

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 021**

51 Int. Cl.:

A23D 9/007 (2006.01)
A23L 1/30 (2006.01)
A23D 7/005 (2006.01)
A23G 1/00 (2006.01)
A23G 1/46 (2006.01)
A23G 9/42 (2006.01)
A23G 1/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2009 E 09803741 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2369939**

54 Título: **Productos alimentarios enriquecidos con metilxantinas**

30 Prioridad:

29.12.2008 EP 08172988

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

01.06.2015

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BERRY, MARK, JOHN;
FARR, ROBERT, STANLEY;
GANZEVLES, RENATE, ANTONIA;
GRAAF DE, YOUNG, MARTIN y
VELIKOV, KRASSIMIR, PETKOV**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 537 021 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

Productos alimentarios enriquecidos con metilxantinas

5 La presente invención se refiere a productos alimentarios que han sido enriquecidos con una o más metilxantinas tales como teobromina y/o cafeína, en los cuales los productos alimentarios son una barrita de cereales, barrita de chocolate, galleta, condimento, dulces, postre, aperitivo, pasta para untar, helado, aliño, mayonesa, salsa, productos de panadería, manteca o queso. La presente invención también se refiere a procedimientos para la producción de dichos productos alimentarios y a sus usos.

10 Las xantinas pertenecen al grupo de los alcaloides. Los derivados de xantinas se usan comúnmente por sus efectos estimulantes moderados y broncodilatadores, en particular en el tratamiento de los síntomas de asma. Los derivados de xantina metilados (metilxantinas) incluyen cafeína, paraxantina, teofilina, teobromina e isocafeína. Se sabe que estos compuestos afectan al estado de ánimo tras la ingestión, y adicionalmente tienen otros efectos beneficiosos tales como función cerebral mejorada, mayor estado de vigilia y supresión de apetito. Por tanto, el enriquecimiento de productos alimentarios con metilxantinas resulta deseable, con el fin de lograr los efectos beneficiosos de estos compuestos cuando se consumen como ingrediente de un producto alimentario.

La cafeína es un constituyente bien conocido de los productos alimentarios tales como té o café, y también chocolate. La teobromina aparece de forma natural en el cacao (en una cantidad de aproximadamente 2 % en peso) y también está presente en chocolate, especialmente chocolate negro. La teofilina se encuentra de forma natural en el té, en pequeñas cantidades. El nivel normal de cafeína de algunos productos alimentarios por cantidad unitaria de servicio varía de aproximadamente 8 mg en el chocolate con leche a aproximadamente 150 mg en una taza de café. La cantidad de teobromina por cantidad unitaria de servicio de chocolate varía de aproximadamente 60 a 180 mg. En general, los niveles de teobromina y cafeína varían ampliamente en las diversas fuentes naturales de estos compuestos.

25 Cuando los productos alimentarios están enriquecidos con metilxantinas con el fin de exhibir los efectos positivos de estos compuestos por medio del consumo de estos alimentos, estos compuestos pueden aumentar el amargor del producto alimentario, lo cual resulta desfavorable para muchos consumidores. La cafeína y teobromina son compuestos que se conocen por su amargor. Por tanto, muchas compañías e instituciones están trabajando en el desarrollo de alimentos que contengan compuestos amargos tales como metilxantinas, sin que presenten el perfil de sabor amargo.

El documento EP 416 718 A1 divulga composiciones alimentarias que comprenden tanino como mejorador de sabor, por ejemplo para la reducción del amargor del café. Se han divulgado diversas fuentes de tanino. La concentración de tanino a aplicar en algunos productos alimentarios es la siguiente: Café: de 0,01 a 0,2 % en peso basado en el peso de café. El tanino se puede añadir de cualquier forma. Té (té verde, té negro, y otros): de 0,004 a 1 % en peso basado en el peso de té. Cacao: de 0,001 a 1 % en peso basado en el peso de cacao. Chocolate: de 0,01 a 1 % en peso basado en el peso de chocolate. Se puede añadir tanino al chocolate al mismo tiempo que otros materiales tales como masa de cacao, azúcar, manteca de cacao y mantequilla líquida. Cuando se añade tanino a estos productos alimentarios en cantidades menores que las indicadas, no se observa efecto alguno sobre el amargor. Cuando se añade tanino en cantidades mayores que las indicadas, la astringencia del tanino por sí mismo puede resultar apreciable.

El documento GB 758.712 divulga que se pueden tratar los granos de café por medio de adición de tanino, para precipitar el exceso de cafeína en forma de tanato de cafeína y, de este modo, neutralizar los efectos de la cafeína tras la preparación del café.

El documento US 4.315.036 divulga un proceso para el descafeinado de un extracto de té que contiene cafeína y taninos capaces de formar complejos con la cafeína, que comprende: (a) enfriar dicho extracto de forma suficiente para formar (i) una fase acuosa soluble que contiene componentes solubles en agua fría del extracto frío, incluyendo una parte de la cafeína, y (ii) una fase insoluble que contiene un complejo insoluble en agua fría de taninos con otra parte de la cafeína; (b) separar la fase soluble de la fase insoluble; (c) tratar la fase insoluble para retirar la cafeína de la misma; (d) añadir taninos descafeinados a la fase soluble; y (e) repetir las etapas (a) a (d) hasta lograr el grado deseado de descafeinado.

El documento EP 1 856 988 A1 divulga determinados productos de adición de flavonoides (por ejemplo, un flavonoide que está C-glicosilado con un azúcar reductor) que pueden enmascarar las notas de sabor amargo y astringente. Se podrían usar estos compuestos en productos alimentarios. Uno de los ejemplos muestra que la intensidad de amargor de teobromina (600 ppm) combinada con aproximadamente 10 ppm de catequina 8-C-glucosilada no disminuye, sino que se percibe un retardo en la percepción del amargor en comparación con teobromina pura por parte de los catadores. En otro ejemplo, teobromina (a una concentración de 3 mmol por litro) se marcó con diversos compuestos. La adición de (-)-catequina-8-C-beta-D-glucopiranosido (en concentraciones de 2,2, 22,2 o 222 micromol por litro) condujo a menos amargor, sabor más suave y placentero. La adición de bien (+)-catequina (en concentraciones de 2,2, 22,2 o 222 micromoles por litro) o bien (+)-epicatequina (en concentraciones de 2,2, 22,2 o 222 micromoles por litro) a teobromina no condujo a una disminución de amargor, sino a un amargor

parecido al del cacao. Catequina y epicatequina son compuestos polifenólicos monoméricos.

El documento WO 01/11988 se refiere a la alteración y mejora de los alimentos y bebidas por medio de la adición de materiales polifenólicos poliméricos, que incluye proantocianidinas poliméricas. En este contexto, polimérico significa que los compuestos contienen más de siete unidades de repetición polifenólicas. Los materiales poliméricos basados en proantocianidinas pertenecen a los taninos condensados. El sabor amargo de la cafeína se puede potenciar por medio de la adición de proantocianidinas.

El documento JP10004919 divulga alimentos y bebidas que tienen un amargor menor y comprenden catequinas que contienen un polímero de proantocianidina, cafeína y ciclodextrina tal como β -ciclodextrina. El polímero de proantocianidina se produce durante la fermentación de hojas de té verde, y las catequinas tales como epicatequina, epigallocatequina, galato de epicatequina y galato de epigallocatequina forman polímeros. Se retira la cafeína de un extracto de té verde por medio de adsorción de la cafeína sobre carbono activado.

Se han divulgado ciclodextrinas como compuestos que pueden disminuir el amargor de diversos ingredientes alimentarios, por ejemplo Szejtli (Stärke 34, 1982, p. 379-385), los documentos JP 8-298930 A2, US 4.904.773, WO 2007/122251, WO 99/42111, Wei et al. (Spectrochimica Acta parte A 59 (2003) 2697-2703), US 3.528.819 y JP 2004 057153.

El documento US 2001/0008891 divulga composiciones farmacéuticas que comprenden xantina y una catequina, que tienen actividad inhibidora de la agregación de plaquetas. Este documento no menciona productos alimentarios o amargor.

Puede que los procedimientos, tal y como se aplican en la técnica anterior, no sean suficientes para disminuir el amargor de los productos alimentarios que se han enriquecido con metilxantinas tales como teobromina y/o cafeína. Por consiguiente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un producto alimentario que contenga una cantidad eficaz de una o más metilxantinas, y que no tenga los atributos de sabor negativos de estos compuestos, en particular el amargor. Con el fin de lograr los efectos positivos de las metilxantinas tales como cafeína y/o teobromina, es necesario enriquecer los productos alimentarios con las metilxantinas. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un producto alimentario que mejore el estado de ánimo del consumidor durante y después del consumo.

