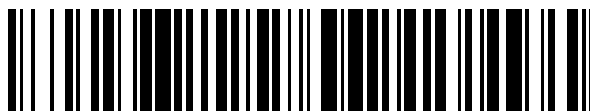


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 933**

51 Int. Cl.:

**C08B 37/00** (2006.01)

**A61K 8/73** (2006.01)

**B01F 17/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**A23D 7/005** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2008 PCT/EP2008/000240**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2008 WO08110225**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2008 E 08707043 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2118146**

54 Título: **Composiciones de carotenoides que contienen goma de acacia modificada**

30 Prioridad:

**15.03.2007 EP 07005410**

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

**21.10.2019**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)**

**Het Overloon 1**

**6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**HITZFELD, ANDREA;**

**LEUENBERGER, BRUNO, H. y**

**VIDONI, OLIVIA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 727 933 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

Composiciones de carotenoides que contienen goma de acacia modificada

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen goma de acacia y carotenoides, en las que la goma de acacia se ha sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de entre 100 °C y 115 °C durante 13 a 38 horas, en la que la composición comprende menos del 40% en peso de aceite, con respecto a la composición total en materia seca, y además comprende al menos un almidón modificado y un polisacárido como adyuvante/excipiente, en la que el almidón modificado es almidón alimentario modificado con OSA y en la que el polisacárido es maltodextrina. Estas composiciones pueden utilizarse para el enriquecimiento, la fortificación y/o la coloración de alimentos, bebidas y piensos animales. La presente invención también se refiere a la preparación de dichas composiciones. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de una bebida mediante el mezclado de las composiciones con ingredientes de bebidas. La presente invención también se refiere a bebidas que pueden obtenerse mediante este proceso.

15 Las composiciones para enriquecer, fortificar o colorear alimentos, bebidas y piensos animales que contienen carotenoides, por ejemplo  $\beta$ -caroteno, son conocidas en la técnica. El  $\beta$ -caroteno es un compuesto colorante preferido debido a su intenso y, para las aplicaciones mencionadas anteriormente, muy agradable color naranja. Dado que el  $\beta$ -caroteno es liposoluble y las composiciones finales generalmente son composiciones acuosas tales como bebidas, se deben añadir compuestos adicionales a las composiciones para el enriquecimiento, la fortificación y/o la coloración para evitar la separación de las fases que contienen  $\beta$ -caroteno del producto, separación que haría inaceptable el producto correspondiente.

25 Por lo tanto, los carotenoides se combinan a menudo con compuestos auxiliares tales como almidones o gelatina de pescado, a fin de prevenir la separación de fases en una composición acuosa que contiene carotenoides. No obstante, esos compuestos auxiliares a menudo tienen una influencia negativa sobre las propiedades de color y las propiedades nutricionales de los productos finales. Es deseable desarrollar, por lo tanto, nuevas composiciones de carotenoides que tengan una intensidad de color elevada. Especialmente, existe la necesidad de compuestos auxiliares mejorados, que tengan muy buenas propiedades en lo referente al sabor, la emulsificación, la estabilidad de la emulsión, la capacidad de formación de película y el color de la composición.

35 La goma de acacia (denominada también goma arábica), un hidrocoloide natural, se utiliza ampliamente como emulsionante/estabilizante en emulsiones de bebidas. Es muy soluble en agua (hasta un 50% en peso) y su solución acuosa proporciona capacidades de emulsionabilidad, estabilidad de la emulsión, encapsulación y formación de película. La goma de acacia se obtiene en forma de exudados pegajosos a partir de los tallos y ramas de árboles de acacia cuando se someten a tensiones. La goma se recoge de árboles de *Acacia senegal* y, en menor medida, de árboles de *Acacia seyal* en varios países de la región del Sahara en África. Es un polisacárido de arabinogalactano con unidades terminales de ramnosa y ácido glucurónico que contiene el dos por ciento de proteínas (OH-prolina, serina, prolina) y cuatro azúcares (L-arabinosa, L-ramnosa, D-galactosa, D-glucurónicoácido) (Idris et al., Food Hydrocolloids, Parte I a III, 12, 1998, 379-388).

45 La goma de *Acacia senegal* (*A. senegal*) es la goma arábica comercial más común, y también la goma más disponible. La otra goma disponible, de *Acacia seyal* (*A. seyal*), tiene propiedades de emulsificación inferiores a la de *Acacia senegal* pero es más barata. Sin embargo, la goma de acacia no se considera un emulsionante tan bueno como la gelatina, un emulsionante que se utiliza habitualmente en productos, y no está estandarizada. La goma puede presentar prestaciones desiguales entre diferentes envíos debido a una funcionalidad diferente relacionada con la especie, la ubicación geográfica y la temporada de crecimiento individual. Además, las prestaciones de la goma arábica dependen del suelo, el clima y la edad de los árboles.

50 El documento WO 2004/089991 divulga un tratamiento térmico de goma de acacia durante al menos 10 horas a 110 °C, pero preferentemente más de 48 horas. Sin embargo, no todas las composiciones de carotenoides que se calentaron durante un período de 10 a 72 horas (según el documento WO 2004/089991) tienen una intensidad de color y una estabilidad del color elevadas. Se ha descubierto, inesperadamente, que la goma de acacia modificada confiere propiedades superiores a la composición de carotenoides cuando se somete a un tratamiento térmico según la presente invención. También se ha descubierto, inesperadamente, que, por ejemplo, las propiedades de color de las composiciones de carotenoides pueden mejorarse adicionalmente cuando se utilizan menos cantidades de aceite que las que se divulgan en el documento WO 2004/089991.

60 Además de utilizarse como emulsionante, la goma de acacia es uno de los materiales vehículo más comunes con carbohidratos tales como almidones hidrolizados. En la industria del sabor, la goma arábica se utiliza como fijador en la aplicación de secado por pulverización en la que la goma encapsula el compuesto saborizante, protegiéndolo contra la oxidación y la volatilización. Algunos trabajos han demostrado que las mezclas de goma de acacia (Krishnan et al., Carbohydrates Polymers, 61, 2005, 95-102; Krishnan et al. Carbohydrates Polymers, 62, 2005, 309-315; Buffo et al, Perfumers & Flavorist, 25, 2000, 45-54), maltodextrina y almidones alimentarios modificados pueden representar una matriz de encapsulación con propiedades mejoradas con respecto a la retención de sabor y la protección contra la oxidación.

En la coloración de productos, tales como bebidas, a menudo también es deseable preservar la claridad óptica de la bebida. Los colorantes liposolubles, tales como los carotenoides, por ejemplo  $\beta$ -caroteno, para suplementación, están disponibles en muchas formas, pero cuando se añaden a las bebidas, tenderán a aumentar la turbidez visible. La formación de anillo (*ringing*), es decir, la formación de una capa separada de  $\beta$ -caroteno liposoluble en la parte superior del líquido, también es un problema de muchas formulaciones conocidas de  $\beta$ -caroteno. Una forma de añadir sustancias liposolubles a las bebidas sin aumentar la turbidez visible o sin que se produzca la formación de anillo es encapsular las sustancias en los liposomas. Sin embargo, este es un proceso costoso y la concentración de sustancia en el liposoma tiende a ser reducida.

Una composición satisfactoria de un colorante liposoluble, tal como un carotenoide, que se puede añadir a las bebidas en una cantidad restauradora o nutricionalmente suplementaria no debería afectar a la claridad óptica de la bebida ni alterar las propiedades sensoriales de la bebida a la que se ha añadido. La composición en polvo no debe provocar la formación de anillo. Por lo tanto, existe aún la necesidad de composiciones de carotenoides para el enriquecimiento, la fortificación y/o la coloración de alimentos, bebidas y piensos animales que no muestren los problemas mencionados anteriormente, es decir, que no muestren fenómenos de separación y que proporcionen una intensidad de color y una estabilidad de color aumentadas en el producto resultante.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de carotenoides que tengan una intensidad de color y una estabilidad del color mejoradas. Estas composiciones deberían tener además las propiedades deseadas que se han indicado anteriormente; por ejemplo, muy buenas propiedades con respecto a la claridad óptica y a la estabilidad de la emulsión. Un objeto adicional era desarrollar compuestos auxiliares mejorados o combinaciones de dichos compuestos que tengan propiedades de emulsificación elevadas y que puedan utilizarse para proporcionar dichas composiciones. También era un objeto de la invención mejorar el proceso para la preparación de composiciones de carotenoides, por ejemplo, reduciendo el tiempo de emulsificación del proceso.

