



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 281 492**

(51) Int. Cl.:

**A23L 1/056** (2006.01)

**A23L 1/48** (2006.01)

**A23L 1/317** (2006.01)

**A23K 1/00** (2006.01)

**A23K 1/18** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02028758 .7**

(86) Fecha de presentación : **26.02.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1295532**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2003**

(54) Título: **Productos de emulsión gelificados que contienen quitosano.**

(30) Prioridad: **28.02.1997 EP 97200597**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.10.2007**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.10.2007**

(73) Titular/es: **Société des produits NESTLÉ S.A.**  
**P.O. Box 353**  
**1800 Vevey, CH**

(72) Inventor/es: **Poppel, Gerhard;**  
**Ekstedt, Susanne;**  
**Walkenstroem Sundberg, Pernilla y**  
**Hermansson, Anne-Marie**

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Productos de emulsión gelificados que contienen quitosano.

5 Esta invención está relacionada con un producto alimenticio esterilizado para mascotas que contiene pedazos de un producto en emulsión gelificado en un líquido; por ejemplo, los análogos de la carne o el pescado. La invención también está relacionada con un procedimiento para preparar el producto en emulsión gelificado.

10 Los productos en emulsión gelificados se utilizan habitualmente como comestibles. Se trata especialmente del caso de la industria del alimento para mascotas donde estos productos se utilizan como análogos de la carne o el pescado. Sin embargo, también se utilizan en otros campos tales como el de la fabricación de salchichas. En la industria de los alimentos para mascotas, estos productos habitualmente se proporcionan en latas y en una de estas dos presentaciones: productos en forma de barra y productos en forma de trozos o pedazos.

15 JP 03 058771, JP 03 019649, JP 63 287447 y J. Food Science, 47, 593-595 (1982) revelan que las emulsiones gelificadas que contienen quitosano han mejorado la estabilidad.

20 La patente estadounidense US 5037664 hace referencia a un proceso para producir novedosos artículos alimenticios similares al gel. El documento muestra un proceso para producir un artículo alimenticio similar al gel mediante el entrelazado de los aminoácidos primarios en ingredientes alimenticios tales como el quitosano y las proteínas con un componente iridoide, cuyo entrelazado podría combinarse con otros métodos de gelificación.

25 La patente WO96/00056 está relacionada con un método para preparar emulsiones y microcápsulas que contengan aceite natural y los usos de dicho método. El documento muestra preparados de liberación prolongada biodegradables que repelen a los piojos. Los preparados pueden estar en forma de emulsiones acuosas o microcápsulas de quitosano.

30 Los productos en forma de barra normalmente se preparan desmenuzando la sustancia de carne o pescado y mezclando esta sustancia con otras fuentes proteicas y grasas, y, si es necesario, se le añadirá también agua, sal, especias, agentes de curado y gelificantes para proporcionar una pasta. Dicha pasta luego se calienta y, seguidamente, se vierte en latas para formar, después del tratamiento en autoclave y del enfriamiento, una barra de carne o pescado.

35 Los productos en forma de pedazos pueden producirse de un modo muy parecido; la diferencia principal es la selección de los gelificantes específicos para proporcionar una estructura más dura y firme. Por ejemplo, como se describe en la Solicitud de patente europea núm. 001 8153, debería utilizarse un sistema de gelificación compuesto por un carragenano y un glucomanano para preparar productos en forma de pedazos. Los componentes que integran el producto se mezclan conjuntamente, se calientan a más de 100 grados centígrados para formar un gel, se vierten en latas, y luego se esterilizan a 130 grados centígrados de 50 a 60 minutos.

40 Otra posibilidad es que los productos en forma de pedazos puedan producirse en forma de emulsiones formuladas que simulen con detalle la apariencia de carne o pescado. En la patente estadounidense núm. US 4 781 939 se describe un ejemplo de procedimiento para producir dichas emulsiones formuladas. Aquí se prepara una emulsión viscosa a partir de la carne, sustancias proteicas (como por ejemplo el gluten de trigo y la harina de soja), vitaminas y minerales. La emulsión viscosa entonces pasa a un molino de emulsión a gran velocidad donde se calienta la emulsión muy rápidamente. Una vez que la emulsión acaba de pasar por el molino, ya puede cuajar para formar un producto en emulsión sólida. Dicho producto luego se corta en pedazos. Se describe un proceso muy similar en la patente estadounidense núm. US 5 132 137.