Se ha comprobado ahora que estos objetivos se pueden conseguir por medio de la preparación de uno o más complejos de metilxantinas con agentes de formación de complejos, en el que el agente de formación de complejos comprende compuestos de polifenol poliméricos que tienen un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol. Los complejos con metilxantinas se preparan antes de mezclar estos complejos en los productos alimentarios, enriqueciendo de este modo el producto alimentario con una o más metilxantinas. Estos complejos no tienen sabor amargo, y por tanto, se pueden preparar productos que se hayan enriquecido con una o más metilxantinas, sin sabor amargo, o al menos un sabor amargo reducido en gran medida, en comparación con los productos que comprenden metilxantinas no sometidas a formación de complejos. Esto conduce a un sabor mejorado, productos alimentarios más atractivos que tienen la ventaja funcional de las metilxantinas. Además, los complejos no solo reducen el amargor que procede de las metilxantinas, sino que también reducen cualquier amargor y/o astringencia procedente del polifenol polimérico.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención proporciona un producto alimentario enriquecido con una o más metilxantinas, que comprende una cantidad total de 100 a 300 miligramos de metilxantinas por cantidad unitaria del producto alimentario, que además comprende un compuesto de polifenol polimérico que tiene un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol y que está sometido a formación de complejo con una o más metilxantinas, en el que la proporción en peso del compuesto de polifenol polimérico con respecto a una o más metilxantinas es de 10:1 a 1:10, en el que el producto alimentario es una barrita de cereales, barrita de chocolate, galleta, condimento, dulces, postre, aperitivo, pasta para untar, helado, aliño, mayonesa, salsa, producto de panadería, manteca o queso.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento de enriquecimiento de un producto alimentario con una o más metilxantinas, que comprende las etapas:

a) disolver una o más metilxantinas en un medio acuoso

b) disolver un compuesto de polifenol polimérico que tiene un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol en un medio acuoso, a un pH entre 2 y 7;

c) mezclar los productos de las etapas a y b, para formar un precipitado;

d) añadir el producto de la etapa c a un producto alimentario

en el que el producto alimentario es una barrita de cereales, barrita de chocolate, galleta, condimento, dulces, postre, aperitivo, pasta para untar, helado, aliño, mayonesa, salsa, producto de panadería, manteca o queso.

En un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un producto alimentario de acuerdo con el primer aspecto de la invención para mejorar el estado de ánimo de la persona que consume el producto alimentario.

Descripción detallada

Todos los porcentajes mencionados en la presente memoria están en peso calculados sobre la composición total, a menos que se especifique lo contrario. La abreviatura "% en peso" se entiende como % en peso de la composición total.

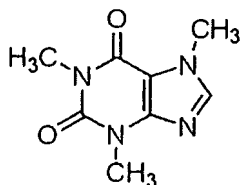
- 5 En el contexto de la presente invención, el enriquecimiento de los productos alimentarios con una o más metilxantinas significa que la concentración de estos compuestos se ha aumentado de forma relativa con respecto a las metilxantinas que están presentes de forma natural en el producto alimentario. Este enriquecimiento se puede llevar a cabo por medio de la adición de una o más metilxantinas. La adición se puede llevar a cabo por medio de una o más metilxantinas en forma pura, como compuesto químico. La fuente de los compuestos puede ser sintética, o se pueden extraer o concentrar a partir de una fuente natural. Otro procedimiento de enriquecimiento de un producto alimentario es por medio de la adición de una composición que comprende de forma natural una o más metilxantinas, y que se ha concentrado con respecto a las metilxantinas por medio de una etapa de procesado. Un ejemplo de esto es un extracto de café que contiene cafeína, que se puede añadir a una bebida de cacao, convirtiendo de este modo la bebida de cacao en enriquecida en cafeína. Dicha composición concentrada se puede añadir a cualquier producto alimentario apropiado, lo que conduce a un enriquecimiento del producto alimentario con metilxantinas.

El enriquecimiento puede tener como resultado una concentración del compuesto enriquecido en el producto alimentario que es de 5 % a 10 % más elevada que la que se encuentra de forma natural. También puede conducir a una concentración que es dos veces o tres veces tan elevada como la que se encuentra en la naturaleza, y puede incluso ser más elevada que estas concentraciones.

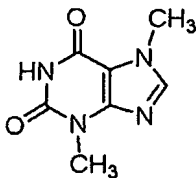
Metilxantinas

Los productos alimentarios de acuerdo con la presente invención están enriquecidos con una o más metilxantinas, y comprenden una cantidad total de 100 a 3000 miligramos de metilxantinas por cantidad unitaria de producto alimentario. Preferentemente, la metilxantina se escoge entre una o más del grupo que consiste en cafeína, teobromina, teofilina, paraxantina y isocafeína. Las estructuras moleculares de algunos compuestos relevantes son las siguientes.

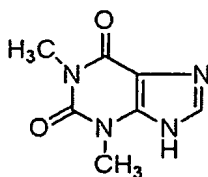
Cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$, Pm = 194,19, sinónimo: 1,3,7-trimetilxantina):



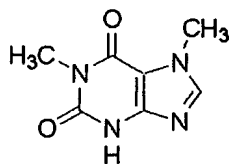
Teobromina ($C_7H_8N_4O_2$, Pm = 180,16, sinónimos: 2,6-dihidroxi-3,7-dimetilpurina y 3,7-dimetilxantina):



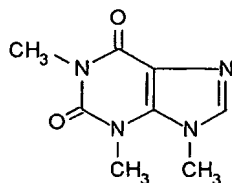
Teofilina ($C_7H_8N_4O_2$, Pm = 180,16, sinónimos: 1,3-dimetilxantina; 2,6-dihidroxi-1,3-dimetilpurina; y 3,7-dihidro-1,3-dimetil-1H-purin-2,6-diona):



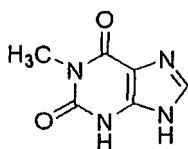
Paraxantina ($C_7H_8N_4O_2$, Pm = 180,16, sinónimos: 1,7-dimetilxantina; 1,7-dimetil-1H-purin-2,6-diona; 2,6-dihidroxi-1,7-dimetilpurina)



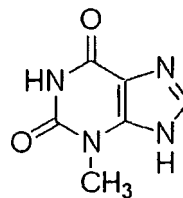
Isocafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$, Pm = 194,19, sinónimos: 1,3,9-trimetilxantina; 2,6-dihidroxi-1,3,9-trimetilpurina):



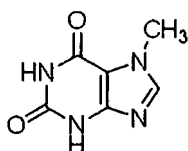
- 5 El término "metilxantinas", según se usa en la presente memoria, por tanto incluye, pero sin limitarse a, los respectivos compuestos 1-metilxantina, 3-metilxantina, 7-metilxantina y 9-metilxantina. Estos compuestos tienen todos la fórmula estructural $C_8H_8N_4O_2$ y Pm = 166,14.



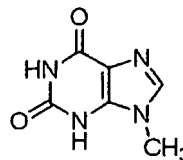
1-metilxantina



3-metilxantina



7-metilxantina



9-metilxantina

Los contenidos normales de cafeína de un intervalo seleccionado de productos alimentarios se proporcionan en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Producto	Tamaño de servicio	Cafeína por servicio (mg)	Cafeína por litro (mg)
Chocolate, negro	1 barra (43 g)	31-37	-
Chocolate, con leche	1 barra (43 g)	10	-
Café, fabricado	207 ml	80-175	386-652
Café, descafeinado	207 ml	2-5	10-24
Café, expreso	44-60 ml	100	1691-2254
Té, hoja o bolsa	177 ml	50	281
Té, verde	177 ml	30	169
Bebida no alcohólica, cola	355 ml	34	96
Bebidas energéticas	250 ml	78-83	310-330

Zoumas et al presentaron el contenido de teobromina y cafeína de los productos de chocolate (Journal of Food Science, vol. 45, marzo 1980, p. 314-316). Las cantidades se indican en la tabla siguiente.

