

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 781**

51 Int. Cl.:

A23L 29/231	(2006.01)
A23L 5/44	(2006.01)
A23L 2/02	(2006.01)
A61K 9/16	(2006.01)
A23P 10/30	(2006.01)
A61K 47/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2004 PCT/EP2004/000590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.08.2004 WO04066750**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2004 E 04705000 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 1587375**

54 Título: **Nuevas composiciones que comprenden carotenoides**

30 Prioridad:

31.01.2003 DE 10304100

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

28.10.2019

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**CARLE, REINHOLD;
SCHIEBER, ANDREAS y
MUTTER, SUSANNE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 781 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

Nuevas composiciones que comprenden carotenoides

La presente invención se refiere a nuevas composiciones que comprenden carotenoides, en particular en forma encapsulada, a artículos alimentarios que comprenden tal composición, y a un procedimiento para su preparación.

5 Se ha dado a conocer que los carotenoides tienen efectos beneficiosos sobre la salud. Por ejemplo, se piensa que los carotenoides tales como β -caroteno tienen un efecto contra los carcinomas de colon. Se cree que, a fin de tener un efecto beneficioso máximo, los carotenoides deberían estar en tal forma (física) que pasasen el estómago y el intestino delgado sin degradarse o absorberse, ya que se cree que es deseable para el efecto sobre el colon que los carotenoides estén disponibles en el colon.

10 El documento DE 19962427 describe componentes bioactivos encapsulados. Los componentes bioactivos que se mencionan son microorganismos con actividad probiótica. Los agentes de recubrimiento consisten en material fibroso no digestible. Los ejemplos dados son: polisacáridos insolubles tales como pectina, lignina, gomas vegetales, pero también polisacáridos solubles tales como hidratos de carbono complejos (por ejemplo fructo- o galactooligosacáridos, beta-glucanos, etcétera). El Ejemplo 6 menciona el uso de una combinación de pectina e inulina para encapsular *Lactobacillus acidophilus*.

15 El documento US 5.356.636 describe la preparación de productos vitamínicos o de carotenoides en forma de polvo preparando una dispersión acuosa de las vitaminas y carotenoides implicados, y formando películas de coloides y azúcares reductores, convirtiendo esta dispersión en forma de polvo, y tratando térmicamente el polvo. La gelatina se usa en combinación con compuestos amínicos orgánicos. El contenido de carotenoides es generalmente 5-50%.

20 El documento US 4.389.419 describe un procedimiento para encapsular aceites y sustancias solubles en aceites (por ejemplo, vitamina A) en microcápsulas. Las microcápsulas son una matriz de alginato que retiene la forma, llena de un polisacárido precipitado y que encierra gotitas de aceite.

25 El documento EP 326026 describe un método para reducir la oxidación de vitaminas al combinar las vitaminas con triglicéridos, agentes complejantes y agentes de recubrimiento, y opcionalmente antioxidantes. Los agentes de recubrimiento descritos son proteínas, azúcares, polisacáridos tales como goma arábica o almidón.

El documento EP 986963 describe un método para la producción de un licopeno estable a la luz y a la oxidación en forma de un polvo seco. Dicha estabilidad se logra al tener al menos 20% del licopeno en una forma cristalina.

El documento US 5.780.056 describe microcápsulas que comprenden un carotenoide y un aceite comestible. El material de recubrimiento se basa en gelatina. Las microcápsulas evitan la oxidación del carotenoide.

30 El documento WO 91/06292 describe un método para la producción de micropartículas dispersables en agua que contienen, por ejemplo, carotenoides. Las micropartículas se preparan mediante un procedimiento específico que implica moler en agua con un hidrocoloide. Se da a conocer que el hidrocoloide es gelatina, goma arábica, proteína, o almidón.

35 El documento DE 19637517 da a conocer un método para preparar una preparación de carotenoide dispersable en agua fría en forma de partículas. Esto se logra obteniendo una dispersión de caroteno, opcionalmente aceite y/o emulsionante, en un disolvente orgánico, dispersión la cual se mezcla con una disolución acuosa de un coloide tal como gelatina, almidón, dextrina, proteína vegetal, pectina, goma arábica, caseína. El documento WO 00/70967 describe una composición comestible que comprende pectina y caroteno como colorante.

40 El documento US 4519961 describe un procedimiento que comprende añadir un carotenoide a una suspensión acuosa de polisacáridos (pectina como opción conocida), emulsionar, pulverizar la emulsión a una disolución acuosa que contiene sílice e iones metálicos, y secar en un lecho fluidizado.

45 Aunque los métodos según se dan a conocer pueden ser adecuados para algunos fines, fue deseable tener una preparación alternativa y mejorada que comprendiese carotenoides, preparación la cual debería ser tal que los carotenoides se liberasen en el colon, y no solo, o no en un grado limitado, en el tubo digestivo anterior al colon. Aunque β -caroteno puede ser el ingrediente activo preferido, la invención también es aplicable a otros carotenoides.