50 En todos los casos, una vez que los productos en emulsión se han vertido en latas, las latas se someten a un tratamiento en autoclave para esterilizar dichos productos. El tratamiento en autoclave es intenso alcanzando temperaturas superiores a los 130 grados centígrados durante periodos de tiempo relativamente largos. Esto puede causar una liberación de grasas y almidón del producto en emulsión, un fenómeno conocido como "cook out". Este fenómeno es especialmente frecuente en los productos de emulsión con un elevado contenido en agua. Si esto ocurre, la apariencia del producto se verá afectada de forma desfavorable, y a menudo en gran proporción. Esto provocará un gran rechazo por parte del consumidor a la hora de adquirirlo.

55 Por lo tanto, es un propósito de esta invención que se proporcione un producto en emulsión que reduzca la susceptibilidad al fenómeno de "cook out". Como consecuencia, en un aspecto de esta invención se proporciona un producto alimenticio esterilizado para mascotas de acuerdo con la reivindicación 1. El líquido podría ser una salsa.

60 De forma sorprendente, los productos en emulsión gelificados en los que el aglomerante está compuesto por quitosano y un polifosfato de calidad alimentaria tienen la capacidad de soportar procedimientos normales de esterilización con un fenómeno limitado de "cook out" de lípidos y almidón. Esto sigue siendo el caso incluso de productos con concentraciones relativamente elevadas de lípidos. Además, se ha mejorado la textura de los productos de emulsión en gel al mostrar una mejor firmeza y una buena elasticidad.

El polifosfato de calidad alimentaria puede ser un difosfato sódico.

## ES 2 281 492 T3

En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un producto alimenticio esterilizado para mascotas de acuerdo con la reivindicación 5.

En otro aspecto más, esta invención proporciona la utilización de quitosano y de un polifosfato de calidad alimentaria como aglomerantes en la preparación de un producto en emulsión gelificado y esterilizado.

Más adelante se describen realizaciones de la invención solamente por medio de ejemplos. La invención proporciona un producto en emulsión gelificado y esterilizado que contiene proteínas, lípidos, carbohidratos y un aglomerante.

Las proteínas pueden suministrarse en forma de material cárnico, proteínas animales o lácteas, proteínas vegetales o mezclas de estas. Es posible emplear cualquier tipo de material cárnico; por ejemplo carnes del músculo esquelético, otras carnes o vísceras como corazón, hígado, riñón o lengua, o una mezcla de carnes y productos de este segundo grupo. Asimismo, el material puede obtenerse a partir de cualquier fuente adecuada como ganado, aves de corral o pescado. Además, el material cárnico puede estar en forma de harinas cárnicas, como harinas de pollo, de pescado, de carne roja o mezclas de las mismas. Las proteínas de origen animal o lácteo adecuadas de posible uso incluyen proteínas de huevo, gelatina, suero lácteo, caseína o mezclas de los mismos. Las proteínas de origen vegetal adecuadas que se pueden emplear incluyen el gluten de trigo, la harina de soja, concentrados de proteína de soja, aislados de proteína de soja, aislados de proteína de guisante, etc. o mezclas de estas. La elección exacta de la proteína empleada dependerá de factores como la disponibilidad, el coste y la palatabilidad. De forma característica, la proteína contiene entre un 5% y un 15% en peso de producto en emulsión gelificado.

La fracción lipídica puede suministrarse en forma de grasas y aceites animales o vegetales. Si la proteína se proporciona en forma de material cárnico, este bien puede aportar la cantidad deseada de lípidos y, por tanto, quizás no sea necesaria la adición de más lípidos. Algunos ejemplos adecuados de grasas de origen animal son el sebo, las grasas de pollo, de cerdo, de ternera y productos similares. En el caso de las grasas y los aceites vegetales son el aceite hidrogenado de palma, el aceite de maíz, el de girasol y el de colza.

La emulsión normalmente contiene una cantidad máxima de lípidos de un 25% en peso. Es conveniente que la cantidad de lípidos de la emulsión esté en un margen de entre un 2 y un 15% en peso, y, de un modo más preferible, entre un 5 y un 12% en peso.

El aporte de carbohidratos se realiza preferiblemente en forma de almidón o harina. Son fuentes adecuadas de carbohidratos el almidón de trigo, de patata o de maíz y la harina de trigo, de maíz, de avena, de centeno o de arroz. También es posible añadir azúcares. Normalmente, los carbohidratos, en forma de almidón o harina, comprenden entre un 3 y un 15% en peso del producto en emulsión gelificado.

También es posible incluir en el producto en emulsión ingredientes adicionales como sales, especias, aderezos, aromatizantes, minerales o similares. La cantidad de ingredientes adicionales empleados preferiblemente constituye aproximadamente entre un 0,5 y un 5% en peso del producto en emulsión.

