

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 274**

51 Int. Cl.:

**A23D 7/005** (2006.01)

**A23L 27/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2017 PCT/EP2017/080328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2018 WO18096092**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2017 E 17801478 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3544445**

54 Título: **Composiciones alimenticias que contienen aceite vegetal y mezcla con propiedades estabilizantes**

30 Prioridad:

**25.11.2016 EP 16200705**

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

**03.03.2021**

73 Titular/es:

**UNILEVER IP HOLDINGS B.V. (100.0%)  
Weena 455  
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**EGGERS, MARCUS;  
ERMACORA, ALESSIA;  
KINDEL, GÜNTER, GEORG;  
KOHLENBERG, BIRGIT, HANNA, ELFRIEDE;  
KRAMMER, GERHARD, EDUARD;  
SCHULZE, NICOLE, MARITA;  
SICART, JULIE, ALINE, MICHELE;  
STÜRTZ, MELANIE y  
TIJSSEN, RENSKÉ, LEONARDA, MARGRIET**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 809 274 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 alimenticias que contienen aceite vegetal y mezcla con propiedades estabilizantes

5 La presente invención se refiere a composiciones alimenticias que contienen aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados y/o poliinsaturados, que contienen, además, una mezcla con propiedades estabilizantes. La invención también se refiere además al uso de esa mezcla para reducir la oxidación de aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados y/o poliinsaturados.

#### 10 Antecedentes de la invención

Por lo general, los aceites vegetales que se utilizan en las composiciones alimenticias contienen ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados. En particular, los dobles enlaces en estos ácidos grasos conducen a sensibilidad para la oxidación. Esto puede conducir a la generación de productos de oxidación que pueden afectar negativamente a la composición alimenticia, dado que estos productos pueden conducir a impresiones sensoriales desagradables o no deseadas, tales como mal olor y mal sabor. Estos procesos de oxidación pueden promoverse por el almacenamiento prolongado de los productos alimenticios, el uso de ingredientes sensibles, el contenido metálico de ciertos ingredientes que pueden promover la oxidación, etc. Por tanto, la degradación oxidativa del aceite vegetal conduce, con frecuencia, a un valor decreciente de los productos alimenticios. Un ingrediente común para reducir la oxidación del aceite vegetal suele ser EDTA, ácido etilendiaminatetraacético. Este compuesto ejerce quelación de iones metálicos como el hierro y, de esta forma, evita que el ion metálico pueda catalizar el proceso de oxidación del ácido graso en el aceite vegetal. El EDTA es muy eficaz, no obstante, el consumidor también lo percibe como una sustancia química. Dado que los consumidores se esfuerzan por comer productos alimenticios naturales, también se observa un esfuerzo entre los productores de alimentos por eliminar los compuestos que se consideran como una "sustancia química" de los productos alimenticios.

El documento WO 2013/189709 A1 se refiere a un método de producción de una mayonesa sin EDTA mediante el uso de una combinación de jugo de uva reducido, ácido acético y proteínas, mediante lo cual se dan a conocer ácido tartárico y ácido málico, así como también glucosa y fructosa, como componentes del jugo de uva reducido. Esta combinación descrita sirve como sustituto de EDTA y tiene propiedades estabilizantes de la oxidación.

K.A. Wojtunik *et al.* (Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2014, 62, páginas 9088-9094) dan a conocer monoterpénos como antioxidantes, en particular, pulegona, citral, gamma-terpineno, mirceno y alfa-felandreno.

El documento US 2010/197812 A1 se refiere a composiciones y métodos para potenciar la estabilidad de alimentos, bebidas, complementos nutricionales y cosméticos. Se da a conocer una emulsión O/W (aceite/agua), en la cual el antioxidante es romero, que contiene ácido rosmarínico o una combinación de este con extracto de clavo de olor.

El documento US 4 963 385 se refiere a emulsiones alimenticias que contienen ácidos grasos altamente insaturados o derivados de los mismos, y que se estabilizan contra un ataque oxidativo sobre los componentes insaturados usando un sistema estabilizador en la fase acuosa de la emulsión que comprende o bien un azúcar o alcohol de azúcar, o bien un azúcar o alcohol de azúcar (por ejemplo, rafinosa, trehalosa y sorbitol) y un agente quelante de iones metálicos (por ejemplo, EDTA).

J. Sainsbury *et al.* (Food Chemistry, 213, 2016, páginas 230-237) se refieren a los efectos de los niveles de antioxidante [ácido gálico o EDTA] en una emulsión de aderezo para ensalada con aceite de girasol y una vida útil que afecta a las condiciones sobre el aroma, los valores de índice de anisidina (AV) y los valores de peróxido (PV).

El documento WO 2016/053971 A1 se refiere a un aceite estabilizado que incluye un aceite comestible y una composición antioxidante que comprende ácido alfa-lipoico y, adicionalmente, al menos uno de ácido ascórbico, palmitato de ascorbilo, extracto de té verde, lecitina y extracto de romero.