Este objetivo se ha sido logrado mediante las composiciones según la presente invención, que comprenden carotenoides y goma de acacia modificada, conteniendo las composiciones menos de 40% en peso de aceite, con respecto a la composición total en materia seca, y al menos un almidón modificado, en las que el almidón modificado es almidones alimentarios modificados con OSA (OSA-almidón significa almidón-octenilsuccinato sódico), así como un polisacárido como adyuvante/excipiente, en las que el polisacárido es maltodextrina. Los rendimientos de la emulsificación y las propiedades intrínsecas de la goma arábiga se han modificado específicamente por medio de modificación física (tratamiento térmico), habiéndose sometido la goma arábiga a un tratamiento térmico a una temperatura de entre 100 °C y 115 °C, de forma más preferida de entre 105 °C y 115 °C, de forma más preferida de entre 108 °C y 113 °C y de la forma más preferida a aproximadamente 110 °C, durante 13 a 38 horas, de forma más preferida durante más de 15 y menos de 24 horas y de forma más preferida de 16 a 18 horas. La composición comprende menos del 40% en peso de aceite, de forma más preferida menos del 35% en peso de aceite, de forma adicionalmente preferida menos del 30% en peso de aceite, con respecto a la composición total en materia seca. De la forma más preferida no se utiliza aceite en la composición.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición comprende entre el 0,1 y el 50% en peso, de forma más preferida entre el 0,1 y el 30% en peso, de forma más preferida entre el 0,5 y el 20% en peso, de forma más preferida entre el 0,5 y el 15% en peso, y de la forma más preferida entre el 0,5 y el 10% en peso, de carotenoides, con respecto a la composición total en materia seca.

En una forma de realización aún más preferida de la invención, la composición se caracteriza porque uno de los carotenoides es  $\beta$ -caroteno. Se prefiere también utilizar  $\beta$ -caroteno como el único carotenoide.

En una forma de realización más preferida de la invención, la composición se caracteriza porque la goma de acacia es de *Acacia senegal*.

En otra forma de realización preferida de la invención, la composición se caracteriza porque el almidón modificado es Hi-cap 100.

En una realización aún más preferida de la invención, la composición se caracteriza porque la composición posee un valor de intensidad de color (E1/1) de al menos 1000, siendo la intensidad de color E1/1 la absorbancia de una solución al 1% de composición y un espesor de 1 cm y se calcula de la forma siguiente:  $E1/1 = (A_{\text{máx}} - A_{650}) \cdot \text{factor de dilución} / (\text{peso de la muestra} \cdot \text{contenido de la forma de producto en } \%)$ .

En otra forma de realización preferida de la invención, la composición se caracteriza por que la cantidad de goma de acacia con respecto a las cantidades totales de goma de acacia, almidón modificado y maltodextrina es de al menos el 20% en peso, de forma más preferida al menos el 25% en peso, de forma más preferida al menos el 30% en peso, de forma más preferida al menos el 35% en peso, de forma más preferida al menos el 40% en peso, de forma más preferida al menos el 45% en peso, de forma más preferida al menos el 50% en peso, de forma más preferida al menos el 55 % en peso, de forma más preferida al menos el 60% en peso, de forma más preferida al menos el

65% en peso, de forma más preferida al menos el 70% en peso, de forma más preferida al menos el 75% en peso, de forma más preferida al menos el 80% en peso, y de la forma más preferida al menos el 85% en peso.

5 La invención también se refiere a un proceso para la fabricación de una composición tal como se ha indicado anteriormente que comprende las etapas siguientes (el proceso se puede llevar a cabo utilizando los ingredientes en las cantidades que se especifican en el presente documento):

10 I) disolver goma de acacia, que se ha modificado mediante un tratamiento térmico a una temperatura de entre 100 °C y 115 °C durante 13 a 38 horas, en agua,

10 II) añadir opcionalmente al menos un almidón alimentario modificado con OSA a la solución de la etapa I),

15 III) añadir solvente orgánico y la fase orgánica, que comprende al menos un carotenoide y menos del 40% en peso de aceite (con respecto a la composición total en materia seca) y maltodextrina como excipiente y/o adyuvante, a la solución de la etapa II,

20 IV) emulsionar la mezcla de la etapa III), preferentemente durante aproximadamente 30 minutos a una temperatura de entre 30 °C y 100 °C, de forma más preferida de entre 45 °C y 80 °C, de la forma más preferida de entre 50 °C y 70 °C,

20 V) evaporar el disolvente orgánico al vacío,

VI) secar la emulsión mediante secado por pulverización o por captura en polvo.

25 La invención también se refiere al uso de una composición tal como se ha indicado anteriormente para el enriquecimiento, la fortificación y/o la coloración de alimentos, bebidas y piensos animales.

La invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de una bebida mediante mezclado de una composición tal como se ha indicado anteriormente con otros ingredientes habituales de bebidas.

30 La invención también se refiere a una bebida que puede obtenerse mediante el procedimiento tal como se ha indicado anteriormente.

35 Se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones de carotenoides de la presente invención que comprenden una goma de acacia modificada y menos del 30% en peso de aceite (con respecto a la composición total en materia seca) y opcionalmente otros adyuvantes y/o excipientes se pueden mezclar con agua, por lo que la mezcla resultante tiene una intensidad de color y una estabilidad del color elevadas. Dicho color de rojo a naranja es ventajoso para los alimentos, bebidas y piensos animales para los que se puede utilizar la composición. Además, no se produce la separación del carotenoide de la mezcla resultante. El color ventajoso se logra sin la presencia de compuestos auxiliares tales como gel de pescado o compuestos colorantes, aparte del  $\beta$ -caroteno.

45 Hasta la fecha no se conocen composiciones que comprendan carotenoides y goma de acacia modificada y menos del 40% en peso de aceite (con respecto a la composición total en materia seca), en las que la goma de acacia se ha modificado mediante un tratamiento térmico. Por lo tanto, se descubrió sorprendentemente que las composiciones con goma de acacia específicamente modificada y menos del 40% en peso de aceite (con respecto a la composición total en materia seca) tienen intensidades de color mejoradas y propiedades de emulsificación elevadas. Los altos valores de color inesperados se lograron utilizando goma de acacia, que se ha modificado a la temperatura específica y la duración específica del tratamiento térmico según la presente invención.

50 Se ha descubierto que un tiempo corto de calentamiento (aproximadamente 1 hora) induce un ligero aumento de las propiedades de emulsificación, mientras que un tiempo más largo (de 24 horas y más prolongado) induce lo contrario. Por lo tanto, las composiciones que utilizan la goma de acacia según la invención proporcionan una intensidad de color muy alta y buenas propiedades de emulsificación.

55 Además, se ha descubierto inesperadamente que la goma de acacia específicamente modificada, cuando se utiliza en mezcla con un emulsionante de peso molecular más bajo (almidón modificado alimentario), mejoraba aún más la calidad de las emulsiones resultantes, especialmente el valor del color. El uso de un carbohidrato de bajo peso molecular adicional (preferentemente maltodextrina) demostró ser incluso más ventajoso.

60 Además, se descubrió inesperadamente que las composiciones según la presente invención tienen propiedades, por ejemplo intensidad de color y estabilidad del color, mejoradas cuando se utiliza una pequeña cantidad de aceite o no se utiliza ninguna.

65 Si no se define de otra forma, la cantidad (% en peso) de un compuesto de la composición se refiere al % en peso de este compuesto con respecto a la composición total en materia seca (cantidad total de todos los ingredientes sin

disolventes tales como disolventes orgánicos o agua). Las composiciones de carotenoides según la invención son preferentemente emulsiones.

5 La goma de acacia utilizada para la preparación de goma de acacia modificada para las composiciones según la invención es de *Acacia senegal* o *Acacia seyal*, preferentemente de *Acacia senegal*. Modificar la goma de acacia significa someter la goma de acacia a un tratamiento térmico.

10 El tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas de entre 100 °C y 115 °C, de forma más preferida de entre 105 °C y 115 °C, de forma más preferida de entre 108 °C y 113 °C y de la forma más preferida a aproximadamente 110 °C. La duración del proceso de tratamiento térmico es de entre 13 y 38 horas, de forma más preferida de entre más de 15 y menos de 24 horas, de forma más preferida de entre 16 y 20 horas y de la forma más preferida de entre 16 y 18 horas.

15 Adicionalmente, el proceso de tratamiento térmico puede realizarse con o sin agitación de la goma de acacia. Además, el proceso de tratamiento térmico puede llevarse a cabo en un horno, preferentemente utilizando un recipiente de acero inoxidable, que no precisa estar sellado. El proceso y un análisis de calidad de la goma de acacia obtenida se pueden realizar tal como se describe en el documento WO 2004/089991.