Tabla 2

Producto	Contenido de teobromina	Cantidad de teobromina por servicio	Contenido de cafeína	Cantidad de cafeína por servicio
media de 22 muestras de licor de chocolate	1,22 %		0,21 %	
cacaos comerciales (media)	1,89 %		0,21 %	
chocolate dulce (media)	0,46 %	180 mg por cada 40 g	0,07 %	28 mg por cada 40 g
chocolate con leche (media)	0,15 %	60 mg por cada 40 g	0,02 %	8 mg por cada 40 g
bebidas (media) de cacao calientes (chocolate)		65 mg por cada 147 ml		4 mg por cada 147 ml
leche con chocolate (a partir de una variedad de mezclas de cacao-azúcar)		58 mg por cada 237 ml		5 mg por cada 237 ml

5 Los niveles de teobromina y cafeína variaron ampliamente en muestras individuales dentro de las categorías de producto examinadas. De igual forma, la proporción de teobromina con respecto a cafeína varió ampliamente entre los diferentes licores de chocolate de 2,5:1 a 23:1.

10 Craig et al. (Journal of Food Science, vol. 49, Enero 1984, p. 302-303) presentaron también los niveles de cafeína y teobromina en productos de cacao. Los niveles medios de teobromina y cafeína en bebidas de cacao fueron de 0,23 mg/g y 0,011 mg/g, respectivamente. Por servicio de 150 ml, esto es de aproximadamente 34,5 mg y 1,65 mg de teobromina y cafeína, respectivamente. En helados de chocolate, presentaron niveles de teobromina y cafeína de 0,62 mg/g y 0,032 mg/g, respectivamente, es decir, 62 mg y 3,2 mg de teobromina y cafeína, respectivamente por cada 100 g.

La teofilina se encuentra de forma natural en té, aunque en cantidades de traza (~ 1mg/l).

15 La fuente de metilxantinas de la presente invención puede ser cualquier fuente natural o sintética. La metilxantina añadida al producto alimentario enriquecido podría ser una metilxantina procedente de una fuente sintética y, por tanto, casi en forma pura. Por ejemplo, se pueden adquirir cafeína y teobromina en forma pura. También se puede originar metilxantina a partir de una fuente natural, por ejemplo extracto de cacao que contiene una concentración relativamente elevada de metilxantinas tales como cafeína y teobromina. También puede resultar apropiada cualquier otra fuente de metilxantinas.

Compuestos de polifenol poliméricos

20 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, por adición de un compuesto de polifenol polimérico que tiene un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol, se entiende que se forma un complejo con metilxantina, debido a la interacción entre las metilxantinas tales como cafeína y/o teobromina y el compuesto de polifenol polimérico. El uso de polifenoles poliméricos que tienen un peso molecular de al menos 500 gramos por mol tiene como resultado complejos que normalmente precipitan a partir de la disolución.

25 Según se usa en la presente memoria, el término "complejo" se refiere a una asociación no covalente de al menos dos moléculas. Se puede detectar la formación de complejos por medio de RMN-¹H; el desplazamiento químico del polifenol y/o metilxantina cambia debido a la formación de complejo. Si el complejo precipita, los picos de metilxantina y polifenol polimérico se pueden volver indetectables por medio de RMN-¹H de alta resolución. No obstante, normalmente el complejo precipitado puede disociarse por medio de la adición de un disolvente apropiado (por ejemplo, el disolvente de dimetilsulfóxido, DMSO) en cuyo caso los componentes individuales se vuelven de nuevo visibles por medio de RMN-¹H de alta resolución.

35 Los compuestos de polifenol poliméricos apropiados en la presente invención se definen como compuestos que contienen grupos hidroxilo múltiples unidos a grupos aromáticos y que tienen un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol. En el contexto de la presente invención, la expresión compuesto de polifenol polimérico comprende compuestos de polifenol oligoméricos y poliméricos. Preferentemente, el peso molecular del compuesto de polifenol polimérico está por encima de 700 gramos por mol, más preferentemente por encima de 1000 gramos por mol, y del modo más preferido por encima de 1500 gramos por mol.

La expresión "grupo aromático" incluye grupos de hidrocarburo aromático y/o grupos aromáticos heterocíclicos. Los grupos aromáticos heterocíclicos incluyen los que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre (tales como los grupos procedentes de furano, pirazol o tiazol). Los grupos aromáticos pueden ser monocíclicos (por ejemplo como en benceno), bicíclicos (por ejemplo como en naftaleno) o policíclicos (por ejemplo como en antraceno). Los grupos aromáticos monocíclicos incluyen anillos de cinco miembros (tales como los derivados de pirrol) o anillos de seis miembros (tales como los derivados de piridina). Los grupos aromáticos pueden comprender grupos aromáticos condensados que comprenden anillos que comparten sus enlaces de conexión. El término polifenol también incluye polifenoles glucosídicos y/o sus derivados (por ejemplo, ácidos, ésteres y/o éteres). También se incluye cualquier combinación de las formas libres y diversas formas esterificadas, eterificadas y glicosiladas de los polifenoles.

- 10 El polifenol puede ser de origen natural (por ejemplo, procedente de té verde, té negro, granada de vino, ciruelas/ciruelas pasas, cerezas, bayas o cacao/chocolate), o de origen sintético, o sus mezclas. Con la expresión compuestos de polifenol poliméricos los inventores incluyen ejemplos para aplicación en la presente invención; ácido tánico, taninos condensados, taninos hidrolizables, ligninas, flavonoides, proantocianidinas (o leucoantocianidinas), procianidinas, teaflavinas, tearubiginas, polifenoles de té (por ejemplo, teasinensina, galoilolongtenanina, teaflavatos y bisteaflavatos), polifenoles de cacao y vino.

Los ejemplos siguientes de compuestos pueden conjugarse para formar moléculas que tienen un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol y, por tanto, pueden resultar apropiados para su uso en la presente invención. Polímeros u oligómeros de (mezclas de) dopamina, epinefrina (adrenalina), norepinefrina (noradrenalina), salbutamol, curcumina y/o sus derivados, ácido rosmarínico y/o sus derivados, paradol y sus derivados, hidroxitirosol, silimarina, cumarina y/o sus derivados, esculetina, escopoletina, lignanos (incluyendo sesamol, sesamina, sesamolina o sus mezclas), carnosol, oleuropeína, ubiquinol, fenoltaleína, cartamina, ácido polipórico, atromentina, boviquinon-3-, grevilina A, grevilina B, grevilina D, alcanina, siconina, alizarina, purpurina, pseudopurpurina, rubiadina, munjistina, quinizarina, morindón, emodina, aloe-emodina, crisofanol, ácido quermésico, ácido carmínico, ácido elágico, espinocromo, alcanina, hipericina, ácido crisofánico, betanidina, isobetanidina, ácido caftárico, ácido clorogénico, ácido sirínico, ácido gentísico, ácido cafeico, ácidos de lúpulo (incluyendo humulona, lupulona, colupulona o sus mezclas), magnolol, conoquiol, bifenoles, sulfuro de di-resorcinol, bitionol, bromoclorofeno, dioxibenzona, bisotrizol, bemotrizinol, flavonas (tales como apigenina, luteolina, baicalina), flavonoles (tales como quercetina, galantina, caemferol, miricetina, fisetina, isorhamentina, paquipodol, ramnazina, rutina, hidroxietilrutóxidos), flavanonas (tales como hesperetina, naringenina, eriodictiol), 3-hidroxi flavanonas (tales como dihidroquercetina, dihidrocaemferol), isoflavonas (tales como genisteína, daidzeína, gliceteína), cianidina, delphinidina, malvidina, pelargonidina, peonidina, petunidina, resveratrol, fenilpropanoides, antocianidinas, antocianinas, sanguiina, roipteleanina, siguavina, jolkinina, ácido yunaneico, deshidroteasinensina, teasinensinquinona, epiteaflagalina, hidroxiteaflavina, proepiteaflagalina, biflavonoides.

- 35 Los polifenoles sintéticos incluyen polifenoles lineales (cadena abierta) y cíclicos y oligómeros (véase por ejemplo, Handique JG, Baruah JB; "Polyphenolic compounds: an overview", React. & Funct. Polym., 2002, 52(3), p. 163-188).

