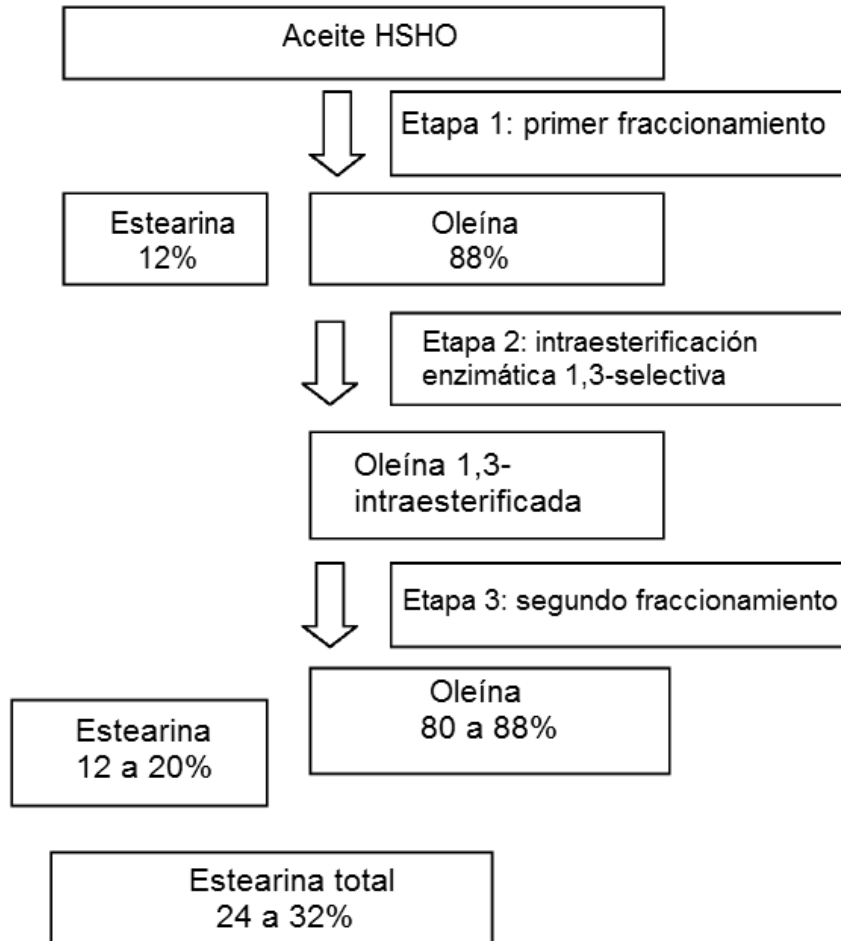


Fig. 2

$$[XYZ]_F = (2 - 1_{\{X=Z\}}) \frac{[X_{1,3}^*][Y_2][Z_{1,3}^*]}{(2T_0 + S_0)^2}, \text{ donde}$$

$$[X_{1,3}^*] = \sum_{Y,Z} [XYZ]_0 + \sum_{W,Y} [WYX]_0 + 1_{\{X=S\}} S_0 ;$$

$$[Z_{1,3}^*] = \sum_{X,Y} [XYZ]_0 + \sum_{Y,W} [ZYW]_0 + 1_{\{Z=S\}} S_0 ;$$

$$[Y_2] = \sum_{X,Z} [XYZ]_0$$

$1_{\{W=S\}}$ es una función indicadora que toma el valor "1" si $W = S$, y "0" en caso contrario.

Existen varios supuestos para que estos cálculos sean ciertos, entre ellos, la enzima tiene una especificidad 1,3-posicional y no tiene especificidad de ácidos grasos, no hay pérdidas de actividad de la enzima durante el curso de la reacción, el estado de equilibrio se logra después de algún tiempo, no hay formación de diglicéridos, no hay trans-interesterificación y los moles totales del aceite en cualquier momento, $[T]_t = T_0$, de manera similar, $[P]_t + [S]_t + [O]_t + [L]_t + [A]_t + [B]_t = S_0$.