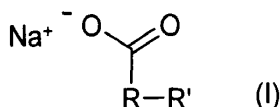
20 La expresión "carotenoide", tal como se utiliza en el contexto de la invención, se refiere al grupo de sustancias relacionadas que tienen la fórmula C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Los miembros específicos de este grupo de carotenoides son: apocarotinal, luteína, astaxantina, alfa-caroteno (α-caroteno), beta-caroteno (β-caroteno), gamma-caroteno (γ-caroteno), delta-caroteno (δ-caroteno) y épsilon-caroteno (ε-caroteno). Se utiliza preferentemente beta-caroteno (β-caroteno) en las composiciones según la invención.

25 Preferentemente, se utiliza al menos un carotenoide del grupo indicado anteriormente, en el que se prefiere utilizar al menos beta-caroteno (β-caroteno). También se prefiere utilizar únicamente betacaroteno (β-caroteno). La cantidad de carotenoides utilizada en la composición se encuentra entre el 0,1 y el 50% en peso, de forma más preferida entre el 0,1 y el 30% en peso, de forma más preferida entre el 0,5 y el 20% en peso, de forma más preferida entre el 0,5 y el 15% en peso y de la forma más preferido entre el 0,5 y 10% en peso.

30 Además, el almidón modificado que se utiliza en las composiciones según la invención es almidón alimentario modificado con OSA.

35 Opcionalmente, uno de dichos almidones modificados se utiliza preferentemente para fabricar una composición de la presente invención, pero es posible utilizar una mezcla de dos o más almidones modificados diferentes en una composición.

40 Los almidones son hidrófilos y, por lo tanto, no tienen capacidades de emulsificación. Sin embargo, los almidones modificados se fabrican a partir de almidones sustituidos por medio de procedimientos no químicos con restos hidrófobos. Por ejemplo, el almidón puede tratarse con anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos, tales como anhídridos succínicos, sustituidos con una cadena de hidrocarburo (véase O. B. Wurzburg (editor), "Modified Starches: Properties and Uses", CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1986 (y ediciones subsiguientes).



45 El grado de sustitución, es decir, el número de grupos hidroxilo esterificados con respecto al número de grupos hidroxilo no esterificados libres varía generalmente en un intervalo del 0,1% al 10%, preferentemente en un intervalo del 0,5% al 4%, de forma más preferida en un intervalo del 3% al 4%.

50 El término "OSA-almidón" denota cualquier almidón (de cualquier fuente natural tal como maíz, ceroso, de maíz ceroso, de trigo, de tapioca y de patata o sintetizado) que se ha tratado con anhídrido octenil-succínico (OSA). El grado de sustitución, es decir, el número de grupos hidroxilo esterificados con OSA con respecto al número de grupos hidroxilo no esterificados libres varía generalmente en un intervalo del 0,1% al 10%, preferentemente en un intervalo del 0,5% al 4%, de forma más preferida en un intervalo del 3% al 4%. Los OSA-almidones también se conocen con la expresión "almidón alimentario modificado".

55 Estos OSA-almidones pueden contener otros hidrocoloides, tales como almidón, maltodextrina, carbohidratos, goma, jarabe de maíz, etc. y, opcionalmente, cualquier emulsionante típico (como coemulgente), tales como monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos, ésteres de poliglicerol de ácidos grasos, lecitinas, monoestearato de sorbitán y fibra vegetal o azúcar.

El término "OSA-almidones" abarca también los almidones que están disponibles comercialmente, por ejemplo de National Starch con las denominaciones comerciales Hi-Cap 100, Capsul, Capsul HS, Purity Gum 2000, UNI-PURE,

HYLON VII; de Roquette Frères; de CereStar con la denominación comercial C\*EmCap o de Tate & Lyle. Estos almidones disponibles comercialmente también son materiales de partida adecuados para los OSA-almidones mejorados de la presente invención. Se utiliza preferentemente Hi-Cap 100.

5 El término "OSA-almidones" abarca además también OSA-almidones que se han hidrolizado parcialmente  
enzimáticamente, por ejemplo mediante glicosilasas (EC 3.2; véase  
<http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/EC3.2/>) o hidrolasas, así como a OSA-almidones que se han hidrolizado  
parcialmente químicamente mediante procedimientos conocidos. El término "OSA-almidones" abarca también OSA-  
10 almidones que se han hidrolizado parcialmente en primer lugar enzimáticamente y después se han hidrolizado  
adicionalmente químicamente. Alternativamente, también puede ser posible hidrolizar en primer lugar el almidón (ya  
sea enzimáticamente o químicamente o de ambas formas) y después tratar este almidón parcialmente hidrolizado  
con anhídrido octenil-succínico.

15 La hidrólisis enzimática se lleva a cabo convencionalmente a una temperatura de aproximadamente 5 a  
aproximadamente < 100 °C, preferentemente a una temperatura de aproximadamente 5 a aproximadamente 70 °C,  
de forma más preferida a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 55 °C.

20 Las glicosilasas/hidrolasas pueden ser de frutas, de origen animal, de bacterias o de hongos. La glicolasa/hidrolasa  
puede tener endo-actividad y/o exo-actividad. Por lo tanto, se pueden utilizar preparaciones enzimáticas de endo- y  
exo-glicosilasas/-hidrolasas o cualquiera de sus mezclas. Por lo general, las glicosilasas/hidrolasas también  
muestran actividades secundarias desconocidas, pero que no son críticas para la fabricación del producto deseado.

Ejemplos de glicosilasas son las preparaciones de enzimas disponibles comercialmente de los proveedores  
Novozymes, Genencor, AB-Enzymes, DSM Food Specialties, Amano, etc.

25 Preferentemente, las hidrolasas son  $\alpha$ -amilasas, glucoamilasas,  $\beta$ -amilasas o enzimas desramificantes tales como  
isoamilasas y pululanastas.

30 La glicosilasa/hidrolasa se puede añadir a los "OSA-almidones" durante la hidrólisis para proporcionar una  
concentración de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10% en peso, preferentemente de  
aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1% en peso, con respecto al peso seco de la OSA-almidones,  
preferentemente, la enzima se añade de una vez. La hidrólisis enzimática también se puede llevar a cabo por  
etapas. Por ejemplo, la glicosilasa/hidrolasa o una mezcla de glicosilasas/hidrolasas se añade al lote de incubación  
en una cantidad de, por ejemplo, el 1% y posteriormente, por ejemplo, después de 5 a 10 minutos (a una  
35 temperatura de 35 °C) se añade más glicosilasa/hidrolasa o una mezcla de glicosilasas que puede ser igual o  
diferente a la primera glicosilasa/hidrolasa o mezcla de glicosilasas/hidrolasas añadida, por ejemplo en una cantidad  
del 2% y posteriormente el lote de incubación se hidroliza a 35 °C durante 10 minutos. Utilizando este procedimiento  
se pueden emplear OSA-almidones con un grado de hidrólisis de aproximadamente cero.

40 La duración de la hidrólisis puede variar entre aproximadamente unos pocos segundos y aproximadamente 300  
minutos. La duración exacta del tratamiento enzimático se puede determinar de forma empírica con respecto a las  
propiedades deseadas del OSA-almidón, tales como estabilidad de emulsificación, capacidad de emulsificación,  
tamaño de gota de la emulsión, dependiendo en gran medida de parámetros tales como actividades enzimáticas o la  
composición del sustrato. Alternativamente, se puede determinar midiendo la osmolalidad (W. Dzwokak y S. Ziajka,  
45 Journal of food science, 1999, 64 (3) 393-395).

La inactivación de la glicosilasa/hidrolasa, que se realiza preferentemente después de la hidrólisis, se logra  
adecuadamente mediante desnaturalización térmica, por ejemplo calentando el lote de incubación a  
aproximadamente 80 a 85 °C durante 5 a 30 minutos, especialmente durante 5 a 10 minutos.

50 La determinación del valor de intensidad de color de las composiciones, que corresponde a las propiedades de  
emulsificación, se realiza midiendo la absorbancia de las composiciones. Los valores de intensidad de color de las  
composiciones según la presente invención se determinan utilizando un sistema modelo que contiene el 4% de  $\beta$ -  
caroteno.

55 Para medir el coeficiente de extinción, se dispersa, se disuelve y/o se diluye una cantidad adecuada de la  
composición en/con agua utilizando ultrasonidos en un baño de agua de 50 a 55 °C. La "solución" resultante se  
diluye a una concentración final del  $\beta$ -caroteno de 5 ppm y su espectro UV/VIS se mide frente al agua como  
referencia. A partir del espectro UV/VIS resultante, se determina la absorbancia a la longitud de onda especificada  
del máximo o del hombro, Amáx. Además, se determina la absorbancia a 650 nm, A650. La intensidad del color E1/1  
60 es la absorbancia de una solución al 1% y un espesor de 1 cm y se calcula de la forma siguiente: E1/1 = (Amáx-  
A650) \* factor de dilución/(peso de muestra \* contenido de la forma de producto en %).

