



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 944**

51 Int. Cl.:
A23L 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06745100 .5**

96 Fecha de presentación : **16.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1901617**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Composiciones edulcorantes.**

30 Prioridad: **14.07.2005 IL 169678**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.04.2010

73 Titular/es: **Innova S.A.**
26 bis, rue Albert - 1er
1117 Luxembourg, LU

72 Inventor/es: **Baniel, Avraham**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 336 944 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones edulcorantes.

5 La presente invención se refiere a composiciones edulcorantes. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones edulcorantes de carbohidratos que tienen un mayor poder edulcorante y un menor contenido calórico por peso que los exhibidos por el componente de carbohidrato de las mismas, y a métodos para su preparación.

10 La sucrosa, glucosa, fructosa y otros monosacáridos y disacáridos dulces son totalmente metabolizados cuando se consumen en alimentos. De este modo, para cada edulcorante de carbohidrato natural la provisión de dulzor está correlacionada con la provisión de calorías en una proporción rígidamente fija. La presente invención proporciona la manipulación de esta proporción de manera que un dulzor deseado puede correlacionarse con valores calóricos más bajos. Esto se consigue a través de la presentación del edulcorante de carbohidrato en forma de una composición que pertenece a una clase de composiciones descritas más adelante. Dicho de manera diferente, se retiene la percepción
15 de dulzor de un edulcorante de carbohidrato al tiempo que se reduce su valor calórico en virtud de proporcionarse en una composición como la descrita más adelante.

20 La US 2004/0161498 describe cápsulas o partículas de tamaño micro- y nano-métrico, para introducirse en alimentos sin afectar a las propiedades organolépticas u otras propiedades de los alimentos.

La EP-A-1447074 describe nano-partículas que tienen un diámetro de 1-10 nm que pueden ser asociadas con un azúcar.

25 La US-B1-6248378 describe nano-partículas que pueden ser revestidas con un edulcorante.

La US 2005/130240 describe partículas metálicas revestidas con azúcares.

30 De acuerdo con la presente invención se proporciona ahora una composición edulcorante que comprende una nano-partícula de núcleo, inorgánica, compatible con los alimentos, en asociación con un carbohidrato edulcorante, en donde dicha nano-partícula comprende moléculas de oxígeno expuestas, contenidas en su composición química a lo largo de la superficie de la misma y que están asociadas con dicho carbohidrato edulcorante, y en donde dicha nano-partícula de núcleo, con dicho revestimiento de carbohidrato edulcorante, exhibe un dulzor acentuado en comparación con una cantidad comparable de carbohidrato edulcorante en forma libre, sin asociar.

35 En modalidades preferidas de la presente invención, dichas nano-partículas son de un tamaño comprendido entre 3 nm y 100 nm aproximadamente.

40 En modalidades especialmente preferidas de la presente invención, dichas nano-partículas son de un tamaño comprendido entre 5 nm y 50 nm aproximadamente.

En modalidades particularmente preferidas de la presente invención, dichas nano-partículas son dispersables en agua y, con preferencia, son sustancialmente insolubles en agua.

45 Puesto que se contempla que las composiciones edulcorantes, en al menos algunas de sus aplicaciones, se incorporen en productos alimenticios, dichas nano-partículas son compatibles con los alimentos.

En modalidades preferidas de la presente invención, dichos núcleos de nano-partículas están formados por nano-partículas inorgánicas.

50 En una modalidad especialmente preferida de la presente invención, dichos núcleos de nano-partículas están formados por nano-sílices.

55 En estas modalidades preferidas, dichas nano-sílices portan en su superficie grupos -OH y cadenas Si-O-Si y sus componentes de oxígeno están enlazados a grupos carbohidrato que se adhieren a las mismas.

Como podrá entenderse, las composiciones de carbohidratos antes mencionadas consisten en nano-partículas separadas que exponen, sobre su superficie, moléculas de uno o varios carbohidratos. Cada nano-partícula está formada por una nano-partícula de núcleo asociada estrechamente con un revestimiento de carbohidrato edulcorante.