50 La invención se define mediante las reivindicaciones. Según la presente invención, se ha encontrado que los objetivos anteriores se pueden lograr mediante una composición comestible que comprende al menos 25% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, lo más preferible alrededor de 75% en peso de una pectina, en la que la pectina tiene un grado de esterificación (DE) por debajo de 50%, particularmente una pectina que se gelatiniza mediante formación de gel ionotrópico, y al menos 0,2% en peso de un carotenoide, estando dichos porcentajes basado en el peso seco de la composición total.

De este modo, en un aspecto, la presente invención se refiere a una composición comestible que comprende al menos 25% en peso (basado en el peso seco de la composición total) de una pectina, en la que la pectina tiene un

grado de esterificación (DE) por debajo de 50%, particularmente una pectina que se gelatiniza mediante formación de gel ionotrópico, y al menos 0,2% en peso (basado en el peso seco de la composición total) de un carotenoide, en la que el carotenoide está encapsulado por la pectina.

5 La pectina que se gelatiniza por formación de gel ionotrópico es una pectina que tiene un grado de esterificación por debajo de 50%, que también se denomina como pectina poco metoxilada. Las pectinas preferidas para uso en la presente invención son aquellas que tienen un grado de esterificación entre 30 y 45%, y comprenden 70 a 90% de unidades de ácido galacturónico. La pectina poco metoxilada puede ser una pectina de manzana o una pectina de cítrico, mientras que las pectinas de remolacha son inadecuadas para la formación de gel ionotrópico.

10 Tales composiciones pueden estar adecuadamente en forma de una materia en partículas, preferiblemente una materia en partículas seca.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición que comprende un carotenoide o mezcla de carotenoides, procedimiento el cual incluye las siguientes etapas:

15 a) preparar una suspensión acuosa que comprende una pectina, en la que la pectina tiene un grado de esterificación (DE) por debajo de 50%, particularmente una pectina que se gelatiniza por formación de gel ionotrópico,

b) añadir una composición que comprende al menos 0,5% en peso (basado en el peso seco de la composición final) de un carotenoide o mezcla de carotenoides, y opcionalmente un aceite, a la suspensión según se prepara en la etapa a),

c) emulsionar la mezcla,

20 d) pulverizar la emulsión según se prepara en la etapa c) en un baño de una disolución acuosa de una sal de calcio,

e) separar del baño las micropartículas formadas, y, opcionalmente, lavar las micropartículas, y

f) opcionalmente secar las micropartículas obtenidas en la etapa e).

25 La preparación de la suspensión de pectina acuosa se lleva a cabo adecuadamente calentando, por ejemplo hasta una temperatura de alrededor de 90°C. A la suspensión de pectina, se añade entonces el ingrediente activo (el carotenoide) a una temperatura de alrededor de 50-70°C, particularmente a alrededor de 50-65°C (etapa b). El emulsionamiento (etapa c) se lleva a cabo adecuadamente en el mismo intervalo de temperatura, aunque también son posibles temperaturas menores o mayores, por ejemplo temperaturas en el intervalo de 30-90°C.

30 La formación de gel ionotrópico de pectina poco metoxilada se puede inducir mediante cationes de dos o más valencias, tales como Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ y Al⁺⁺⁺, especialmente Ca⁺⁺. De este modo, en la etapa d) se puede usar cada sal de tales cationes suficientemente soluble en agua, por ejemplo lactato de Ca, dihidrato de cloruro, citrato o trifosfato. De forma adecuada, la concentración de la disolución de la sal cálcica es alrededor de 0,1 a alrededor de 0,6 molar. Las micropartículas así obtenidas se pueden separar y, si se desea, se pueden secar por medios convencionales, por ejemplo mediante centrifugación (etapa e) o liofilización (etapa f).

35 El procedimiento de la invención se ilustra además en la Figura 1, así como en los Ejemplos. Todavía otro aspecto, la presente invención se refiere a un alimento que contiene una composición que comprende una pectina, en la que la pectina tiene un grado de esterificación (DE) por debajo de 50%, y un carotenoide o mezcla de carotenoides, como se define anteriormente.