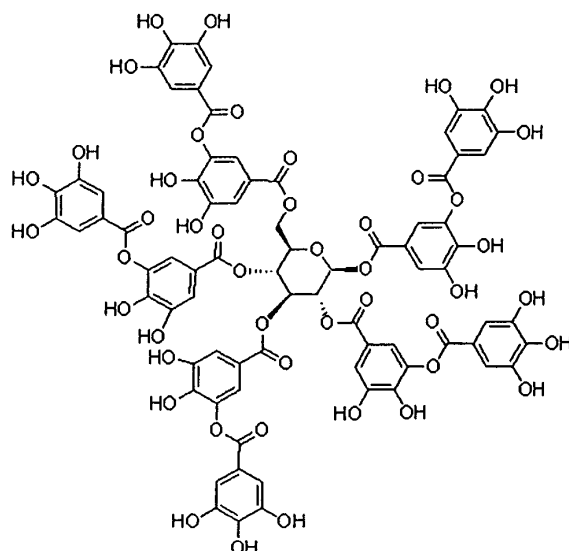
El término "tanino" se aplica ampliamente a cualquier compuesto polifenólico grande que contenga grupos hidroxilo y otros que formen complejos fuertes con proteínas y otras macromoléculas. Los taninos tienen pesos moleculares que varían de 500 a más de 3.000 gramos por mol. Los taninos se degradan por medio de la acción de álcalis, gelatina, metales pesados, hierro, agua de cal, sales metálicas, agentes oxidantes fuertes y sulfato de cinc. Los taninos son astringentes, más amargos que los polifenoles de plantas a los cuales se unen y precipitan o las proteínas retráctiles. La astringencia de los taninos es la que provoca la sensación seca y de aspereza en la boca tras el consumo de vino tinto, té fuerte o fruta inmadura.

Los taninos se pueden separar en 2 clases diferentes: taninos hidrolizables o taninos condensados, estando ambos dentro del ámbito de la presente invención.

- 45 Los ácidos tánicos hidrolizables liberan ácido gálico tras la hidrólisis química o enzimática. Ejemplos de galotaninos son ésteres de ácido gálico de glucosa en ácido tánico ($C_{76}H_{52}O_{46}$), encontrados en las hojas y corteza de muchas especies de plantas. El ácido tánico es un compuesto polifenólico, que está presente de manera abundante en la naturaleza, por ejemplo en la corteza de los árboles Secuoya, protegiendo a los mismos frente a los incendios forestales. La fórmula química para el ácido tánico comercial normalmente viene dada por $C_{76}H_{52}O_{46}$, no obstante, normalmente el ácido tánico es una mezcla de los compuestos referidos. Su estructura se basa principalmente en ésteres de glucosa de ácido gálico. El ácido tánico es altamente soluble en agua. El ácido gálico es ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico ($C_6H_2(OH)_3COOH$), que se encuentra, por ejemplo, en las hojas.

55

Ácido *tánico* ($C_{76}H_{52}O_{46}$, Pm = 1701,20, sinónimos: galotanino, tanino)

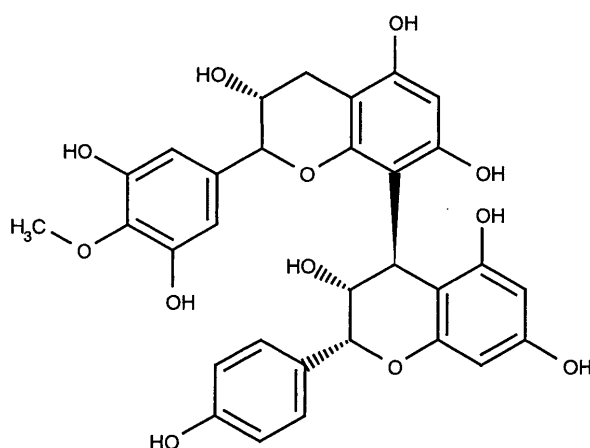


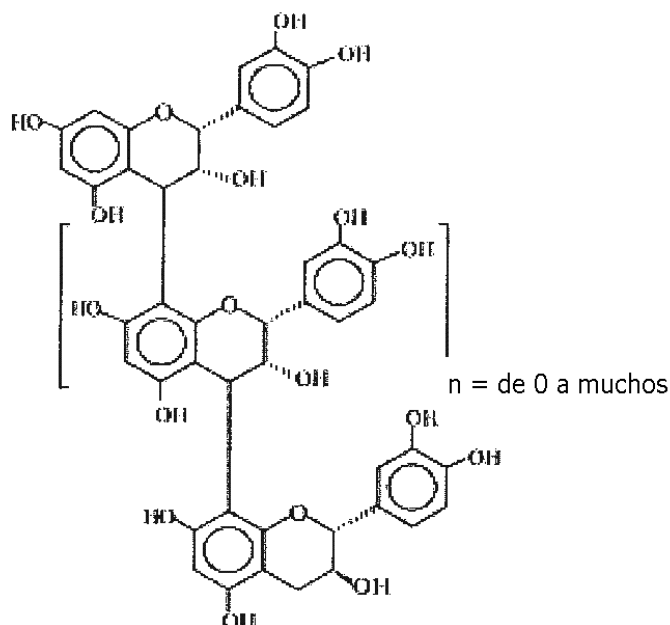
El ácido tánico es un compuesto de polifenol polimérico especialmente preferido en el contexto de la presente invención.

5 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se entiende que una metilxantina puede formar un complejo con el ácido tánico de compuesto de polifenol polimérico preferido, debido al apilado de la molécula de metilxantina con un residuo de ácido gálico del ácido tánico. Estequiométricamente, una molécula de ácido tánico que comprende 5

10 Los taninos condensados (o proantocianidinas) son polímeros de 2 a 50 (o más) unidades de flavonoide que se unen por medio de enlaces carbono-carbono, que no son susceptibles de escisión por medio de hidrólisis. Se ha comprobado que se unen a proteínas. Por ejemplo, se unen a enzimas digestivas dando como resultado una línea de defensa de las plantas frente a los herbívoros. Aunque los taninos hidrolizables y la mayoría de los taninos condensados son solubles en agua, algunos taninos condensados muy grandes son insolubles.

15 Las proantocianidinas que tienen un peso molecular por encima de 500 gramos por mol adoptan muchos tamaños, y pueden unirse en varios átomos de carbono. Dos ejemplos de taninos condensados (proantocianidinas) son:





También se conocen polímeros y oligómeros superiores y más complicados.

Los productos alimentarios de acuerdo con la invención comprenden una o más metilxantinas y compuestos de polifenol poliméricos, en los cuales la proporción en peso del compuesto de polifenol polimérico con respecto a una o más metilxantinas es de 10:1 a 1:10. Preferentemente, la proporción en peso es de 3:1 a 1:3 gramos.

Productos alimentarios enriquecidos con metilxantinas

Los productos alimentarios de acuerdo con la presente invención están enriquecidos con una o más metilxantinas, y comprenden una cantidad total de 100 a 3000 miligramos de metilxantinas por cantidad unitaria de producto alimentario. Preferentemente, la metilxantina se escoge entre una o más del grupo formado por cafeína, teobromina, teofilina, y paraxantina. Preferentemente, los productos alimentarios de acuerdo con la invención comprenden al menos 200 mg, más preferentemente al menos 300 mg de metilxantinas por cantidad unitaria del producto alimentario.

Preferentemente, el producto alimentario de acuerdo con la invención comprende cafeína en una cantidad de 20 a 500 miligramos por cantidad unitaria de producto alimentario, más preferentemente comprende cafeína en una cantidad de 50 a 200 miligramos, del modo más preferido de 70 a 150 miligramos por cantidad unitaria de producto alimentario.

En otra realización preferida el producto alimentario de acuerdo con la invención comprende teobromina en una cantidad de 80 a 2980 miligramos por cantidad unitaria del producto alimentario. De manera más preferida, el producto alimentario de acuerdo con la invención comprende teobromina en una cantidad de 250 a 1200 miligramos por cantidad unitaria del producto alimentario, incluso de forma más preferida en una cantidad de 300 a 1000 miligramos, más preferentemente de 400 a 800 miligramos, y del modo más preferido de 600 a 800 miligramos por cantidad unitaria del producto alimentario.

Estos intervalos, tal como se indica de forma separada para las metilxantinas preferidas cafeína y teobromina, se pueden combinar en un producto alimentario individual.

Una realización preferida de la presente invención es un producto alimentario que comprende cafeína en una cantidad de 20 a 500 miligramos y teobromina en una cantidad de 80 a 2980 miligramos por cantidad unitaria del producto alimentario. Más preferentemente, un producto alimentario de acuerdo con la presente invención comprende de 30 a 300 miligramos de cafeína y de 200 a 1200 miligramos de teobromina por cantidad unitaria del producto alimentario. Del modo más preferido, un producto alimentario de acuerdo con la presente invención comprende de 40 a 200 miligramos de cafeína y de 300 a 1000 miligramos de teobromina por cantidad unitaria del producto alimentario.