Además, las composiciones de la presente invención contienen uno o más excipientes y/o adyuvantes  
seleccionados a partir de maltodextrinas.

Ejemplos de maltodextrinas son aquellos que tienen un intervalo de 5 a 65 equivalentes de dextrosa (DE). La expresión "equivalente de dextrosa" (DE) denota el grado de hidrólisis y es una medida de la cantidad de azúcar reductor calculada como D-glucosa con respecto al peso seco; la escala se basa en almidón nativo que posee un DE cercano a 0 y glucosa que posee un DE de 100.

5 El término "aceite", tal como se utiliza en este contexto, comprende cualquier triglicérido o cualquier otro aceite (por ejemplo, terpeno), que sea adecuado para el uso deseado de la composición. El triglicérido es de forma adecuada un aceite o grasa vegetal, preferentemente aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cártamo, aceite de colza, aceite de cacahuete, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de semilla de algodón, aceite de naranja, limoneno, aceite de oliva o aceite de coco.

10 La composición según la invención comprende preferentemente menos del 30%, de forma más preferida menos del 28% en peso, de forma más preferida menos del 25% en peso, de forma más preferida menos del 20% en peso, de forma más preferida menos del 18% en peso, de forma más preferida menos del 15% en peso, de forma más preferida menos del 13% en peso, de forma más preferida menos del 10% en peso, de forma más preferida menos del 8% en peso, de forma más preferida menos del 6% en peso, de forma más preferida menos del 3% en peso de aceite (con respecto a la composición total en materia seca). De la forma más preferida, la composición no comprende ningún aceite.

20 Las composiciones sólidas pueden contener además un agente antiaglomerante, tal como ácido silícico o fosfato tricálcico y similares, y hasta el 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso.

Adicionalmente, la composición puede comprender agua.

25 Preferentemente, las composiciones de la presente invención no contienen sustancias colorantes adicionales excepto el compuesto carotenoides. Preferentemente, las composiciones de la presente invención no contienen gelatina de pescado.

30 La tabla 2 muestra las cantidades preferidas (% en peso) de los ingredientes de la composición, con respecto a la composición total en materia seca. Las cantidades especificadas en la tabla 2 pueden combinarse adicionalmente con las cantidades preferidas para los ingredientes tal como se han especificado anteriormente.

Tabla 2

| Ingrediente                                     | Cantidad   |
|---|--|
| Carotenoides, preferentemente $\beta$ -caroteno | del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso, preferentemente del 1 al 20% en peso, preferentemente del 0,5 al 15% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso |
| goma de acacia                                  | del 20 al 85% en peso, preferentemente del 55 al 85% en peso;  |
| almidón modificado                              | del 0 al 20% en peso, preferentemente del 10 al 15% en peso  |
| sacáridos, preferentemente maltodextrina        | del 0 al 20% en peso, preferentemente del 10 al 15% en peso  |
| un hidrolizado de almidón                       | del 0 al 20% en peso, preferentemente del 10 al 15% en peso;   |
| aceite  | del 0 al 40% en peso, preferentemente del 0 al 10% en peso;  |
| glicerol  | del 0 al 30% en peso, preferentemente del 0 al 10% en peso   |
| un triglicérido                                 | del 0 al 30% en peso, preferentemente del 0 al 10% en peso   |
| uno o más antioxidantes hidrosolubles           | del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 2% en peso   |
| uno o más antioxidantes liposolubles            | del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 2% en peso   |
| un almidón                                      | del 0 al 20% en peso, preferentemente del 10 al 15% en peso  |
| agente antiaglomerante                          | del 0,1 al 5% en peso  |

35 Adicionalmente, la composición puede comprender agua o cualquier otro disolvente. Si la composición es líquida, puede contener disolventes (por ejemplo, agua) desde unas pocas ppm hasta concentraciones más altas.

40 En otro aspecto más de la invención, las composiciones según la invención pueden contener adicionalmente proteínas (de origen vegetal o animal) o proteínas hidrolizadas que actúan como coloides protectores, por ejemplo proteínas de soja, arroz (endospermo) o lupina, o proteínas hidrolizadas de soja, arroz (endospermo) o lupina, así

como gomas vegetales (tales como la goma de acacia o goma arábica) o gomas vegetales modificadas. Dichas proteínas o gomas vegetales adicionales pueden estar presentes en las formulaciones de la invención en una cantidad del 1 al 50% en peso con respecto a la cantidad total de almidón modificado en la formulación/composición.

5 Procedimiento para la fabricación de las composiciones según la invención

La presente invención se refiere también a un proceso para la fabricación de composiciones tales como las descritas anteriormente que comprende las etapas siguientes (el proceso también se describe en los ejemplos). Además, las cantidades preferidas para los ingredientes tal como se especificaron anteriormente se pueden utilizar para el proceso.

I) disolver la goma de acacia, que se ha modificada mediante un tratamiento térmico a una temperatura de entre 100 °C y 115 °C durante 13 a 38 horas, en agua,

15 II) añadir al menos un almidón alimentario modificado con OSA a la solución de la etapa I),

III) añadir un disolvente orgánico, tal como, por ejemplo, CHCl<sub>3</sub>, y la fase orgánica, que comprende al menos un carotenoide y menos del 40% en peso de aceite (con respecto a la composición total en materia seca) y opcionalmente al menos un excipiente y/o adyuvante polisacárido hidrosoluble que es una maltodextrina, a la solución de la etapa II)

IV) emulsionar la mezcla de la etapa III), preferentemente durante aproximadamente 30 minutos a una temperatura de entre 30 °C y 100 °C.

25 V) evaporar el disolvente orgánico al vacío.

VI) secar la emulsión mediante secado por pulverización o en polvo.

30 Disolventes orgánicos adecuados son hidrocarburos alifáticos halogenados, éteres alifáticos, carbonatos alifáticos y cíclicos, ésteres alifáticos y ésteres cíclicos (lactonas), cetonas alifáticas y cíclicas, alcoholes alifáticos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de hidrocarburos alifáticos halogenados son alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> lineales, ramificados o cíclicos mono- o polihalogenados. Ejemplos especialmente preferidos son alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> lineales, ramificados o cíclicos mono- o policlorados o -bromados. Preferentemente se utiliza CHCl<sub>3</sub>.

Ejemplos de ésteres alifáticos y ésteres cíclicos (lactonas) son acetato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de n-butilo y γ-butirolactona.

40 Ejemplos de cetonas alifáticas y cíclicas son acetona, dietilcetona e isobutilmetilcetona, y ciclopentanona e isoforona.

Ejemplos de carbonatos cíclicos son especialmente carbonato de etileno y carbonato de propileno y mezclas de los mismos.

45 Ejemplos de éteres alifáticos son dialquileteres, en los que el resto alquilo posee de 1 a 4 átomos de carbono. Un ejemplo preferido es dimetiléter.

Ejemplos de alcoholes alifáticos son etanol, isopropanol, propanol y butanol.

50 La presente invención también se refiere al uso de composiciones tal como se han descrito anteriormente para el enriquecimiento, la fortificación y/o la coloración de alimentos, bebidas y piensos animales, preferentemente para el enriquecimiento, la fortificación y/o la coloración de bebidas. No se produce "formación de anillo", es decir, la separación indeseable de partes insolubles en la superficie de botellas rellenas de bebidas que contienen las composiciones de la presente invención.

Las bebidas en las que las formas de producto de la presente invención se pueden utilizar como colorante o ingrediente aditivo pueden ser bebidas carbonatadas, por ejemplo, aguas de Seltz saborizadas, refrescos o bebidas minerales, así como bebidas no carbonatadas, por ejemplo aguas saborizadas, zumos de frutas, ponches de frutas y formas concentradas de estas bebidas. Pueden estar basadas en zumos de frutas o verduras naturales o en sabores artificiales. También se incluyen bebidas alcohólicas y bebidas instantáneas en polvo. Además, también se incluyen bebidas que contienen azúcar y bebidas dietéticas con edulcorantes no calóricos y artificiales.

65 Además, se encuentran dentro del ámbito de los productos alimentarios en los que las formas de productos de la presente invención se pueden utilizar como colorante o como ingrediente aditivo productos lácteos obtenidos a partir de fuentes naturales o sintéticos. Ejemplos típicos de dichos productos son bebidas lácteas, helado, queso, yogur y



similares. Los productos sustitutivos de la leche, tales como bebidas de leche de soja y productos de tofu, también se incluyen dentro de esta serie de aplicaciones.

5 También se incluyen dulces que contienen las formas de producto de la presente invención tales como colorante o como ingrediente aditivo, tales como productos de confitería, dulces, gomas, postres, por ejemplo helados, gelatinas, pudines, polvos de pudín instantáneo y similares.