40 Se ha encontrado sorprendentemente que la composición como se expone anteriormente es muy adecuada para suministrar el carotenoide donde son deseados para el fin. Los carotenoides, cuando se encapsulan en pectina, pueden pasar el estómago y el intestino delgado en una forma mayoritariamente intacta (es decir, más del 50% de las partículas permanecen intactas), y pueden alcanzar el intestino grueso (el colon) sin absorción sustancial en etapas previas del tubo intestinal. Sin desear estar atados por la teoría, se cree que esto es debido a las propiedades de la pectina, que es difícil de digerir o de romper por las propias enzimas del cuerpo humano. Sin embargo, se piensa que, una vez está en el colon, los microorganismos que están presentes en el colon producirán enzimas que rompen el material péctico. Tales enzimas pueden ser, por ejemplo, pectina liasas y pectato liasas y poligalacturonasas. Se cree que la pectina es bastante única en este aspecto, y como ventaja adicional, dichas partículas de pectina son relativamente fáciles de preparar, y la pectina es considerada un ingrediente funcional bien aceptado, especialmente en preparaciones alimentarias derivadas de plantas.

50 Las composiciones según la invención son tales que un carotenoide es encapsulado por la pectina. Tales carotenoides encapsulados se pueden usar como parte de una composición alimentaria o dietética, preferiblemente en una composición acuosa. Los ejemplos de tales composiciones alimentarias líquidas o viscosas son zumos de frutas o de vegetales y salsas/purés, bebidas (dietéticas) de frutas o vegetales, y bebidas (deportivas). Tales composiciones alimentarias se pueden preparar añadiendo una cantidad apropiada de una composición de pectina

al alimento. De forma adecuada, se añade hasta 1 g de una composición de pectina según la invención a 1 litro de una bebida, para proporcionar alrededor de 20 mg/l de una provitamina A y lograr un color apropiadamente intenso de la bebida.

5 Preferiblemente la composición según la invención comprende al menos 1% (en peso, basado en el peso seco de la composición total) de un carotenoide. En principio, en las composiciones según la invención se pueden usar todos los carotenoides. Los carotenoides preferidos son α -caroteno, β -caroteno, licopeno, astaxantina, cantaxantina, luteína, zeaxantina, o mezclas de los mismos. En un aspecto preferido de la invención, el ingrediente activo es un carotenoide, especialmente β -caroteno, incluyendo sus mezclas (naturales) con otros carotenos.

10 Las composiciones según la invención pueden comprender otros ingredientes tales como aceites (vegetales o esenciales) en los que el carotenoide se puede dispersar o disolver parcial o totalmente. En tales composiciones, el carotenoide se puede dispersar en aceite en una relación (en peso) de carotenoide:aceite entre 1:500 y 1:2.

15 Otros ingredientes adicionales pueden ser compuestos que también exhiban efectos beneficiosos en el colon y que puedan evitar la irritación del estómago y del intestino delgado y que deberían pasar al estómago y al intestino delgado sin romperse o sin digestión, respectivamente, o pueden ser componentes que ayuden a estabilizar la composición, por ejemplo antioxidantes, o componentes que se encuentran junto con los carotenoides. Un antioxidante preferido es α -tocoferol, por ejemplo en una cantidad de 0,01-5% en peso.

20 En comparación con las composiciones a base de gelatina, el uso de pectina como material encapsulante según la invención proporciona un beneficio adicional cuando se aplica como un aditivo en zumos de frutas/vegetales o bebidas de frutas/vegetales con contenidos elevados de fruta. Las frutas contienen un intervalo de polifenoles, que en presencia de proteína (por ejemplo gelatina) pueden interaccionar para formar un depósito turbio, dando como resultado productos nada atractivos. El uso de composiciones de caroteno a base de pectina evita las reacciones de proteína-polifenoles, y por lo tanto puede ser adecuado para proporcionar zumos y bebidas atractivos.

La invención se ilustra además mediante los Ejemplos que siguen.

Ejemplo 1: Preparación de microcápsulas que contienen β -caroteno.

25 Para la preparación de microcápsulas que contienen β -caroteno seco, se siguió un procedimiento como se muestra en la Figura 1.

30 Se prepararon 2 kg de una suspensión acuosa de 3% (en peso) de pectina poco metoxilada ("Pektin Classic AU-L 062/00", como se obtiene de Herbstreith & Fox, D-75305 Neuenbürg, Alemania) a 80°C usando un Ultraturrax a 20.0000 rpm. A esta suspensión, se añadieron 15 ml de una dispersión al 30% de β -caroteno en aceite vegetal a una temperatura de 55°C con agitación, y la mezcla se emulsionó en un Turrax en línea a 15.000 rpm. La emulsión así obtenida se pulverizó entonces en una disolución de cloruro de calcio 0,1 M. Las partículas de microgel formadas se separaron usando una centrifugadora. Tras el lavado, las partículas se liofilizaron para producir un polvo de color rojo que contiene aprox. 2% en peso de β -caroteno. Tamaño de partículas: el 60% en peso tuvo un tamaño entre 1 y 50 micrómetros.

35 La liberación sostenida del ingrediente activo se evaluó incubando las micropartículas con jugo gástrico artificial y con enzimas pectolíticas a 35°C, y se cuantificó mediante HPLC como se describe por MARX et al. (2000): Food Chemistry 70, p. 403-408.