El aglomerante contiene quitosano. El quitosano contiene preferiblemente entre un 0,05 y un 2% en peso del producto en emulsión; más preferiblemente entre un 0,1 y un 1% en peso. Asimismo, además del quitosano, el aglomerante incluye un polifosfato de calidad alimentaria; por ejemplo, un difosfato como el  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . El polifosfato constituye preferiblemente entre un 0,05 y un 2% en peso del producto en emulsión; más preferiblemente entre un 0,1 y un 1% en peso.

El producto en emulsión puede prepararse mediante la emulsión de las proteínas, los carbohidratos y los lípidos para obtener una emulsión primaria. En este momento se pueden añadir los ingredientes adicionales, como sales, especias, aderezos, aromatizantes y minerales. También es posible añadir agua a la emulsión primaria para obtener un contenido de un 50 a un 90% en peso de la emulsión primaria. En caso de que exista un grado suficiente de humedad en el componente proteico, especialmente si la proteína se encuentra en forma de material cárnico, no es necesario añadir agua. Para la preparación de la emulsión primaria es especialmente adecuado el empleo de un aparato emulsionante u homogeneizador de alta velocidad.

A continuación se añade el polifosfato a la emulsión primaria y se deja reaccionar con las proteínas. Es posible variar el tiempo de reacción como se desee, pero debe estar en el margen de unos 2 minutos a unas 24 horas.

Seguidamente se añade el quitosano a la emulsión primaria; preferiblemente en forma de solución. Después se vuelve a someter la emulsión primaria a mezclado o emulsión y posteriormente se calienta a una temperatura superior a unos 65°C; por ejemplo en una mezcladora-esterilizadora. Cabe la posibilidad de inyectar vapor en la emulsión primaria si se desea.

A continuación, la emulsión calentada es extruida, enfriada y troceada en pedazos. Por otro lado, es posible producir los pedazos de emulsión formulada calentando rápidamente la emulsión primaria en un molino de emulsión como se describe en las patentes estadounidenses núms. US 4 781 939 y 5 132 137. Posteriormente se mezclarían los pedazos con un líquido adecuado, como una salsa o una gelatina, y se introduciría en latas u otros recipientes. La salsa puede producirse a partir de agua, almidón, aromatizantes adecuados y, de forma opcional, gomas vegetales.

## ES 2 281 492 T3

Las latas u otros recipientes posteriormente se sellan y se esterilizan. La esterilización habitualmente se lleva a cabo a una temperatura superior a unos 120°C y durante un periodo de al menos unos 15 minutos.

El producto en emulsión gelificado obtenido sufre el fenómeno de “cook out” de grasas y almidones en una proporción mucho menor, dando lugar a un producto con un aspecto excelente. Además, el producto en emulsión gelificado presenta una textura firme y relativamente elástica.

Seguidamente se describen ejemplos específicos para mayor ilustración.

Los ejemplos 1 y 3 no se encuentran dentro del ámbito de las reivindicaciones.

### Ejemplo 1

Se desmenuza paleta y codillo de cerdo congelados y se emulsiona con tocino de cerdo en un homogeneizador. Se añade sal y carbohidratos en forma de almidón de trigo y la mezcla se agita a una velocidad baja. Se añade agua y entonces se emulsiona la mezcla a gran velocidad.

La mezcla se divide en dos partes. Se disuelve quitosano (Seacure CL3 13 obtenido de Pronova A/S de Noruega) en agua para obtener una solución del 2 al 3% en peso. El quitosano presenta un porcentaje de desacetilación del 83% y un pH de 4,5. La solución de quitosano se añade a una parte de la mezcla; la otra parte constituye un control. Se calientan las mezclas a 78°C durante 30 minutos y luego se dejan enfriar para formar productos de emulsión en gel. Los componentes empleados para producir cada producto en emulsión gelificado son los siguientes:

| Producto  | % carne | % grasa | % almidón | % quitosano | % sal | % agua<br>añadida |
|-----------|---------|---------|-----------|-------------|-------|-------------------|
| 1         | 35      | 12      | 10        | 0,5         | 2     | 40,5              |
| Control A | 35      | 12      | 10        | --          | 2     | 41                |

Los productos de emulsión en gel se trocean en pedazos y se introducen en latas con agua. Se sellan las latas y se esterilizan a 121°C durante 20 minutos. Posteriormente se dejan enfriar.