10 También se incluyen cereales, aperitivos, galletas, pasta, sopas y salsas, mayonesa, aderezos para ensaladas y similares que contienen las formas de producto de la presente invención como colorante o ingrediente aditivo. Además, también se incluyen preparaciones de frutas utilizadas para lácteos y cereales.

15 La concentración final del  $\beta$ -caroteno que se añade a los productos alimentarios por medio de las composiciones de la presente invención puede ser preferentemente de 0,1 a 50 ppm, particularmente de 1 a 30 ppm, de forma más preferida de 3 a 20 ppm, por ejemplo de aproximadamente 6 ppm, con respecto al peso total de la composición alimentaria y en función del producto alimentario en particular que se va a colorear o fortificar y el grado de coloración o fortificación deseado.

20 Las composiciones alimenticias se obtienen preferentemente añadiendo a un producto alimentario el carotenoide en forma de una composición de la presente invención. Para la coloración o fortificación de un alimento, se puede utilizar una composición de la presente invención según procedimientos conocidos de por sí para la aplicación de formas de producto sólidas dispersables en agua.

25 En general, la composición se puede añadir como una solución madre acuosa, una mezcla de polvo seco o una premezcla con otros ingredientes alimentarios adecuados según la aplicación específica. La mezcla se puede producir, por ejemplo, utilizando un mezclador de polvo seco, un mezclador de bajo cizallamiento, un homogeneizador de alta presión o un mezclador de alto cizallamiento en función de la formulación de la aplicación final. Como será evidente, dichas tecnicismos se encuentran dentro de la habilidad del experto.

30 Los productos de alimentación animal pueden ser premezclas de ingredientes nutricionales, alimentos compuestos, sustitutos de la leche, dietas líquidas o preparaciones de alimentos en las que las composiciones se utilizan como colorantes para la pigmentación, por ejemplo, de yemas de huevo, aves de corral, pollos de engorde o animales acuáticos o como ingrediente activo.

35 Las bebidas de la presente invención son aquellas que muestran un comportamiento superior en los procedimientos de ensayo que se describen a continuación, en particular muestran un matiz de color ventajoso.

40 Ejemplos de bebidas de la presente invención son bebidas deportivas, aguas suplementadas con vitaminas y bebidas en las que la adición de vitaminas es de interés. También son de interés las bebidas que se utilizan para restaurar electrolitos perdidos debido a diarrea. También son de interés bebidas carbonatadas, tales como aguas de Seltz saborizadas, refrescos o bebidas minerales, así como zumos de frutas y verduras no carbonatados, ponches y formas concentradas de estas bebidas.

45 La presente invención se refiere también a un proceso para la fabricación de una bebida mediante mezclado de la composición tal como se ha descrito anteriormente con otros ingredientes habituales. Además, la presente invención se refiere a bebidas que pueden obtenerse mediante el procedimiento para la fabricación de una bebida tal como se ha descrito anteriormente.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes, que no pretenden ser limitantes.

50 Descripción de las figuras

Figura 1: Influencia de la composición de la matriz y el tiempo de emulsificación (ET) sobre el valor de intensidad de color E1/1 de diversas emulsiones. La composición de la matriz es 1) goma de acacia (GA), Hi-cap 100, maltodextrina (MD) de acuerdo con una relación del 66,6%/16%/16%; ET: 30 min, 2) la misma composición, ET: 55 10 min, 3) GA y Hi-cap 100-ET: 10 min; 4) GA y MD-ET: 10 min; 5) GA, Hi-cap 100-MD de acuerdo con una relación del 70,6%/14,6%/14,7% - ET: 10 min

Figura 2: Influencia de los diferentes tiempos de calentamiento de la goma de acacia sobre el valor de intensidad de color de las emulsiones que contienen solo goma de acacia. ref) goma de acacia no modificada; 1) goma de 60 acacia calentada 1 hora/110 °C; 2) goma de acacia calentada 13 horas/110 °C; 3) goma de acacia calentada 17 horas/110 °C; 4) goma de acacia calentada 24 horas/110 °C; 5) goma de acacia calentada 38 horas/125 °C.

Figura 3: Valores de la intensidad de color de emulsiones realizadas con goma tratada térmicamente y sometida a ultrafiltración (MWCO 750 kDa). ref) goma de acacia no modificada; 1) goma de acacia calentada 1 hora/110 °C; 65 2) goma de acacia calentada 13 horas/110 °C; 3) goma de acacia calentada 17 horas/110 °C; 4) goma de acacia calentada 38 horas/110 °C.

Figura 4: Valores de la intensidad de color de emulsiones realizadas con una mezcla de goma tratada térmicamente en diferentes momentos, Hi-cap 100 y MD según una relación del 70,6%/14,6%/14,7% y ET: 10 min; ref) goma no modificada; 1) GA calentada 1 hora/110 °C; 2) goma de acacia calentada 13 horas/110 °C; 3) goma de acacia calentada 17 horas/110 °C; 4) goma de acacia calentada 24 horas/110 °C; 5) goma de acacia calentada 38 horas/110 °C; 6) goma de acacia calentada 72 horas/110 °C.

Figura 5: Valores de la intensidad de color de emulsiones realizadas con una mezcla de GA tratada térmicamente, sometida a ultrafiltración (MWCO 750 KDa), Hi-cap 100 y MD de acuerdo con una relación del 70,6%/14,6%/14,7%, ET: 10 min. ref. ) goma de acacia no modificada; 1) GA calentada 13 horas/110 °C; 2) goma de acacia calentada 13 horas/110 °C, UF; 3) goma de acacia calentada 17 horas/110 °C, 4) goma de acacia calentada 17 horas/110 °C, UF; 5) goma de acacia calentada 38 horas/110 °C; 6) goma de acacia calentada 38 horas/110 °C, UF.

Figura 6: Relación entre los valores de E1/1 y la condición de calentamiento de GA. Las modificaciones se realizaron antes de su uso en estado líquido. La concentración de GA fue de aproximadamente el 37,5% en peso.

Figura 7: Relación entre los valores de E1/1 y la condición de calentamiento de GA. Las modificaciones se realizaron antes de su uso en su estado sólido.

Figura 8: Relación entre los valores E1/1 de GA reticulada 17 horas a diferentes temperaturas y diferentes estados. La concentración de GA en solución acuosa fue de aproximadamente el 37,5% en peso.

#### **Ejemplo de referencia 1: Tratamiento térmico de la goma de acacia (*A. Senegal* o *A. seyal*):**

Se calentó 1 kg de goma de acacia en un horno (SALVIS) a 110 °C durante un lapso de tiempo de 1 a 72 horas. Después de 2 horas, el color de la goma se oscureció y presentaba un olor a caramelo. Después del proceso de calentamiento, la goma de acacia se dispuso en un desecador y se utilizó sin modificaciones adicionales.

#### **Ejemplo de referencia 2: Emulsión realizada con una mezcla de goma de acacia/Hi-cap 100/maltodextrina**

En un vaso de precipitados, se disolvieron 150 g de goma de acacia en 250 g de agua y se agitaron con IKA-Eurostar a temperatura ambiente durante una hora. Después de la disolución total, se añadieron 31,24 g de Hi-Cap 100 y 31,24 g de maltodextrina y la mezcla se agitó adicionalmente hasta disolución completa. Para acelerar el proceso de disolución, el vaso de precipitados se calentó a 35 °C. A continuación, se transfirieron 330 g de esta matriz a un reactor y se agitaron con un disco de disolución (1000 rpm, fluido) a 50 °C durante 30 min. Paralelamente, la fase orgánica que contenía 8,9 g de  $\beta$ -caroteno, 9,7 g de aceite de maíz, 2,7 g de  $\alpha$ -tocoferol disueltos en 148 g de cloroformo se calentó a 69 °C durante 30 minutos con agitación. El proceso de emulsificación se dividió en dos partes: en primer lugar, realización de una premezcla mediante la adición de 29.6 g de  $\text{CHCl}_3$  a la matriz acuosa (velocidad de mezclado 5400 rpm), y después, adición de la fase orgánica a la misma velocidad de mezclado. El producto resultante se emulsionó durante 10 minutos (5000 rpm). Finalmente, el disolvente se evaporó al vacío (Rotavapor Buchi, Typ R-205) durante 1 hora a 45 °C.

#### **Ejemplo de referencia 3: Emulsión realizada con una mezcla de goma de acacia tratada térmicamente/Hi-cap 100/maltodextrina**

Se utilizó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 2. La única diferencia consiste en el tipo de goma. En lugar de goma de acacia normal, se utilizaron gomas modificadas mediante tratamiento térmico. Las gomas modificadas no presentaron ningún problema de disolución independientemente del tiempo de calentamiento. En el caso de la goma de acacia calentada durante más de 13 horas, se observó un aumento de la viscosidad y un oscurecimiento de la matriz resultante.