60 Las nano-partículas que sirven en la puesta en práctica de esta invención satisfacen preferentemente un número de condiciones, incluyendo las siguientes:

- a) dichas partículas tienen preferentemente un tamaño comprendido entre 3 nm y 100 nm, con suma preferencia entre 5 nm y 50 nm, en donde el término "tamaño" tal y como aquí se emplea ha de entenderse como significando la distancia máxima entre dos puntos en la nano-partícula;
- b) dichas partículas contienen, como parte de su constitución molecular, oxígeno que queda expuesto sobre la superficie de la nano-partícula;

- c) dichas partículas son dispersables pero no solubles en agua;
- d) dichas partículas son compatibles con los alimentos.

5 A continuación se ofrecen ejemplos ilustrativos de lo anterior. Los mismos pueden servir como una vía fácil de seguir por cualquier químico competente o técnico en alimentos.

Nano-sílices

10 Las nano-sílices, preparadas generalmente mediante procedimientos de precipitación en fase acuosa, pueden ser consideradas como los productos de condensación de ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$. Las mismas portan sobre su superficie prácticamente el grueso de los grupos -OH que no tomaron parte en la condensación y que forman las cadenas Si-O-Si que definen la nano-partícula. Estos hidroxilos interaccionan fuertemente con agua en virtud del enlace de hidrógeno y de otras fuerzas intermoleculares: un fenómeno fundamental estudiado ampliamente. El oxígeno de las cadenas
15 Si-O-Si que queda expuesto sobre la superficie también interacciona con agua, aunque en un menor grado. Estas interacciones con agua son reemplazadas (como se explicará con mayor detalle a continuación) por interacciones con carbohidratos para formar los materiales compuestos edulcorantes en partículas reivindicados en esta invención. La sílice liberada tras la ingestión de dichos materiales compuestos no es absorbida en el cuerpo humano y, de este modo, es inherentemente inocua. De hecho, como es sabido, las sílices finas sirven en la producción industrial de alimentos,
20 por ejemplo como moduladores de la consistencia. Se pueden considerar las nano-partículas distintas de la sílice que son inocuas o deseables para una finalidad especial o incidental, por ejemplo el sulfato de bario.

De acuerdo con la presente invención se ha comprobado de manera sorprendente que si se elimina agua de una suspensión acuosa de nano-partículas fuertemente hidratadas que contiene carbohidratos en solución - siempre que
25 la eliminación del agua sea muy rápida - tiene lugar la asociación de nano-partículas y carbohidratos. El grado de la asociación varía con la tecnología particular adoptada y con características específicas de materiales, proporciones, etc. El grado de asociación puede ser evaluado por la velocidad y grado de recuperación de carbohidratos no asociados cuando la composición en bruto seca formada en la deshidratación, por regla general en forma de polvo fino, se redispersa en agua. La evaluación más relevante con respecto a la presente invención es naturalmente la evaluación
30 comparativa de dulzor del carbohidrato edulcorante seleccionado en forma libre sin asociar y cuando se encuentra en una composición. Dichos ensayos de evaluación comparativa se describen en relación con los ejemplos ofrecidos más adelante.

Una explicación especulativa de la asociación mediada por la deshidratación sería que los grupos oxigenados sobre
35 las nanopartículas y sobre los carbohidratos, transitoriamente en un estado desprovisto de agua, interaccionan en un proceso de reducción de energía similar a la hidratación como si el carbohidrato, a través de sus hidroxilos, reemplazara al agua. Naturalmente, algunos hidroxilos existentes en el nano-núcleo podrían interaccionar con hidroxilos de los carbohidratos con eliminación de agua. Sin embargo, esto es irrelevante ya que todos los contenidos en carbohidratos se recuperan tras la hidrólisis. El modo de preparación y la medición del dulzor de una composición específica se
40 definen de manera completa en los términos de la presente invención.