Fig. 3

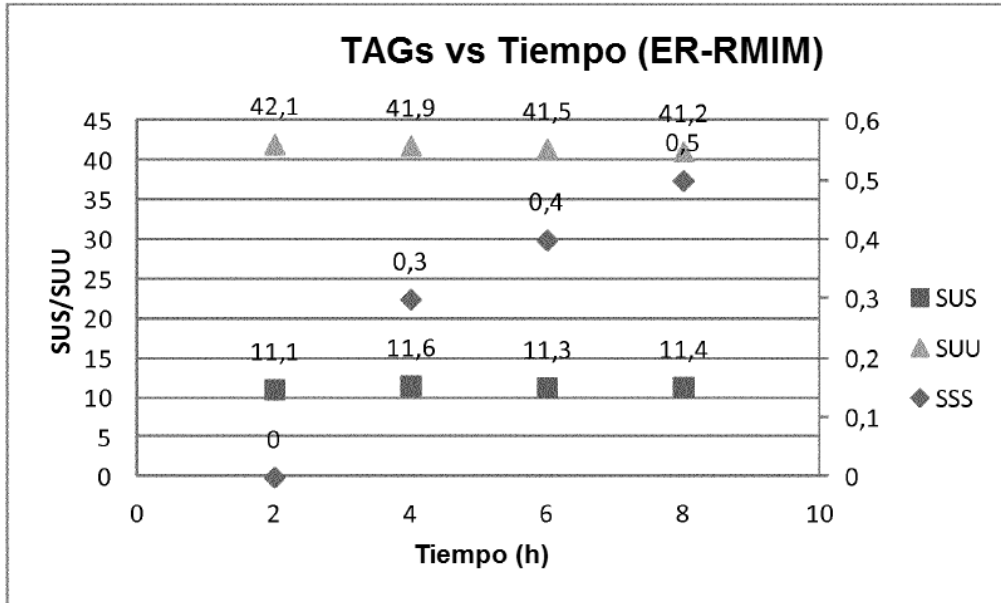


Fig. 4

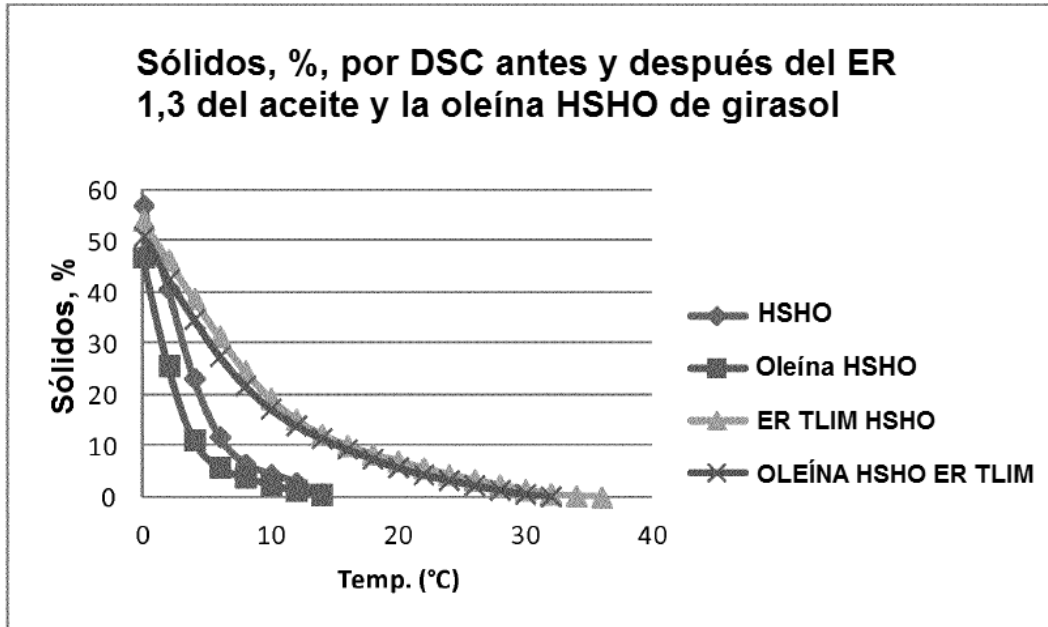


Fig. 5

Muestra	Puntos de fusión (°C)
HSHO	14,3
Oleína HSHO	14,1
RMIM HSHO	20,8
TLIM HSHO	26,4
RMIM oleína	19,6
TLIM oleína	23,6