Se abren las latas y se inspecciona visualmente su contenido. Los pedazos del producto 1 son pedazos bien constituidos con bordes bien definidos. Casi no se aprecia, o no se aprecia en absoluto, el fenómeno de “cook out” de grasa o almidón. En cambio, los pedazos del producto de control A presentan unos bordes peor definidos y se aprecia fácilmente el fenómeno de “cook out” de grasa o almidón.

Se toma un pedazo de muestra de cada producto y se corta en un trozo de 15 mm por 25 mm. A continuación se analizan las propiedades de fractura de cada trozo mediante una máquina Instron 1122 a una velocidad de cruceta constante de 20 mm por minuto. Los valores de esfuerzo y deformación son los siguientes:

| Producto  | Esfuerzo en la<br>fractura (kPa) | Deformación en la<br>fractura |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1         | 3,5                              | 0,115                         |
| Control A | 2,4                              | 0,105                         |

El producto 1 presenta un valor de esfuerzo mayor que el producto de control, lo que indica que el primero es más firme. Además, el producto 1 presenta un valor de deformación mayor que el producto de control, lo que indica que también es más elástico.

Se toma otro pedazo de muestra de cada producto y se congela con nitrógeno líquido. Se practican secciones de 20 µm en cada pedazo de muestra. Las secciones se montan sobre portaobjetos de vidrio y se guardan hasta la tinción. La mitad de las secciones se tiñe utilizando una solución de Azul de Anilina y Naranja G para teñir de azul el colágeno

## ES 2 281 492 T3

y la gelatina y de amarillo las proteínas miofibrilares. Los almidones y las grasas no se tiñen. La otra mitad de las secciones se tiñe empleando una solución de yodo para teñir de azul la amilosa, de morado la amilopectina y de amarillo las proteínas. Las grasas no se tiñen. Se observan las secciones con un microscopio Nikon FXA empleando un contraste de interferencia diferencial para aumentar el contraste en las tinciones de proteínas. La estructura de todos los productos es similar exceptuando que las muestras del producto 1 indican una interacción entre el quitosano y las proteínas y la amilosa.

### Ejemplo 2

Se repite el proceso del ejemplo 1, pero en este caso se preparan dos mezclas diferentes con un contenido de carne, grasa y agua diferente. Asimismo, antes de la adición de la solución de quitosano, se añade un polifosfato ( $P_2O_7$ ) a cada mezcla. Los componentes empleados para producir cada producto en emulsión gelificado son los siguientes:

| Producto  | % carne | % grasa | % almidón | % quitosano | % sal | $P_2O_5$ | % agua<br>añadida |
|-----------|---------|---------|-----------|-------------|-------|----------|-------------------|
| 2         | 35      | 12      | 10        | 0,5         | 2     | 0,5      | 40                |
| 3         | 29      | 10      | 8,3       | 0,4         | 1,7   | 0,4      | 50,2              |
| Control B | 35      | 12      | 10        | --          | 2     | 0,5      | 40,5              |
| Control C | 29      | 10      | 8,3       | --          | 1,7   | 0,4      | 50,6              |

Se abren las latas y se inspecciona visualmente su contenido. Los pedazos de los productos 2 y 3 son pedazos bien constituidos con bordes claros y bien definidos. Casi no se aprecia, o no se aprecia en absoluto, el fenómeno de "cook out" de grasa o almidón. En cambio, los pedazos de los productos de control B y C presentan unos bordes peor definidos y se aprecia fácilmente el fenómeno de "cook out" de grasa o almidón.

Se toma un pedazo de muestra de cada producto y se analizan mediante una máquina Instron 1122 a una velocidad de cruceta constante de 20 mm por minuto. Los valores de esfuerzo y deformación son los siguientes:

| Producto  | Esfuerzo en la<br>fractura (kPa) | Deformación en la<br>fractura |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------|
| 2         | 6                                | 0,12                          |
| 3         | 3,5                              | 0,137                         |
| Control B | 3,8                              | 0,150                         |
| Control C | 2,8                              | 0,142                         |

El producto de control C era demasiado débil y acuoso para medir el esfuerzo o la deformación. Los productos 2 y 3 presentan un valor de esfuerzo mayor que el producto de control del correspondiente contenido hídrico, lo que indica que estos son más firmes. Además, los productos de control presentan un valor de deformación mayor que el producto 2, lo que indica que los productos de control son más elásticos. Cabe destacar también que el producto 2 presenta unos valores de esfuerzo y deformación mayores que el producto 1 del ejemplo 1, lo que indica un efecto sinérgico entre el quitosano y el polifosfato.