La expresión "producto alimentario" significa una sustancia que se puede comer o beber con fines nutritivos o placenteros. Normalmente, los productos alimentarios contienen uno o más carbohidratos, grasas, proteínas y agua y se consumen en partes de al menos 5 o 10 g. La expresión "producto alimentario", por tanto, excluye por ejemplo composiciones farmacéuticas.

Una amplia gama de productos alimentarios resulta apropiada para el enriquecimiento de una o más metilxantinas. La presente invención proporciona barritas de cereales, barritas de chocolate, galletas, condimentos, dulces, postres, aperitivos, pastas para untar como margarina o margarinas de bajo contenido graso o pastas para untar de tipo lácteo, helado, aliño, mayonesa, salsa, productos de panadería, mantecas o queso. Los productos alimentarios preferidos son chocolate, helado, y especialmente helado que comprende trozos de chocolate o revestimiento de chocolate. Un producto alimentario especialmente preferido de acuerdo con la invención comprende chocolate, y el chocolate se ha enriquecido con una o más metilxantinas. Según se usa en la presente memoria, el término "chocolate" se refiere a una composición comestible que comprende al menos 5 % en peso seco de material procedente del árbol de cacao (*Theobroma cacao*). Preferentemente, el chocolate comprende al menos 10 % en peso seco de material procedente del árbol de cacao, más preferentemente de 30 a 95 % en peso seco. Preferentemente, el chocolate es al menos semi-sólido, más preferentemente es sólido a 20 °C. Preferentemente, el chocolate es continuo en grasa. El chocolate puede ser chocolate negro, chocolate con leche o chocolate blanco.

En una realización preferida, el producto alimentario es una pasta para untar tal como emulsiones de agua en aceite, por ejemplo un producto alimentario de tipo margarina o margarina de bajo contenido graso. Una pasta para untar también puede ser una emulsión de aceite en agua, tal como pastas para untar de tipo lácteo. De manera apropiada, la cantidad total de triglicéridos de dicha pasta para untar puede variar desde aproximadamente 10 % en peso hasta 85 % en peso de la composición, de manera más preferida de 20 % a 70 % en peso, del modo más preferido de 30 % a 60 % en peso de la composición.

Una cantidad unitaria del producto alimentario es una cantidad de un producto alimentario que normalmente se consume en forma de servicio individual. La cantidad unitaria o tamaño de servicio de dichos productos alimentarios depende del producto específico. Unos pocos ejemplos no limitantes de tamaños de servicio normales son:

leche, yogur:	200 ml
queso natural:	43 gramos
queso procesado:	57 gramos
zum de frutas:	177 ml
bebida no alcohólica:	200 ml
pan: 1 rebanada	35 gramos
café:	125 ml
té:	150 ml
barrita de cereales o bombón:	50 gramos
chocolate:	30 gramos
helado:	100 ml
pasta para untar:	15 gramos
sopa:	250 ml
bebida de cacao:	200 ml

Preferentemente, los productos alimentarios contienen al menos 50 mg de metilxantina por cada 100 g de producto alimentario, más preferentemente al menos 100 mg o 200 mg de metilxantina por cada 100 g de producto alimentario; y como máximo 3000 mg de metilxantina por cada 100 g de producto alimentario. En los productos alimentarios que tienen una cantidad unitaria pequeña, tal como chocolate o pasta para untar, preferentemente el producto alimentario contiene al menos 300 mg, más preferentemente al menos 500 mg de metilxantina por cada 100 g; y preferentemente como máximo 20 000 mg, más preferentemente como máximo 10 000 mg por cada 100 g de producto alimentario.

Se puede envasar una cantidad unitaria de un producto alimentario en el contexto de la presente invención y se puede comercializar en forma de parte individual. Por ejemplo, se puede envasar helado en forma de unidades individuales, convirtiendo dicha porción individual en una cantidad unitaria en el contexto de la presente invención. El peso real o volumen de dicho producto envasado individualmente puede ser más elevado o más bajo que el indicado anteriormente para un tamaño de servicio convencional. Por ejemplo, las bebidas lácteas probióticas se consumen en botellas pequeñas, se envasan individualmente, presentando un volumen de aproximadamente 100 ml.

Se puede secar el producto alimentario y contiene menos de 40 % de agua en peso de la composición, preferentemente menos de 25 %, más preferentemente de 1 a 15 %. Alternativamente, el alimento puede ser sustancialmente acuoso y contiene al menos 40 % de agua en peso de la composición, preferentemente al menos 50 %, más preferentemente de 65 a 99,9 %.

- 5 Preferentemente, el alimento comprende uno o más nutrientes que pueden incluir carbohidratos (incluyendo azúcares y/o almidones), proteínas, grasas, vitaminas, minerales, fitonutrientes (incluyendo terpenos, compuestos fenólicos, organosulfuros o una de sus mezclas) o sus mezclas. El alimento puede ser bajo en calorías (por ejemplo, tiene un contenido energético de menos de 100 kCal por cada 100 g de la composición) o puede tener un elevado contenido calórico (por ejemplo tiene un contenido energético de más de 100 kCal por cada 100 g de la composición, preferentemente entre 150 y 1000 kCal). El alimento también puede contener sal, aromatizantes, colorantes, conservantes, antioxidantes, edulcorantes no nutritivos o una de sus mezclas.

- 10 También se prevé que el producto alimentario de acuerdo con la invención pueda comprender una composición de chocolate que se puede emplear como relleno, ingrediente y/o revestimiento para un producto de confitería. Por ejemplo, el chocolate se puede usar para revestir dulces helados (tales como helados, sorbetes, helados de hielo y similares) y/o el chocolate se puede dispersar dentro de un dulce de hielo.

Procedimiento de producción

La presente invención también proporciona procedimientos para la producción de productos alimentarios que se han enriquecido con una o más metilxantinas. La invención proporciona un procedimiento de enriquecimiento de un producto alimentario con una o más metilxantinas, que comprende las etapas:

- 20 a) disolver una o más metilxantinas en un medio acuoso, por ejemplo agua; la temperatura a la cual tiene lugar no es crítica, normalmente esta etapa se lleva a cabo a una temperatura entre 0 °C y 99 °C, por ejemplo a temperatura ambiente; preferentemente, la concentración de una o más metilxantinas es de al menos 0,5 gramos por litro, hasta la concentración máxima a la cual una o más metilxantinas son todavía solubles;
- 25 b) disolver un compuesto de polifenol polimérico que tiene un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol en un medio acuoso, por ejemplo, agua, a un pH entre 2 y 7; más preferentemente el pH está entre 2,5 y 5,5, del modo más preferido entre 3 y 5; la temperatura a la cual tiene lugar esto no es crítica, normalmente esta etapa se lleva a cabo a una temperatura entre 0 °C y 99 °C, por ejemplo a temperatura ambiente; preferentemente la concentración del compuesto de polifenol polimérico es de al menos 0,5 gramos por litro, hasta la concentración a la cual el compuesto de polifenol polimérico todavía es soluble;
- 30 c) mezclar los productos de las etapas a y b, para formar un precipitado; preferentemente a una temperatura mayor que 50 °C, normalmente la temperatura de esta etapa está entre 50 y 80 °C; de manera apropiada en esta etapa se forma un complejo entre una o más metilxantinas y el compuesto de polifenol polimérico, que normalmente conduce a la formación de un residuo que precipita; el complejo también se puede formar tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente;
- 35 d) añadir el producto de la etapa c a un producto alimentario; para enriquecer el producto alimentario con una o más metilxantinas, en el que el producto alimentario es una barrita de cereales, barrita de chocolate, galleta, condimento, dulces, postre, aperitivo, pasta para untar, helado, aliño, mayonesa, salsa, producto de panadería, manteca o queso.-

- 40 El medio acuoso puede ser agua. Alternativamente, el medio acuoso puede ser un ácido tal como ácido clorhídrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido fumárico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico o ácido fosfórico. Alternativamente en la etapa a, puede ser una base, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de magnesio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, fosfato de sodio o fosfato de potasio. Preferentemente, cuando la metilxantina (por ejemplo teobromina) no sea muy soluble en agua, entonces se disuelve en un medio acuoso a un pH relativamente bajo o relativamente elevado, por ejemplo a pH 2 o 13.

En la etapa a, también se pueden añadir una o más metilxantinas como constituyente de un extracto natural, que se dispersa o se disuelve en agua.