#### **Ejemplo de referencia 4: Emulsión realizada con goma de acacia tratada térmicamente pura**

En un reactor ESCO, se disolvieron 220 g de agua en 110 g de goma de acacia y se agitó a temperatura ambiente durante una hora. Para acelerar el proceso de disolución, el reactor se calentó a 35 °C. Después, la matriz se calentó a 50 °C durante 30 min. Paralelamente, la fase orgánica que contenía 8,9 g de  $\beta$ -caroteno, 9,7 g de aceite de maíz, 2,7 g de  $\alpha$ -tocoferol disueltos en 148 g de cloroformo se calentó a 69 °C durante 30 minutos con agitación. El proceso de emulsificación se dividió en dos partes como anteriormente: en primer lugar, realización de una premezcla mediante la adición de 29.6 g de  $\text{CHCl}_3$  a la matriz acuosa (velocidad de mezclado de 25000 rpm), y después, adición de la fase orgánica a la misma velocidad de mezclado. El producto resultante se emulsionó durante 30 minutos (2500 rpm). Finalmente, el disolvente se evaporó al vacío (Rotavapor Buchi, Typ R-205) durante 1 hora a 45 °C.

**Ejemplo de referencia 5: Ultrafiltración de la goma de acacia (*A. Senegal* o *A. seyal*)**

Una solución acuosa que contenía el 10% en peso de GA se sometió a ultrafiltración (flujo cruzado) a través de una membrana de fibras huecas (GE Healthcare) con un corte de peso molecular (MWCO) de 750 kDa. La solución se filtró a 30 °C con una presión trans-membrana (TMP) de 1 bar. El proceso se detuvo a un factor de concentración (CF) igual a dos. A continuación, la solución de retenido se secó por pulverización (Niro-Mobile Minor™ "2000" – T<sub>entrada</sub>: 180 °C T<sub>salida</sub>: 80 °C). El producto recogido se almacenó y se utilizó sin modificaciones adicionales.

**Ejemplo de referencia 6: Efecto de la mezcla de goma de acacia/Hi-cap 100/maltodextrina**

Como ya se ha mencionado, el parámetro seleccionado para evaluar la calidad de la emulsión es la intensidad de color, E1/1. Las composiciones de carotenoides se clasifican de la forma siguiente:

0 < E1/1 < 500: emulsión deficiente

500 < E1/1 < 1000: emulsión aceptable

E1/1 > 1000: emulsión buena

Se desea proporcionar al menos emulsiones aceptables, preferentemente emulsiones buenas, con un valor de la intensidad de color de al menos 1000.

Si se utiliza en una mezcla con Hi-cap 100 y maltodextrina (MD), las propiedades de emulsificación de la goma aumentaron significativamente y su tiempo de emulsificación (ET) disminuyó (véase la figura 1).

Las emulsiones realizadas con solo 2 de los 3 componentes mencionados anteriormente no son tan buenas (véase la figura 1). Finalmente, la relación entre cada constituyente influye en la intensidad de color (véase la columna 5): una disminución de las cantidades de Hi-cap 100 y MD se convierten en un aumento adicional del valor de E1/1.

**Ejemplo 7: Efecto del tratamiento térmico**

La modificación de la goma de acacia se realizó según el proceso descrito en el documento WO 2004/089991. El documento WO 2004/089991 describe un aumento significativo de las propiedades de emulsificación de la goma de acacia después de un tratamiento térmico a 110 °C, no inferior a 10 horas, pero se informó que las condiciones preferidas se encontraban entre 48 y 72 horas. La teoría divulgada en el documento WO 2004/089991 se basa en una ampliación del tamaño molecular (no inferior a 0,9 millones) por reacción de Maillard para obtener mejores propiedades de emulsificación. Para verificar la aplicabilidad de esta teoría a nuestros sistemas específicos, tratamos térmicamente GA en estado sólido durante periodos diferentes a 110 °C y la utilizamos como emulsionante. Los resultados se presentan en la figura 2.

Un tiempo de calentamiento corto (inferior a 17 horas) induce un ligero aumento de las propiedades de emulsificación de la GA pero uno más prolongado (superior a 24 horas), tal como se reivindica en la patente, induce lo contrario. Un ensayo realizado con GA calentada a temperatura más elevada (125 °C) durante un periodo de tiempo más prolongado (38 horas) confirma su bajo rendimiento con respecto a la referencia (véase la columna 5).

**Ejemplo 8: Efecto del tratamiento térmico y la ultrafiltración**

Para recoger las moléculas más grandes sospechosas de mejorar las propiedades de emulsificación (tal como se divulga en el documento WO 2004/089991), se sometieron a ultrafiltración soluciones acuosas de GA calentada. Esta fracción se analizó después en el mismo sistema modelo basado en el 4% de β-caroteno como en los ejemplos anteriores (véase la figura 3).

Las moléculas más grandes formadas durante el tratamiento térmico, y separadas por filtración, redujeron drásticamente las propiedades de emulsificación de la goma.

Además, los valores E1/1 de GA calentada permanecen más altos que la no modificada. Por lo tanto, un tratamiento térmico limitado que implique una mejora del peso molecular y un posible cambio de conformación de la proteína de la GA podría ser uno de los factores clave para obtener mayores rendimientos de emulsificación.

**Ejemplo 9: Efectos del tratamiento térmico de goma de acacia combinada con la mezcla de Hi-cap 100 y maltodextrina**

En este ejemplo, emulsiones con matriz que contiene goma de acacia tratada térmicamente (peso molecular más alto) en una mezcla con Hi-cap 100 (peso molecular más reducido) y MD. Se observó un aumento significativo del valor E1/1 cuando la emulsión se realizó con GA calentada al menos 13 horas a 110 °C (véase la figura 4). Según nuestra clasificación, las emulsiones realizadas con goma de acacia calentada 17, 24 y 38 horas alcanzaron el

criterio para ser clasificadas como buenos productos cuando se combinan con la mezcla de Hi-cap 100 y maltodextrina.

De estos resultados se extraen 3 observaciones principales:

1) Un tiempo de calentamiento demasiado corto (1 hora-110 °C) no induce ningún cambio en las propiedades de la goma de acacia.

2) Uno demasiado largo (72 horas) altera ligeramente la mejora añadida a la goma mediante el proceso de calentamiento.

3) Calentar la goma de acacia durante más de 17 horas (pero menos de 72 horas) no mejora adicionalmente sus propiedades de emulsificación.

La figura 5 presenta el valor E1/1 de las emulsiones realizadas con las moléculas más grandes obtenidas después de la ultrafiltración (MWCO 750 kDa) de GA calentada durante 13, 17, 38 horas en una mezcla con Hi-cap 100 y maltodextrina. Estas GA modificadas tuvieron un rendimiento tan bueno como las no filtradas, y mejor que las GA no modificadas. Parece que el almidón alimentario modificado y la MD, además de interactuar con la goma para obtener mejores propiedades de emulsificación, son capaces de llenar el vacío de moléculas más pequeñas creadas por la ultrafiltración.

Estos resultados indicaron que el aumento de las propiedades de emulsificación de la goma de acacia pasa en primer lugar por una reticulación interna en condiciones específicas (110 °C durante preferentemente más de 15 horas y menos de 24 horas, preferentemente aproximadamente 17 horas).

#### **Ejemplo de referencia 10: Influencia de las condiciones de calentamiento**

La goma de acacia se trató después térmicamente en estado sólido o en solución acuosa en condiciones más suaves a una temperatura más baja (55, 65, 75, 85 °C) durante 17, 42 y 65 horas. Los resultados se presentan en las figuras 7 y 8.

Realizado en estado líquido y condiciones más suaves, el tratamiento parece ser suficiente para obtener una modificación interna de la estructura de la GA (figura 6) porque los valores E1/1 son superiores a 500, pero no tan buenos como las modificaciones realizadas en condiciones más duras.

- A temperaturas inferiores a 65 °C, no observamos diferencias significativas entre las muestras calentadas 17 o 42 horas;

- La GA tratada a 75 °C tuvo el valor más alto de E1/1, pero más bajo que la GA modificada en estado sólido a 110 °C durante 17 horas;

- 85 °C parece producirse un sobrecalentamiento para el estado líquido (disminución del valor E1/1).

A partir de estas observaciones, se deduce que el tratamiento térmico en estado líquido es posible, pero en comparación con las gomas en estado sólido (110 °C) se realizó de forma diferente y no tan satisfactoriamente.

Los resultados obtenidos con GA calentada en condiciones más suaves en estado sólido (figura 7) indicaron un ligero aumento del valor E1/1 a medida que se produce un aumento del tiempo para una temperatura seleccionada. No obstante, estos aumentos no fueron lo suficientemente altos como para alcanzar el valor de la GA tratada térmicamente a 110 °C durante aproximadamente 17 horas.