El documento US 2014/154377 A1 se refiere a emulsiones estables de aceite en agua que comprenden un ácido graso poliinsaturado, un agente emulsionante, agua, un agente quelante de metales y un antioxidante. El agente quelante de metales se selecciona de EDTA, ácido cítrico, citrato, ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido fosfórico, un polifenol, un pirofosfato, un hexametáfosfato, suero lácteo, caseína y combinaciones de los mismos. El antioxidante se selecciona de vitamina C, vitamina E (tocoferoles), un polifenol, un derivado de fenol, ácido carnósico, ácido lipoico, taurina, un ácido carboxílico aromático, sales de un ácido carboxílico aromático, y combinaciones de los mismos.

El documento US 2011/280950 A1 se refiere a composiciones antioxidantes para la estabilización de fuentes de grasas contra la oxidación; en particular incluyendo quercetina.

El documento US 2012/263850 A1 proporciona un producto alimenticio en forma de un producto para untar, en el que el producto para untar es una emulsión de agua en aceite que contiene una composición antioxidante que comprende a) un extracto obtenido o que puede obtenerse de una planta de la familia Labiatae, y b) un extracto obtenido o que puede obtenerse de una planta del género *Matricaria* o del género *Chamaemelum*.

5 C.N.Rasmussen *et al.* (Journal of Agricultural and Food Chemistry 56(18), 2008, páginas 8650-8657) dan a conocer que los aderezos para ensaladas que incorporan miel proporcionan protección contra la oxidación hasta un grado similar al de EDTA.

10 F.Natella *et al.* (Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47(4), 1999, páginas 1453-1459) se refieren a la actividad antioxidante de cuatro derivados de ácido benzoico y la comparan con la actividad de los cuatro derivados homólogos de ácido cinámico.

15 Los documentos adicionales que se refieren a o que dan a conocer actividades estabilizantes o antioxidantes de compuestos seleccionados incluyen M.S. Brewer (Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 10(4), 2011, páginas 221-247);

documento US 2002/176882 A1;

20 A.Z.M. Badee *et al.* (Journal of Applied Sciences Research, 9(11), 2013, páginas 5718-5729;

documento WO 2013/093730 A1 y

documento WO 2008/005548 A2.

25

### Sumario de la invención

Los métodos comunes para contrarrestar los procesos de degradación oxidativa y los procesos autoxidativos, en particular, en productos alimenticios que contienen aceites vegetales con ácidos grasos mono o poliinsaturados, se basan a menudo por tanto en el uso de EDTA o de antioxidantes. Dado que el uso de EDTA está regulado y solo es posible con condiciones, existe un fuerte interés en curso por soluciones alternativas para disminuir o evitar los procesos de degradación oxidativa y los procesos autoxidativos, respectivamente, y de ese modo, la formación de sustancias que causan sabores y/o gustos no deseados y/u otros efectos desventajosos. Además, los consumidores están cada vez más interesados en productos alimenticios que no contengan compuestos que puedan considerarse como sustancias químicas o artificiales.

35

Por consiguiente, el objetivo primario de la invención es proporcionar productos alimenticios que contienen aceite vegetal, que contiene uno o más compuestos que disminuyen la velocidad de oxidación del aceite vegetal, y de esta forma, evitan o ralentizan la formación de sabores y/o gustos no deseados que se forman o se han formado durante los procesos de degradación oxidativa. Más en particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición alimenticia que está libre, o casi libre, de EDTA, y que contiene uno o más compuestos que no le dan un gusto, sabor o color no deseado a la composición alimenticia, y que no tienen una percepción de sustancia química negativa según el consumidor.

40

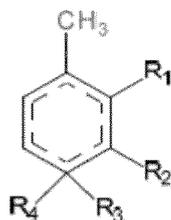
45 Estos objetivos se han cumplido usando una combinación de compuestos que pueden obtenerse de fuentes naturales y que pueden usarse hasta, al menos parcialmente, reemplazar el EDTA, y que conducen a una oxidación reducida de aceites vegetales en las composiciones alimenticias.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención proporciona una composición alimenticia que comprende aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados y/o poliinsaturados, en la que la concentración del aceite vegetal oscila entre el 5% y el 85% en peso de la composición, que comprende, además, una mezcla que comprende o que consiste en:

50

a) entre el 0,0001 y el 80% en peso de la mezcla de uno o más monoterpenos monocíclicos de fórmula (I):

55



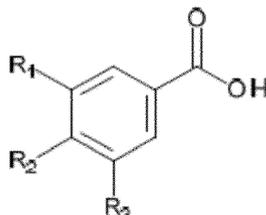
(I)

con R1 = hidrógeno, grupo hidroxilo o grupo carbonilo, R2 = hidrógeno, grupo hidroxilo o grupo carbonilo, R3 = 0,

hidrógeno o grupo hidroxilo (según una alternativa, R3 no está presente) y R4 = grupo isopropilo, grupo isopropenilo o grupo isopropilideno, así como también sin o con uno, dos o tres dobles enlaces en el sistema cíclico,