Todos los modos de realizar un secado muy rápido serían adecuados para preparar materiales compuestos, con la condición de que es necesario evitar temperaturas que entrañen la descomposición de los carbohidratos. La evaporación instantánea es un modo eficaz que puede ser aplicado a través de técnicas diversas ya bien conocidas. Así, por
45 ejemplo, una suspensión de nano-celulosa en sucrosa acuosa puede ser secada de una manera eficaz mediante secado por aspersión en nitrógeno, o esparcirse como una capa delgada, secarse bajo vacío - condiciones que impiden la oxidación, controlándose al mismo tiempo preferentemente en una temperatura que no exceda 150°C con el fin de evitar la degradación térmica.

50 Aunque la invención será descrita ahora en relación con ciertas modalidades preferidas en los siguientes ejemplos, al objeto de que sus aspectos puedan entenderse y apreciarse de forma más completa, todo ello no ha de ser considerado como que la invención queda limitada a estas modalidades particulares. Por el contrario, intentan cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que pueden incluirse dentro del alcance de la invención tal como queda definida por las reivindicaciones adjuntas. De esta manera, los siguientes ejemplos, que incluyen modalidades efectivas,
55 servirán para ilustrar la puesta en práctica de esta invención, quedando entendido que los particulares mostrados son solo a modo de ejemplo y con la finalidad de exponer de forma instructiva las modalidades efectivas de la presente invención y que, por tanto, se ofrecen al objeto de aportar lo que se cree que es la descripción más útil y fácilmente entendible de los procedimientos de formulación, así como de los principios y aspectos conceptuales de la invención.

60 En los siguientes ejemplos, los materiales que fueron empleados son:

- 1) Sucrosa adquirida en una droguería descrita en el envase como "azúcar granulado puro".
- 2) Sílice coloidal comercial de DuPont "LudoxSK, Sílice (como SiO_2) 25% en peso; área superficial específica,
65 230 m^2/g ".

ES 2 336 944 T3

Ejemplo 1

Se disolvieron 5,75 g de sucrosa en 10 g de LudoxSK (que contenía 7,5 g de agua y 2,5 g de sílice) calentando suavemente a 50°C aproximadamente para disminuir la viscosidad y acelerar la disolución. Sobre un plato Petri de 7 cm de diámetro se esparcieron aproximadamente 10 g del material líquido resultante de forma homogénea y se colocó en un horno eléctrico a 60°C para su secado durante la noche. La solución antes del secado fue marcada como E1-1 y la composición en bruto de acuerdo con la presente invención que se obtuvo como polvo seco se marcó como E1-2. En esta última se calculó y confirmó analíticamente que consistía generalmente en 70% de sucrosa y 30% de sílice.

Ejemplo 2

Se disolvieron 5,75 g de sucrosa en 10 g de LudoxSK y 1 ml de H₂O añadida para descender la viscosidad. El líquido así obtenido pudo dispensarse desde una boquilla bajo presión mecánica como una niebla fina. Se realizaron experimentos en un secador por aspersión de banco de laboratorio consistente en un recipiente cilíndrico alimentado desde la parte superior con líquido mediante una boquilla que aceptaba el líquido bajo presión regulada y por vapor alimentado a través de un tubo concéntrico con la boquilla. Se proporcionaron la recogida de polvo y la salida de vapor mediante técnicas convencionales. Cada experimento se puso en marcha alimentando, a presión atmosférica, vapor de agua supercalentado a 170°C para elevar la temperatura de salida de la cámara secadora a 110°C en cuyo momento se puso en marcha el procedimiento de pulverización y la temperatura se mantuvo en todo momento en 110°C/120°C mediante ajuste del flujo de vapor de agua. Se realizó un ensayo preliminar en un secado de una solución de sucrosa al 40% bajo las condiciones descritas anteriormente. La sucrosa se recuperó como un polvo fino que exhibía un matiz amarillento muy claro pero ningún cambio en el sabor en comparación con el que pudo percibirse en el azúcar de entrada. Posteriormente se llevaron a cabo varios experimentos con solución de sucrosa en LudoxSK con lo que se obtuvo la correspondiente composición, de acuerdo con la presente invención - marcada con E2 - 70% de sucrosa, 30% de sílice mediante cálculo y también por análisis (de este modo igual en cuanto al contenido en componentes de E1-2 - con propiedades de sabor consistentes).