- 50 Preferentemente, la metilxantina se escoge entre uno o más del grupo que consiste en cafeína, teobromina, teofilina, paraxantina e isocafeína. Preferentemente, el compuesto de polifenol polimérico tiene un peso molecular por encima de 1000 gramos por mol, y más preferentemente el compuesto de polifenol polimérico comprende ácido tánico.

Preferentemente, la proporción en peso del compuesto de polifenol polimérico añadido en la etapa b a una o más metilxantinas añadidas en la etapa a es de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 3:1 a 1:3 gramos.

- 55 Preferentemente, el producto sólido de la etapa c se concentra antes de llevar a cabo las etapas de proceso adicionales. De manera apropiada, esta etapa de concentración se lleva a cabo por medio de separación del material complejo concentrado formado a partir del líquido restante; por ejemplo por medio de decantación,

centrifugación, o filtración, o cualquier otro procedimiento apropiado.

En un procedimiento apropiado, el producto de la etapa c se seca antes de la adición a un producto alimentario en la etapa d. Esta etapa de secado opcional se puede llevar a cabo por cualquier medio apropiado, por ejemplo por medio de secado por congelación, secado por pulverización, secado al aire, o cualquier otro procedimiento apropiado.

El complejo opcionalmente seco de metilxantinas y los compuestos de polifenol poliméricos son hidrófobos, lo cual puede conducir a dificultades cuando se dispersa el complejo en productos alimentarios acuosos. Por ejemplo, puede ocurrir que el complejo no se disperse bien en el producto alimentario, lo cual puede conducir a la formación de sedimentos o grumos del complejo. La dispersión del complejo en productos alimentarios no acuosos resulta más fácil de lograr que en productos acuosos, ya que el complejo tiene una mayor afinidad por el entorno no acuoso que por el entorno acuoso.

Con el fin de dispersar mejor el complejo en los productos alimentarios acuosos, preferentemente el producto de la etapa c que se ha secado se mezcla con un agente de dispersión en seco en una proporción en peso de 30:1 a 1:30 antes de la mezcla con el producto alimentario en la etapa d. Preferentemente, la proporción en peso entre el agente de dispersión y el complejo seco es de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 5:1 a 1:5, del modo más preferido de 3:1 a 1:3. Preferentemente, el agente de dispersión se escoge entre el grupo de celulosa microcristalina, azúcar de mesa, maltodextrina e inulina, y combinaciones de estos. No obstante, también se podrían usar otros agentes dispersantes, con tal de que se disuelvan bien o se dispersen bien en productos acuosos.

Por medio de la inclusión de los complejos en los productos alimentarios, se pueden preparar productos alimentarios que se han enriquecido con una o más metilxantinas, sin el sabor amargo asociado a las mismas. Un aspecto final de la invención es el uso de un producto alimentario de acuerdo con la invención para mejorar el estado de ánimo de la persona que consume el producto alimentario. Debido al menor amargor, la ingesta de metilxantinas será más elevada en comparación con los productos en los cuales las metilxantinas no se han sometido a formación de complejos, lo cual puede conducir a un mejor estado de ánimo del consumidor.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran de forma adicional la presente invención

Ejemplo 1. Producción de complejos secos de cafeína y ácido tánico

Se preparó una disolución de 40 gramos de ácido tánico (de Sigma-Aldrich, San Louis, MO, EE.UU, fórmula molecular $C_{76}H_{52}O_{46}$, $P_m = 1701,2$) en 500 ml de agua y se llevó a pH 4. Se preparó una disolución de 20 gramos de cafeína (de Fagron, Nieuwerkerk a/d IJssel, Países Bajos) en 500 ml de agua. Se mezclaron las dos disoluciones y el pH fue de 4,4. Posteriormente, se calentó la mezcla hasta 70 °C, y posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se separó el sedimento y se secó por congelación, seguido de molienda. Esto dio como resultado el complejo A.

Se preparó un segundo complejo B de forma similar, exceptuando que se llevó el pH de la disolución de ácido tánico a 5 en lugar de 4. Tras la mezcla con la disolución de cafeína, el pH fue de 5,3.

Se analizó el contenido de cafeína del producto por medio de análisis de nitrógeno-Kjeldahl. La cantidad de cafeína de los complejos A y B fue de 34,9 % en peso y 33,4 % en peso, respectivamente. Si cada molécula de ácido tánico (que comprende cinco residuos de ácido gálico) formase un complejo con 5 moléculas de cafeína, el contenido teórico de cafeína sería de 36,3 % en peso, mostrando que la cantidad estequiométrica (hasta el número de residuos de ácido gálico de terminación) de cafeína experimenta formación de complejos por parte del ácido tánico.

Se degustaron láminas de cada uno de los complejos A y B de ácido tánico/cafeína secos en la boca por parte de tres personas de ensayo. Mientras que la cafeína pura es percibida como muy amarga, especialmente cuando se mastica, el polvo de complejo seco no resultó amargo.

A modo de ejemplo comparativo, se prepararon un complejo de gamma-ciclodextrina (de Wacker Chemie AG, Munich, Alemania) y cafeína (de Fagron, Nieuwerkerk a/d IJssel, Países Bajos). Se disolvieron 110 gramos de gamma-ciclodextrina en 500 gramos de agua al tiempo que se agitaba a 25 °C. Se añadieron 16,5 gramos de polvo de cafeína a la mezcla al tiempo que se agitaba, todo a pH neutro. Se calentó la mezcla hasta 50 °C, y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Tras filtrar el residuo (un precipitado de gamma-ciclodextrina y cafeína), y lavar con agua, se secó el complejo por congelación. Se determinó el contenido de cafeína por medio de espectrofotometría, y se determinó que era de 13,8 % en peso del complejo. El contenido estimado de cafeína basado en precipitación equimolar fue de 13,0 %.

Ejemplo 2. Degustación de complejos de ácido tánico/cafeína en un sistema acuoso

Se prepararon tres muestras de yogur de vainilla de 20 g enriquecidas con cafeína por medio de mezcla de un polvo seco en el yogur; una contenía cafeína pura, una contenía el complejo A de ácido tánico/cafeína (preparado como

en el Ejemplo 1) y una contenía el complejo cafeína/gamma-ciclodextrina (preparado como en el Ejemplo 1). Cada muestra contenía la misma cantidad de cafeína, es decir, 30 miligramos. La cantidad de cafeína por cada 200 g de cantidad unitaria de servicio de yogur es de 300 miligramos. La muestra que contiene el complejo A de cafeína/ácido tánico comprende 560 miligramos de ácido tánico por cantidad unitaria de servicio de 200 gramos de yogur, lo que corresponde a una concentración de ácido tánico en el producto de 0,28 % en peso. Las dos personas de ensayo degustaron cada muestra y valoraron su amargor (tabla 3).

Tabla 3

Tipo de adición de cafeína	Cantidad de yogur de vainilla [g]	Cantidad de polvo [mg]	Cantidad de cafeína [mg]	Percepción de sabor
Cafeína pura	20	30	30	Claramente amargo
Complejo A de cafeína/ácido tánico (34,9 % de cafeína)	20	86	30	No amargo
Complejo de cafeína/gamma-ciclodextrina (13,8 % de cafeína)	20	217	30	Claramente amargo

A partir de estos experimentos, cuando se añade cafeína pura, o en forma de complejo con gamma-ciclodextrina, se percibe como amarga. La muestra que contiene cafeína en forma de complejo con ácido tánico no tiene sabor amargo.

Ejemplo 3. Degustación de complejos de cafeína/ácido tánico en un sistema continuo oleoso

Se enriquecieron tres muestras de aceite de girasol con cafeína por medio de mezcla de polvo seco con el aceite (de Albert Heijn, Países Bajos): una contenía cafeína pura, una contenía el complejo A de cafeína/ácido tánico (preparado como en el Ejemplo 1) y una contenía el complejo cafeína/gamma-ciclodextrina (preparado como en el ejemplo 1). Cada muestra contenía la misma cantidad de cafeína, 48 miligramos. La muestra que contenía el complejo A de cafeína/ácido tánico comprendía ácido tánico en una concentración en el producto de 0,9 % en peso. El aceite de girasol es un ejemplo de producto alimentario no acuoso. Dos personas de ensayo degustaron cada muestra y valoraron su amargor (tabla 4).