Se toma otro pedazo de muestra de cada producto y se analiza su estructura del modo descrito en el ejemplo 1. La estructura de los productos de control B y C está formada por fragmentos de fibras musculares y una red de proteínas musculares que rodean los gránulos de almidón y la grasa. La estructura de los productos 2 y 3 es muy diferente y está formada por una red de microproteínas reforzada por quitosano que rodea los gránulos de almidón y la grasa. El quitosano parece establecer enlaces cruzados con los polifosfatos que están integrados en la estructura proteica.

## ES 2 281 492 T3

### Ejemplo 3

Se repite el proceso del ejemplo 1, pero en este caso se utiliza filete de bacalao en lugar de carne, aceite vegetal en lugar de grasa de cerdo, y almidón de patata en lugar de almidón de trigo. Además, se preparan dos mezclas diferentes con contenido diferente de pescado, grasa y agua. Los componentes empleados para producir cada producto en emulsión gelificado son los siguientes:

| Producto  | % pescado | % aceite | % almidón | % quitosano | % sal | % agua añadida |
|-----------|-----------|----------|-----------|-------------|-------|----------------|
| 4         | 50        | 4        | 10        | 0,5         | 2     | 33,5           |
| 5         | 45        | 3,6      | 9         | 0,45        | 1,8   | 40,15          |
| Control D | 50        | 4        | 10        | --          | 2     | 34             |
| Control E | 45        | 3,6      | 9         | --          | 1,8   | 40,6           |

Los productos de emulsión en gel se trocean en pedazos y se introducen en latas con agua. Se sellan las latas y se esterilizan a 121°C durante 20 minutos. Posteriormente se dejan enfriar.

Se abren las latas y se inspecciona visualmente su contenido. Los pedazos de los productos 4 y 5 son pedazos bien constituidos con bordes claros y bien definidos. Casi no se aprecia, o no se aprecia en absoluto, el fenómeno de "cook out" de grasa o almidón. En cambio, los pedazos de los productos de control D y E presentan unos bordes peor definidos y se aprecia fácilmente el fenómeno de "cook out" de grasa o almidón.

Se toma un pedazo de muestra de cada producto y se analizan mediante una máquina Instron 1122 a una velocidad de cruceta constante de 20 mm por minuto. Los valores de esfuerzo y deformación son los siguientes:

| Producto   | Esfuerzo en la fractura (kPa) | Deformación en la fractura |
|------------|-------------------------------|----------------------------|
| 4          | 8,4                           | 0,09                       |
| 5          | 5,8                           | 0,09                       |
| Control D  | 6,1                           | 0,115                      |
| Control CE | 5,2                           | 0,105                      |

Los productos 4 y 5 presentan un valor de esfuerzo mayor que el producto de control del correspondiente contenido hídrico, lo que indica que estos son más firmes. Sin embargo, los productos 4 y 5 presentan un valor de deformación menor que el producto de control correspondiente, lo que indica que son menos elásticos.

REIVINDICACIONES

1. Un producto de alimentación para mascotas esterilizado que comprende pedazos de un producto en emulsión gelificado en un líquido; estando este producto en emulsión gelificado formado por proteínas, lípidos, carbohidratos y quitosano como aglomerante; y el producto de comida para mascotas contiene además un polifosfato de calidad alimentaria como aglomerante.

2. Un producto de alimentación para mascotas de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el polifosfato de calidad alimentaria es difosfato sódico.

3. Un producto de alimentación para mascotas de acuerdo con la reivindicación 2, que tiene un contenido de quitosano del 0,05 al 2% en peso y de difosfato sódico del 0,05 al 2% en peso.

4. Un producto de alimentación para mascotas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un contenido del 5 al 15% en peso de proteínas, del 2 al 15% en peso de lípidos y del 3 al 15% en peso de carbohidratos.

5. Un procedimiento para producir un producto de alimentación para mascotas esterilizado, procedimiento que consta de los siguientes pasos:

la formación de una emulsión que contiene proteínas, lípidos y carbohidratos;

la adición de un aglomerante que contiene quitosano a la emulsión;

el calentamiento de la emulsión a una temperatura superior a unos 65°C para provocar la gelificación de la emulsión;

el procesado de la emulsión gelificada en pedazos;

el llenado de recipientes con los pedazos y un líquido;

y la esterilización de los recipientes a una temperatura superior a unos 120°C para obtener el producto en emulsión gelificado y esterilizado.

Este proceso comprende además, en un paso previo a la adición del quitosano, la adición de un polifosfato a la emulsión y la acción de causar la reacción del polifosfato con las proteínas.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el polifosfato de calidad alimentaria es difosfato sódico.