Ejemplo 3

En este caso la deshidratación se efectuó en el mismo secador por aspersión como en el ejemplo 2 aplicando un vapor supercalentado pero diferenciándose del primero en relación a dos parámetros operativos:

- a. El vapor supercalentado consistía en 2-propanol a 160°C;
- b. La cámara de pulverización se mantuvo en 90°C.

En un experimento preliminar con solución de sucrosa al 40%, se estableció una recuperación perfecta de sucrosa. La composición en bruto (sucrosa/sílice 70/30) de este ejemplo fue marcada como E3.

Ejemplo 4

Se introdujeron gota a gota, mediante un dispensador a presión, 15,75 g de solución de LudoxSK/sucrosa (como en el ejemplo 1) en 200 g de 2-propanol líquido mantenido a 120°C en un autoclave. La presión se hizo descender entonces liberando vapor (que consistía en IPA y H₂O) con lo que se estableció la presión atmosférica y la temperatura descendió a 83°C (que es muy próxima a 82,5°C que es el punto de ebullición del 2-propanol bajo presión atmosférica). El contenido del autoclave se vertió suavemente en un embudo separador y la fase de suspensión espesa líquida inferior se separó y se secó bajo vacío. El polvo casi incoloro obtenido se marcó como E4. La fase líquida superior fue analizada y resultó que no contenía H₂O y solo trazas de sucrosa.

Ejemplo 5

Dulzor comparativo de composiciones de sucrosa y de sucrosa/nano-sílice

Se llevaron a cabo evaluaciones del dulzor mediante el procedimiento del panel de sabor estándar. La referencia fue una solución de sucrosa 7,5 en 100 de agua evaluada en comparación con una de 10 (presumiblemente derivada de sucrosa 7,5) de cada composición en bruto en 100 de agua. Todas las composiciones se dispersaron fácilmente en agua para formar líquidos claros a ligeramente opalescentes. En los casos de dulzor acentuado, se realizaron comparaciones con soluciones de concentraciones incrementadas (marcadas con C) expresadas como sucrosa por 100 de agua. Un factor de acentuamiento fue definido por C/7,5. Los resultados se ofrecen en la siguiente tabla. Las soluciones cuyo sabor fue probado se probaron de nuevo después de 24 horas. No se observaron cambios importantes en el dulzor.

ES 2 336 944 T3

COMPOSICION	E1-1	E1-2	E2	E3	E4
Descripción	Mezcla antes de la evaporación	Secado lento a 60° C	Secado por aspersión con vapor de agua supercalentado	Secado por aspersión con vapor disolvente	Deshidratación con disolvente líquido supercalentado
Equivalente de sucrosa C	7,5	Con posibilidad marginalmente por encima de 7,5	15/16	14/18	18/20
Factor de acentuamiento	1 acentuamiento nulo	1 acentuamiento nulo	2 dulzor de dos veces	2 dulzor de dos veces	dulzor de 2,5-2,5 veces
% estimado de sucrosa no asociada si se asigna un acentuamiento de <u>diez veces</u> a la composición de acuerdo con la presente invención			92%	92%	85%
% estimado de sucrosa no asociada si se asigna un acentuamiento de <u>cinco veces</u> a la composición de acuerdo con la presente invención			75%	75%	62%

Los valores de dulzor comparativos ofrecidos en la tabla respecto de la composición de sucrosa/sílice de los cuatro ejemplos establecieron de forma clara que:

- En solución acuosa la sucrosa no es afectada por la presencia de nano-sílice antes o después del secado mediante un proceso de deshidratación lenta como en el ejemplo 1.
- El acentuamiento del dulzor se presenta cuando el secado es impulsado por un proceso de deshidratación rápida tal como vaporizando agua bajo una “transferencia de calor rápida” en un ΔT considerable (ejemplos 2 y 3).
- El acentuamiento del dulzor también se presenta de hecho a través de la deshidratación rápida impulsada mediante la extracción con disolvente de agua a una temperatura por encima del punto de ebullición del disolvente como en el ejemplo 4.