Tabla 4

Tipo de adición de cafeína	Cantidad de aceite de girasol [g]	Cantidad de complejo [mg]	Cantidad de cafeína [mg]	Percepción de sabor
Cafeína pura	10	48	48	Muy amargo
Complejo de cafeína/ácido tánico (lote A, 34,9 % de cafeína)	10	138	48	Ligeramente amargo tras degustación
cafeína/gamma-ciclodextrina (13,8 % de cafeína)	10	348	48	Muy amargo

A partir de estos experimentos, cuando se añade cafeína pura, o formando un complejo con gamma-ciclodextrina se percibe de forma inmediata como muy amarga. La muestra que contiene cafeína formando un complejo con ácido tánico no mostró sabor amargo; únicamente presentó un regusto ligeramente amargo.

Ejemplo 4. Degustación de complejos de cafeína/ácido tánico en chocolate

Se preparó chocolate con leche convencional con los siguientes ingredientes: sacarosa, mantequilla de cacao, masa de cacao, polvo de leche entera, aceite de mantequilla, lecitina, vainillina, poliricinoleato de poliglicerol (emulsionante). Se separó el chocolate en cuatro muestras de 25 gramos. Se enriquecieron tres muestras con cafeína por medio de mezcla de un polvo seco con el chocolate fundido; una contenía 120 mg de cafeína, una contenía 359 mg de complejo B de cafeína y ácido tánico (preparado como en el Ejemplo 1) y otra contenía 870 mg de complejo de cafeína/gamma-ciclodextrina (preparado como en el Ejemplo 1). La otra muestra fue un control a la

cual no se añadió nada.

Tabla 5

Polvo Añadido	mg de cafeína añadida por cada 25 g de chocolate
Ninguno	0
120 mg de cafeína pura	120
359 mg de complejo B de cafeína y ácido tánico	120
870 mg de complejo de cafeína y beta-ciclodextrina	120

- 5 Se completaron dos estudios por separado, cada uno de los cuales incluyó chocolate con leche común, la muestra con 120 mg de cafeína (no sometida a formación de complejos) y una de las muestras sometida a formación de complejos. Se atemperaron las muestras hasta la temperatura de servicio (-18 °C) durante 24 horas antes de la formación de equipos de trabajo. Se proporcionaron patatas fritas comunes, melón y agua con gas como agentes limpiadores de paladar.
- 10 Se seleccionó el procedimiento de calificación por pares para comparar los productos en cuanto a percepción del amargor. Se solicitó a veinticinco expertos adiestrados para que seleccionaran la muestra más amarga de cada par. Se usó un orden de presentación aleatorio de manera que cada experto evaluó todos los posibles pares con un orden aleatorizado dentro de los pares, entre los pares y entre los expertos. Se analizaron los datos por medio de cálculo de la T de Friedman estadística y el valor de comparación múltiple HSD de acuerdo con el procedimiento proporcionado por Meigaard et al. Sensory evaluation techniques - 2ª edición, CRC Press, Londres. Sobre todo, los
- 15 resultados de comparación a través de todo el conjunto de muestra mostraron lo siguiente (a un 5 % de nivel de significancia):

Cafeína formó complejo con ciclodextrina

- Se percibió el chocolate con leche común como menos amargo que las otras dos muestras.
- No se percibió diferencia significativa alguna en cuanto a amargor entre la muestra con 120 mg de cafeína en forma no sometida a formación de complejo y la muestra con 120 mg de cafeína sometida a formación de complejo con ciclodextrina. Se percibió que estas dos muestras fueron más amargas que el chocolate con leche común.

Cafeína formó complejo con ácido tánico

- Se percibió que la muestra con cafeína presente en forma no sometida a formación de complejo fue más amarga que las otras dos muestras.
- No se percibió diferencia significativa en cuanto al amargor entre la muestra con 120 mg de cafeína sometida a formación de complejo con ácido tánico y chocolate con leche común. Se percibió que estas dos muestras eran menos amargas que la muestra con cafeína presente en forma no sometida a formación de complejo.

Ejemplo 5. Dispersión de un complejo en un entorno acuoso

- 30 Cuando se dispersa un complejo en sistemas acuosos en ocasiones se forman grumos (dependiendo del procedimiento de dispersión y mezcla). Con el fin de mejorar la dispersión del complejo A de cafeína/ácido tánico en los productos acuosos, se mezcló con celulosa microcristalina (Avicel PH-102, de FMC BioPolymer) en una proporción en peso de 1:1. Esta mezcla de complejo A y celulosa se dispersó fácilmente y muy bien en yogur.

Ejemplo 6. Producción de complejos de teobromina/ácido tánico

- 35 De forma similar a los complejos de cafeína del ejemplo 1, se produjeron complejos de teobromina con ácido tánico. Se disolvió la teobromina a una concentración de 1 gramo por litro a 80 °C; se escoge esta concentración baja debido a la baja solubilidad de la teobromina. Se prepararon dos lotes de mezclas de disolución de teobromina y ácido tánico a pH 3,6 y 4,6, respectivamente. Se secaron y molieron los precipitados.

- 40 Se usó un procedimiento ligeramente modificado para hacer que la formación de complejo de teobromina y ácido tánico fuera más eficaz. La disolución de teobromina en NaOH 1M permite concentraciones más elevadas y, por tanto, rendimientos más elevados del complejo. Se preparó una disolución de 44 gramos de ácido tánico (de Sigma-Aldrich, San Louis, MO, EE.UU., fórmula molecular $C_{76}H_{52}O_{46}$, Pm = 1701,2) en 1 l de agua a 70 °C. Se disolvió

teobromina (de Fagron, Nieuwerkerk a/d IJssel, Países Bajos) a 144 g/kg de NaOH 1M. Se mezclaron las dos disoluciones con una proporción de disolución de ácido tánico con respecto a disolución de teobromina de 13:2. Durante la mezcla, se controló el pH para que fuera ≤ 7 , y posteriormente se redujo hasta un valor de pH entre 3 y 6. Posteriormente, se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se separó el sedimento y se secó por congelación, seguido de molienda. Esto tuvo como resultado el complejo deseado de teobromina/ácido tánico, cuyo contenido de teobromina se analizó por medio de análisis de nitrógeno de DUMAS. Se prepararon tres lotes de complejo a valores de pH de 3,1, 4,4 y 5,6, respectivamente, presentando todos ellos un contenido de teobromina de 29 %.

Se degustó una lámina del complejo seco de teobromina/ácido tánico en la boca por parte de tres personas de ensayo. Mientras que teobromina pura fue percibida como muy amarga, especialmente al masticarla, el polvo de complejo seco no presentó sabor amargo.

Ejemplo 7: Degustación de complejos de teobromina en helado

Se preparó un helado convencional con los siguientes ingredientes: agua, sacarosa, LF9 (jarabe de azúcar), polvo de leche desnatada, aceite de coco, goma de algarrobo & carragenina L100 (estabilizadores), HP60 & HP72 (emulsionantes), beta caroteno y aromatizante de vainilla. Se separó el helado en 5 muestras, cada una de 1000 g. Se enriquecieron tres muestras con teobromina por medio de la adición de diferentes cantidades del complejo de teobromina/ácido tánico preparado en el ejemplo 6 (a pH 5,6), junto con carboximetil celulosa (CMC) que se añadió para compensar las diferencias de textura arenosa provocadas por la adición de polvo, es decir, por medio de la adición de CMC, todas las muestras fueron de textura arenosa. Esto evita que los miembros del panel se distraigan mediante las diferencias de textura arenosa entre las muestras. Una muestra se enriqueció con teobromina (es decir, no en forma de un complejo), con el mismo nivel de teobromina que la cantidad más baja de complejo. La otra muestra fue un control al cual únicamente se añadió CMC.

Tabla 6

Polvo añadido	mg de teobromina por 69 g de helado
10 g de CMC	0
2,9 g de teobromina pura y 10 g de CMC	200
10 g de complejo y 10 g de CMC	200
20 g de complejo y 10 g de CMC	400
32,5 g de complejo y 10 g de CMC	650

Un panel sensorial adiestrado evaluó la percepción de amargor de estos productos usando un procedimiento de calificación por pares. Se usó un orden de presentación aleatorio de forma que cada experto evaluó todo los posibles pares con orden aleatorizado dentro de los pares entre los 20 expertos. El orden de presentación de estos pares se sometió a aleatorización a través de los expertos en la sesión. Se solicitó a cada par de asesores que seleccionaran la muestra que percibieran como más amarga. Se atemperaron las muestras hasta -18 °C durante 24 horas antes de la formación de equipos de trabajo. Se proporcionaron galletas de agua y agua con gas como agentes limpiadores de paladar. Se solicitó a los expertos la consideración del sabor amargo de cada muestra durante aproximadamente 1 minuto para minimizar el efecto de prolongación o acumulación en su selección de la muestra más amarga en cada par. Se analizaron los datos por medio del cálculo de la T de Friedman estadística de ensayo y el valor de comparación múltiple HSD como en el ejemplo 4.