Cualquier cambio inducido por el tratamiento térmico de la goma de acacia (en estado líquido o sólido en condiciones más suaves) es visible en las propiedades de emulsificación de la goma (aumento del valor E1/1) (figura 8). A pesar de estas observaciones, la GA generada confirió las mejores propiedades a las composiciones de carotenoides cuando se calentó a 110 °C durante preferentemente más de 15 y menos de 24 horas, de forma más preferida durante aproximadamente 17 horas. Por lo tanto, existe una fuerte relación entre el tiempo y la temperatura para la modificación de la GA.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición que comprende goma de acacia y al menos un carotenoide, en la que la goma de acacia se ha sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de entre 100 °C y 115 °C durante 13 a 38 horas, caracterizada por que la composición comprende menos de 40% en peso de aceite, con respecto a la composición total en materia seca, y por que la composición comprende además al menos un almidón modificado y un polisacárido como adyuvante/excipiente, en la que el almidón modificado es un almidón alimentario modificado con OSA y en la que el polisacárido es maltodextrina.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la composición comprende entre el 0,1 y el 50% en peso de carotenoides, con respecto a la composición total en materia seca.
3. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que un carotenoide es  $\beta$ -caroteno.
- 15 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el tratamiento térmico de la goma de acacia se realiza durante más de 15 y menos de 24 horas.
- 20 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la goma de acacia es de *Acacia senegal*.
- 25 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que la composición posee un valor de intensidad de color (E1/1) de al menos 500, en la que la intensidad de color E1/1 es la absorbancia de una solución al 1% y un espesor de 1 cm y se calcula de la forma siguiente:  $E1/1 = (A_{\text{máx}} - A_{650}) \cdot \text{factor de dilución} / (\text{peso de la muestra} \cdot \text{contenido de la forma de producto en \%})$ .
- 30 7. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la cantidad de goma de acacia con respecto a la suma de las cantidades de goma de acacia, almidón modificado y maltodextrina es de al menos el 70% en peso.
- 35 8. Proceso para la fabricación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, que comprende las etapas siguientes:
- I) disolver goma de acacia, que se ha modificado mediante un tratamiento térmico a una temperatura entre 100 °C y 115 °C durante 13 a 38 horas, en agua,
  - II) añadir al menos un almidón alimentario modificado con OSA a la solución de la etapa I),
  - III) añadir un disolvente orgánico y la fase orgánica, que comprende al menos un carotenoide y menos del 40% en peso de aceite (con respecto a la composición total en materia seca) y maltodextrina, a la solución de la etapa II)
  - 40 IV) emulsionar la mezcla de la etapa III)
  - V) evaporar el disolvente orgánico al vacío
  - 45 V) secar la emulsión mediante secado por pulverización o en polvo.
- 10.
- 50 11. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para el enriquecimiento, la fortificación y/o la coloración de alimentos, bebidas y piensos animales.
12. Proceso para la fabricación de una bebida mediante el mezclado de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 con otros ingredientes habituales de bebidas.
13. Bebida que puede obtenerse mediante el proceso según la reivindicación 11.

Figura 1.

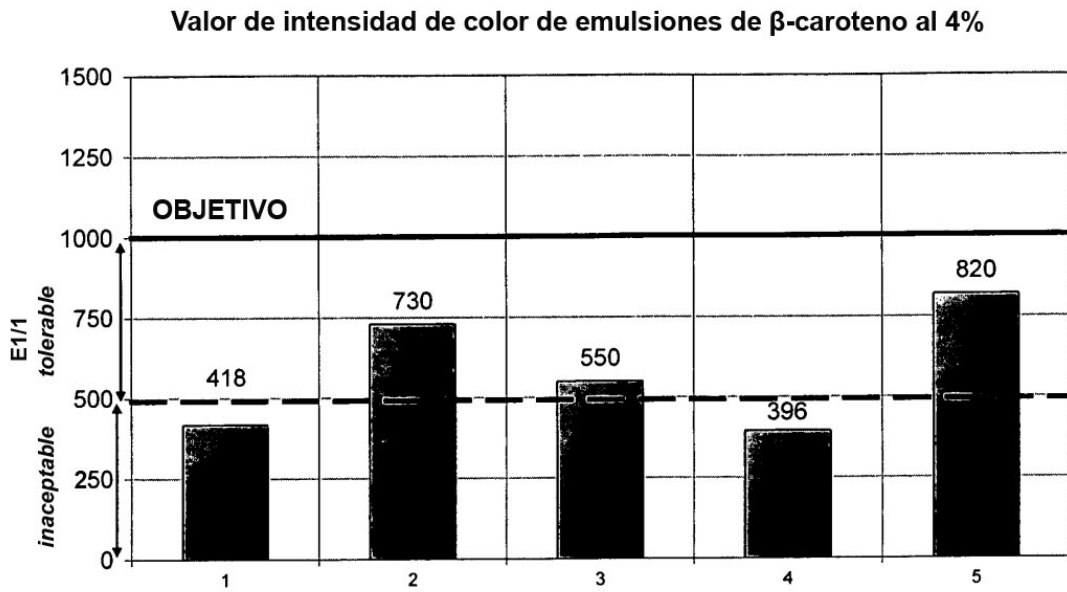


Figura 2.

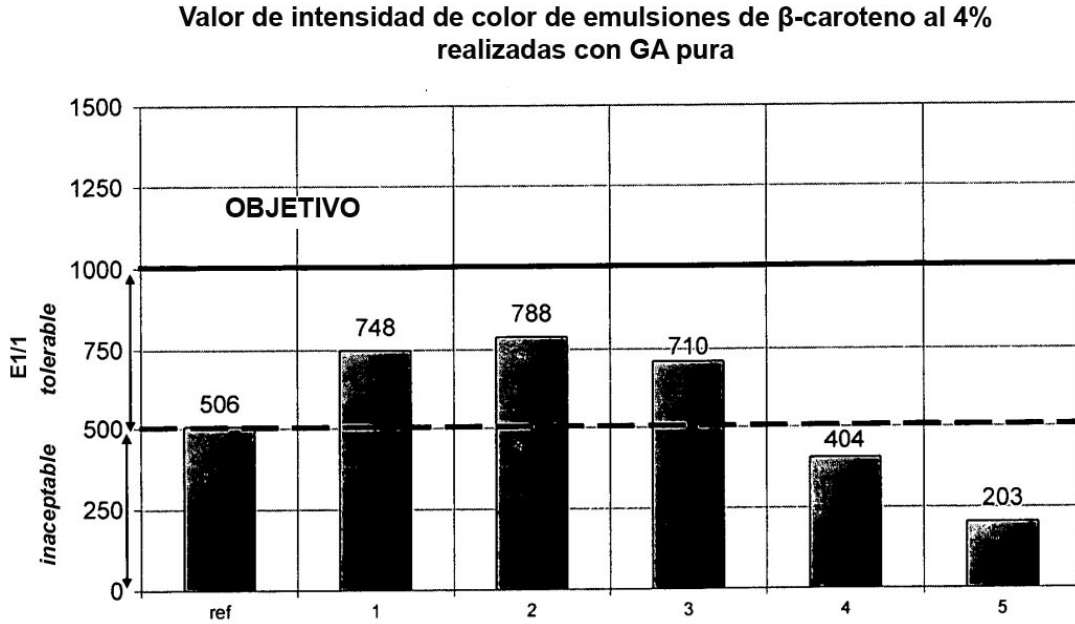


Figura 3.

Valor de intensidad de color de emulsiones de  $\beta$ -caroteno al 4%

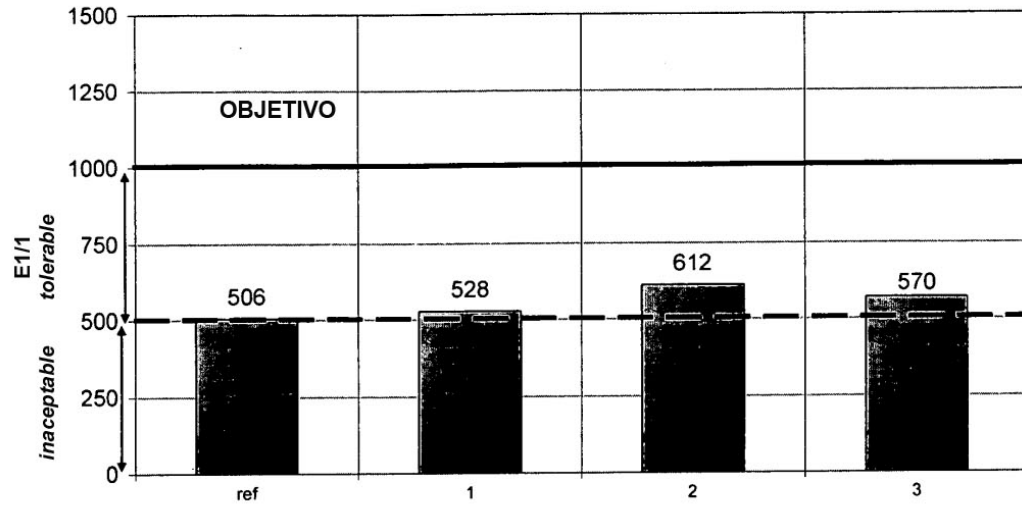


Figura 4.