Ejemplo 2: Zumo de naranja reforzado con β -caroteno.

40 Usando las partículas secas según se preparan siguiendo el ejemplo 1, se puede preparar un zumo de naranja reforzado que contiene 0,2-0,5 mg de β -caroteno/100 ml, para intensificar el color de naranja natural del zumo.

Los tamaños de partículas están preferiblemente por debajo de 5 micrómetros.

Ejemplo 3: Zumo de frutas reforzado con β -caroteno.

Una bebida de zumo de manzana (contenido de zumo 25%) con hasta 1 mg de caroteno/100 ml de bebida se puede preparar usando las partículas secas según se preparan siguiendo el ejemplo 1.

45 Esto se puede lograr mezclando las partículas secas según la invención (tamaño de partículas preferiblemente menor que 5 micrómetros) con agua, jarabe de azúcar, concentrado de zumo de manzana, zumo de limón, ácido ascórbico, y aromas. Esta mezcla se puede homogeneizar, pasteurizar, desgasificar, introducir en botellas, y enfriar. Cuando se mantiene en la oscuridad a temperatura ambiente, no se formará ningún depósito indeseado sustancial dentro de los 12 meses.

50 En este caso, las partículas se usan para producir un beneficio tanto de coloración como nutricional.

Tras la ingestión de esta bebida, la pared de pectina de las partículas se romperá por la microflora del colon, y se

liberará el contenido de caroteno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una composición que comprende un ingrediente de carotenoide, procedimiento el cual incluye las siguientes etapas:
- 5 a) preparar una suspensión acuosa que comprende una pectina, en la que la pectina tiene un grado de esterificación (DE) por debajo de 50%;
- b) añadir una composición que comprende al menos 0,5% en peso (basado en el peso seco de la composición final) de un carotenoide o mezcla de carotenoides, y opcionalmente un aceite, a la suspensión según se prepara en la etapa a),
- c) emulsionar la mezcla,
- 10 d) pulverizar la emulsión según se prepara en la etapa c) en un baño de una disolución acuosa de una sal de un catión de dos o más valencias,
- e) separar del baño las micropartículas formadas, y, opcionalmente, lavar las micropartículas, y
- f) opcionalmente secar las micropartículas obtenidas en la etapa e).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la pectina usada en la etapa a) es pectina de manzana o pectina de cítrico, o una mezcla de las mismas.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, en el que la sal del catión de dos o más valencias usada en la etapa d) se selecciona del grupo que consiste en sales de calcio, de magnesio y de aluminio.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la sal del catión de dos o más valencias usadas en la etapa d) es una sal de calcio.
- 20 5. Composición comestible que comprende al menos 25% en peso (basado en el peso seco de la composición total) de una pectina, en la que la pectina tiene un grado de esterificación (DE) por debajo de 50%, y al menos 0,2% en peso (basado en el peso seco de la composición total) de un carotenoide, con lo que el carotenoide está encapsulado por la pectina.
- 25 6. Composición según la reivindicación 5, que comprende al menos 50% en peso (basado en el peso seco de la composición total) de pectina.
7. Composición según la reivindicación 5 y/o 6, en la que la pectina tiene un grado de esterificación (DE) entre 30 y 45%, y comprende entre 60 y 75% de unidades de ácido galacturónico.
8. Composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 7, en la que la pectina es pectina de manzana o pectina de cítrico, o una mezcla de las mismas.
- 30 9. Composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 8, en forma de un polvo seco.
10. Composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 9, que comprende al menos 1% en peso (basado en el peso seco de la composición total) de un carotenoide.
11. Composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 10, en la que el carotenoide se selecciona del grupo que consiste en licopeno, α -caroteno, β -caroteno, astaxantina, cantaxantina, zeaxantina, luteína, y mezclas de los mismos, respectivamente.
- 35 12. Composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 11, que comprende además 0,01-5% en peso (basado en el peso seco de la composición total) de un antioxidante.
13. Composición según la reivindicación 12, en la que el antioxidante es α -tocoferol.
- 40 14. Composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 13, en la que el carotenoide se dispersa en un aceite en una relación (en peso) de carotenoide:aceite entre 1:500 y 1:2.
15. Composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 14, en la que el carotenoide se disuelve total o parcialmente en aceite en una relación (en peso) de carotenoide:aceite entre 1:1000 y 1:5.
16. Alimento que comprende una composición según una o más de las reivindicaciones 5 a 15.
- 45 17. Alimento según la reivindicación 16, que es un zumo de frutas o zumo vegetal, salsa/puré, bebida (dietética) de frutas o de vegetales, o bebida (deportiva).

Figura 1