Sobre todo, los resultados comparados a través de todo el conjunto de muestras mostraron lo siguiente (a un nivel de significación de 5 %):

- Se percibió el helado sin teobromina como menos amargo que las otras cuatro muestras.
- Se percibió la muestra con 200 mg de teobromina presente en forma sometida a formación de complejo como más amarga que el helado sin teobromina pero menos amarga que la muestra con un nivel equivalente de teobromina no sometida a formación de complejos.
- No se percibió que las muestras con 400 mg y 650 mg de teobromina sometida a formación de complejos con ácido tánico y la muestra con 200 mg de teobromina no sometida a formación de complejos tuvieran un amargor significativamente diferente una de otra. No obstante, fueron más amargas que la muestra sin teobromina y la

muestra con 200 mg de teobromina en un complejo. De este modo, por medio del uso de un complejo, se puede añadir una cantidad mayor de teobromina para el mismo amargor.

Ejemplo 8. Degustación de complejos de teobromina en pastas para untar

Se produjo un pasta para untar de bajo contenido graso enriquecida con potasio usando una formulación convencional, pero sin colorante y aromatizante. Se separó la pasta para untar en siete muestras en las cuales se mezclaron polvos secos como se muestra a continuación: una sin adición, una con ácido tánico (control positivo 1), una con teobromina (control positivo 2), una con teobromina y ácido tánico (control positivo 3), y tres con los complejos de teobromina/ácido tánico preparados en el Ejemplo 6 a pH 3,1, 4,4 y 5,6 respectivamente. Se ajustaron las cantidades de teobromina en los controles positivos con la cantidad de teobromina de los complejos, y se ajustaron las cantidades de ácido tánico en los controles positivos con las cantidades de ácido tánico de los complejos.

Tabla 7

Muestra	Polvo Añadido (por cada 20 g de pasta para untar)
1	Nada
2	0,5 g de teobromina
3	1,2 g de ácido tánico
4	0,5 g de teobromina y 1,2 g de ácido tánico
5	0,5 g de teobromina y 1,2 g de ácido tánico sometidos a formación de complejos a pH 3,1
6	0,5 g de teobromina y 1,2 g de ácido tánico sometidos a formación de complejos a pH 5,6
7	0,5 g de teobromina y 1,2 g de ácido tánico sometidos a formación de complejos a pH 4,4

Se solicitó a cada experto que comparara los productos en cuanto a la percepción de amargor, y que juzgara si se percibió una muestra como amarga (es decir, si o no). De forma unánime, las muestras 2, 3 y 4 se percibieron como amargas; las muestras 1, 5, 6 y 7 se percibieron como neutras a ligeramente amargas. Estos resultados indican que:

- Se percibió que las pastas para untar con teobromina/ácido tánico fueron menos amargas que las pastas para untar bien con teobromina o bien con ácido tánico solos o en combinación.
- El pH durante la formación de complejos de teobromina/ácido tánico no afectó de forma significativa a la percepción de amargor.

Ejemplo 9. Formación de complejos de teobromina con polifenoles medido por medio de RMN

Se investigó la formación de complejos de teobromina con polifenoles obtenidos a partir de una diversidad de fuentes por medio de experimentos de valoración de espectroscopia de RMN ^1H . Los polifenoles usados fueron: ácido tánico (Sigma-Aldrich, Países Bajos) y polifenoles de manzana (Applepheron™ SH-AM Toddbotanicals, EE.UU.), polifenoles de semillas de uva (Mega Natural BP Grape Seed Extract - Polyphenolics, EE.UU.) y polifenoles de té verde (Sunphenon 90LB Tea Polyphenols Green Tea Extract - Tai Yo Kagaku CO., LTD., Japón).

Se llevaron a cabo los experimentos en un espectrómetro de estado líquido Bruker AVANCE 3 600 MHz equipado con una crio-sonda de 5 mm y un sistema unitario de temperatura variable con una precisión de 0,2 grados. Se referenciaron los desplazamientos químicos de ^1H con respecto a TSP como patrón. Se registró la señal que consistió en 65k puntos y un tiempo de residencia de 60 μs tras un pulso intenso de 90° de duración 6 μs . Se eliminó la señal de agua por medio de una técnica de irradiación continua. El tiempo experimental normal por cada muestra fue de 22 minutos en las condiciones de tiempo de repetición de 20 s, 32 acumulaciones y 10 minutos de tiempo de espera para estabilización de la temperatura. Se llevaron a cabo los experimentos a 27 °C. Se registró el espectro de teobromina y se comparó con los espectros obtenidos en presencia de polifenoles a diferentes concentraciones.

Se determinó el desplazamiento químico de la teobromina como función de la concentración de polifenol a partir de los espectros de RMN (se observan cambios de desplazamiento químico cuando teobromina se une al polifenol). Los datos mostraron que teobromina formó un complejo con cada uno de los polifenoles investigados. Por tanto, también cabe esperar que estos complejos suministren metilxantinas en una forma no amarga o menos amarga.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un producto alimentario enriquecido con una o más metilxantinas, que comprende una cantidad total de 100 a 3000 miligramos de metilxantinas por cantidad unitaria del producto alimentario,
5 que además comprende un compuesto de polifenol polimérico que tiene un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol y que está sometido a formación de complejo con la una o más metilxantinas, en el que la proporción en peso del compuesto de polifenol polimérico con respecto a la una o más metilxantinas es de 10:1 a 1:10, en el que el producto alimentario es una barrita de cereales, barrita de chocolate, galleta, condimento, dulces, postre, aperitivo, pasta para untar, helado, aliño, mayonesa, salsa, producto de panadería,
10 manteca o queso.
- 2.- Un producto alimentario de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la metilxantina es seleccionada entre una o más del grupo que consiste en cafeína, teobromina, teofilina, paraxantina e isocafeína.
- 15 3.- Un producto alimentario de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende cafeína en una cantidad de 20 a 500 miligramos por cantidad unitaria del producto alimentario.
- 4.- Un producto alimentario de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende teobromina en una cantidad de 80 a 2980 miligramos por cantidad unitaria del producto alimentario.
20
- 5.- Un producto alimentario de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende cafeína en una cantidad de 20 a 500 miligramos y teobromina en una cantidad de 80 a 2980 miligramos por cantidad unitaria del producto alimentario.
- 25 6.- Un producto alimentario de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto de polifenol polimérico tiene un peso molecular mayor de 1000 gramos por mol.
- 7.- Un producto alimentario de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto de polifenol polimérico comprende ácido tánico.
30
- 8.- Un producto alimentario de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el producto alimentario comprende chocolate, y el chocolate ha sido enriquecido con una o más metilxantinas.
- 9.- Un procedimiento de enriquecimiento de un producto alimentario con una o más metilxantinas, que comprende las etapas:
35
 - a) disolver una o más metilxantinas en un medio acuoso;
 - b) disolver un compuesto de polifenol polimérico que tiene un peso molecular igual o mayor que 500 gramos por mol en un medio acuoso, a un pH entre 2 y 7;
 - 40 c) mezclar los productos de las etapas a y b, para formar un precipitado;
 - d) añadir el producto de la etapa c a un producto alimentario en el que el producto alimentario es una barrita de cereales, barrita de chocolate, galleta, condimento, dulces, postre, aperitivo, pasta para untar, helado, aliño, mayonesa, salsa, producto de panadería, manteca o queso.
- 45 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto de polifenol polimérico comprende ácido tánico.
- 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que el producto de la etapa c es secado antes ser añadido a un producto alimentario de la etapa d.
50
- 12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el producto de la etapa c que ha sido secado, se mezcla con un agente de dispersión seco en una proporción en peso de 30:1 a 1:30, antes de ser mezclado con el producto alimentario de la etapa d.
- 55 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que los agentes de dispersión son seleccionados entre el grupo de celulosa microcristalina, azúcar de mesa, maltodextrina e inulina, y combinaciones de éstos.
- 14.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que en la etapa a, la metilxantina se disuelve en un medio acuoso que es un ácido o una base.
60
- 15.- El uso de un producto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para mejorar el estado de ánimo de la persona que consume el producto alimentario.