Valor de intensidad de color de emulsiones de  $\beta$ -caroteno al 4%

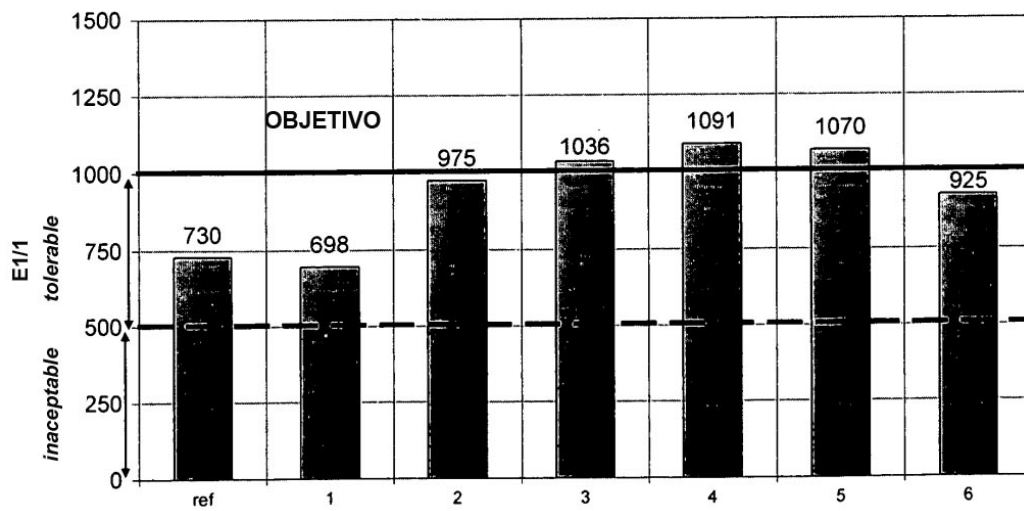


Figura 5.

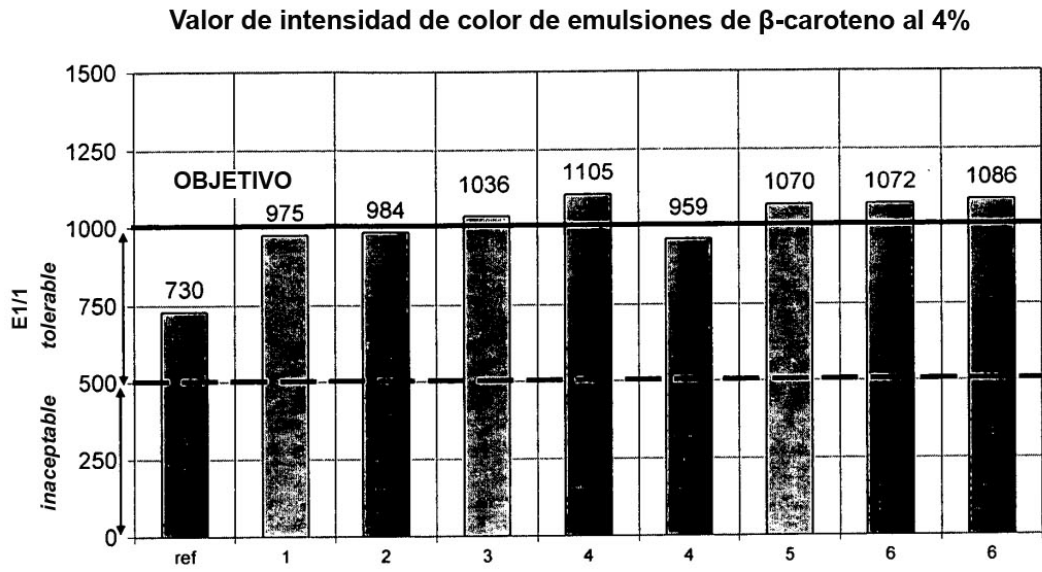


Figura 6.

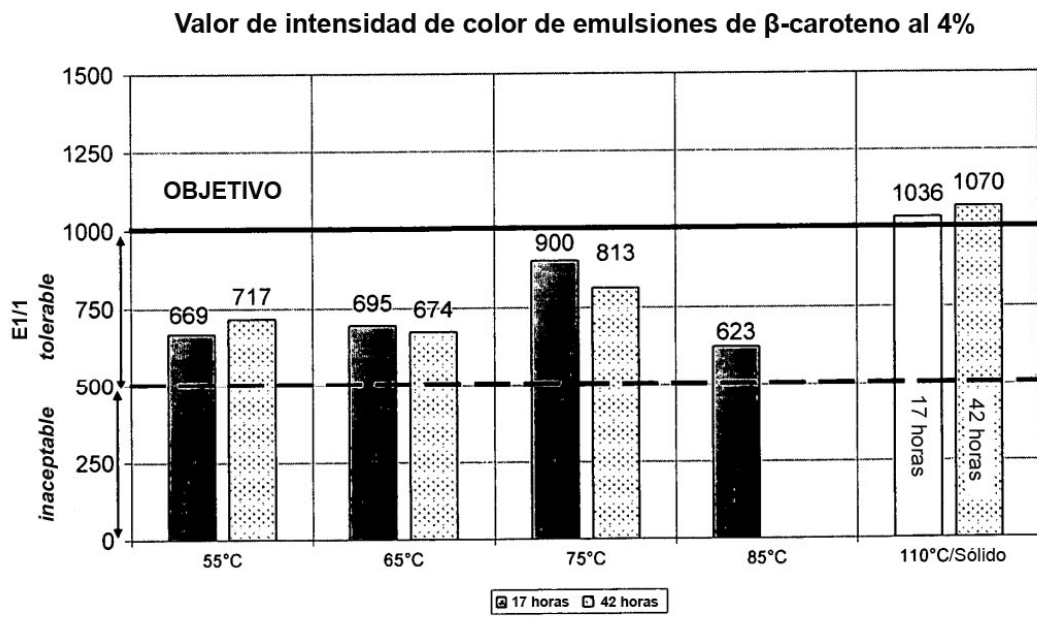




Figura 7.

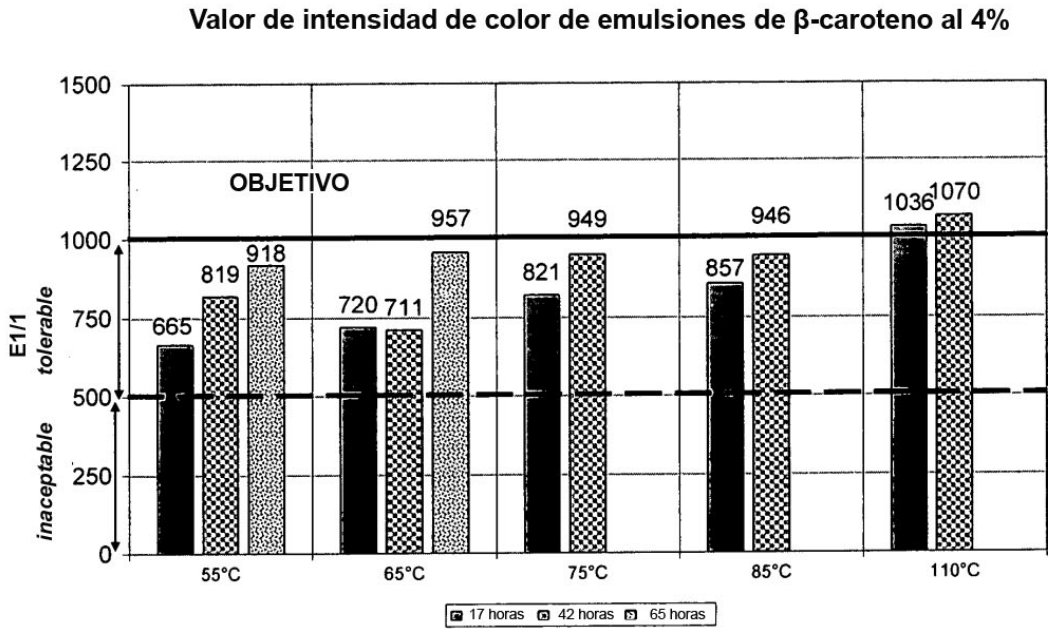


Figura 8.