Los resultados anteriores pueden ser explicados de forma simple asumiendo que las composiciones en bruto consisten en carbohidrato edulcorante recuperado de manera inalterada mediante secado y en la composición de acuerdo con la presente invención en donde el carbohidrato está asociado con un material de nano-núcleo con lo que se presenta un acentuamiento del dulzor. De esta manera, los valores de acentuamiento observados con respecto a cualquier composición en bruto no cuantifican el acentuamiento finalmente obtenible mediante un par seleccionado de un nano-núcleo y un edulcorante de carbohidrato tal como se ilustra por los acentuamientos arbitrariamente asumidos y por el contenido en carbohidrato libre no asociado, que ha sido calculado, en las dos filas inferiores de la tabla.

La práctica de esta invención implica convenientemente solo tecnologías bien conocidas y beneficios de un espacio de opciones muy amplias de materiales y procedimientos para crear de manera económica los nuevos edulcorantes contruidos para usos determinados. Para cualquier par de nano-núcleo/carbohidrato seleccionado a desarrollar, la optimización puede ponerse en juego según varios parámetros regulables: relaciones de núcleo/carbohidrato que se alimentan a la deshidratación; tipos de deshidratación; accionamientos de la composición en bruto obtenida en cada establecimiento de las opciones anteriores para acentuar los niveles de dulzor - representando todo lo anterior manipulaciones que serán evidentes para el experto en la materia.

Una explicación especulativa del acentuamiento del dulzor puede constituirse en base a tres supuestos:

- Los carbohidratos en una composición de acuerdo con la presente invención serán percibidos probablemente por los receptores del dulzor.
- El nano-tamaño de las partículas de la composición de acuerdo con la presente invención hace posible velocidades de difusión más lentas que caracterizan moléculas de carbohidratos sin asociar, prolongando con ello la percepción del dulzor.
- El nano-tamaño de las partículas de la composición de acuerdo con la presente invención consigue también su interacción de manera simultánea con varios receptores próximos resultando ello en la intensificación de la percepción del dulzor.

ES 2 336 944 T3

El supuesto (a) es validado por hechos experimentales presentados en esta invención. Los supuestos (b) y (c) podrían ser muy bien elementos de un único mecanismo.

Será evidente para los expertos en la materia que la invención no queda limitada a los detalles de los ejemplos ilustrativos anteriores y que la presente invención puede incorporarse en otras formas específicas sin desviarse por ello de los atributos esenciales de la misma y, por tanto, es deseable que las presentes modalidades y ejemplos sean considerados en todos sus aspectos como ilustrativos y no como limitativos, haciendo referencia a las reivindicaciones adjuntas, más que a la descripción anterior, y que todos los cambios que caigan dentro del significado y grado de equivalencia de las reivindicaciones han de ser contemplados por tanto como abarcados por las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición edulcorante que comprende una nano-partícula de núcleo, inorgánica, compatible con los alimentos, en asociación con un carbohidrato edulcorante, en donde dicha nano-partícula comprende moléculas de oxígeno expuestas, contenidas en su composición química a lo largo de la superficie de la misma, y que están asociadas con dicho carbohidrato edulcorante, y en donde dicha nano-partícula de núcleo, con dicho revestimiento de carbohidrato edulcorante, exhibe un dulzor acentuado en comparación con una cantidad comparable de carbohidrato edulcorante en forma libre, sin asociar.

2. Una composición edulcorante según la reivindicación 1, en donde dichas nano-partículas son de un tamaño comprendido entre 3 nm y 100 nm.

3. Una composición edulcorante según la reivindicación 1, en donde dichas nano-partículas son de un tamaño comprendido entre 5 nm y 50 nm.

4. Una composición edulcorante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas nano-partículas son dispersables en agua.

5. Una composición edulcorante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas nano-partículas son sustancialmente insolubles en agua.

6. Una composición edulcorante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende núcleos de nano-partículas que consisten en nano-sílices.

7. Una composición edulcorante según la reivindicación 6, en donde dichas nano-sílices portan en su superficie grupos -OH y cadenas Si-O-Si, y sus componentes de oxígeno están enlazados a dichos grupos carbohidrato asociados.