5 preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en gamma-terpineno, alfa-terpineno, beta-terpineno, beta-felandreno, limoneno, timol, pulegona, carvacrol y alfa-felandreno,

b) entre el 0,0001 y el 1,5% en peso de la mezcla de uno o más derivados de ácido benzoico de fórmula (II):

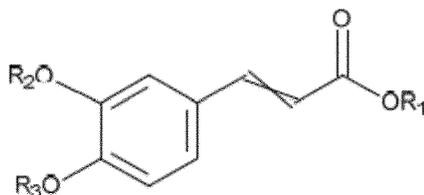


(II)

10

con R1, R2 y R3, independientemente entre sí, seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidroxilo y grupo metoxilo,

15 c) entre el 0,0001 y el 3% en peso de la mezcla de un primer derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV):



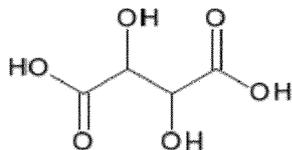
(IV)

20 con R1 = 1-carboxi-2-(3,4-dihidrofénil)etilo, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno, opcionalmente, un segundo derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV) con R1 = 5-carboxi-2,3,5-trihidroxiciclohexilo, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno, y

opcionalmente, un tercer derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV) con R1 = hidrógeno, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno,

25

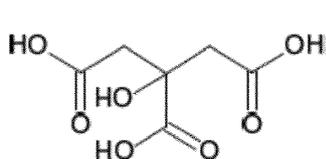
d) entre el 0,005 y el 10% en peso de la mezcla de ácido tartárico (fórmula (V)) forma D(-) y/o forma L(+), y/o forma meso



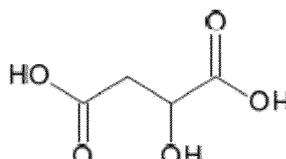
(V),

30

e) entre el 0,005 y el 10% en peso de la mezcla de ácido cítrico (fórmula (VI)) y/o ácido málico (fórmula (VII))



(VI),



(VII),

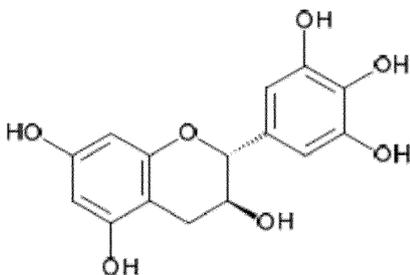
35

f) entre el 0,000005 y el 25% en peso de la mezcla de glucosa, fructosa y/o sacarosa,

g) entre el 0,0001 y el 98% en peso de la mezcla de 1,2-propanodiol y/o 1,3-propanodiol y/o propano-1,2,3-triol,

h) entre el 0,0005 y el 95% en peso de la mezcla de agua,

5 i) opcionalmente, entre el 0,0001 y el 1% en peso de la mezcla de galocatequina (fórmula (III)) (2R,3S)-3,4-dihidro-2-(3,4,5-trihidroxifenil)-2H-1-benzopirano-5,3,5,7-triol



(III),

10 j) opcionalmente, entre el 0,005 y el 95% en peso de la mezcla de uno o más sustancias saborizantes adicionales, y

15 k) opcionalmente, entre el 0,01 y el 95% en peso de la mezcla de uno o más disolventes adicionales, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en triacetina (TRI), isopropanol (iPr), miristato de isopropilo (IPM), etanol, dipropilenglicol (DPG) y citrato de trietilo (TEC).

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona el uso de una mezcla, tal como se define en el contexto del primer aspecto de la invención, en una composición que comprende aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados, para reducir la velocidad de oxidación del aceite vegetal.

20 Tal mezcla usada en la composición de la invención demuestra, en particular, propiedades de estabilización y desaceleración de la oxidación ventajosas, efectos de inhibición de la oxidación o anti-antioxidativos, respectivamente, según los estudios llevados a cabo dentro del alcance de la presente invención. Las mezclas según la invención son particularmente muy idóneas para reducir o para evitar conjuntamente sabores y/o gustos no deseados que se forman o se han formado a través de degradación oxidativa y autoxidación, respectivamente, o para ralentizar su formación. De ese modo, ventajosamente, puede lograrse una mejor estabilización y durabilidad sensorial de la preparación que contiene tales sustancias. Adicionalmente, las mezclas según la invención son de ese modo ampliamente aplicables, en particular, como componente de preparaciones específicas que contienen uno o más compuestos sensibles a la oxidación (tal como se describe en el presente documento). Las sustancias individuales de la mezcla según la invención no tienen la capacidad de ralentizar o evitar, conjuntamente, la formación de sabores y/o gustos no deseados a través de degradación oxidativa y autoxidación, respectivamente, a lo largo de un período más prolongado en el mismo grado que pueden hacerlo las mezclas según la invención, de manera que se forman menos productos de degradación no deseados, que pueden producir impresiones sensoriales desagradables o no deseadas.

### 35 Descripción detallada de la invención

Todos los porcentajes, a menos que se indique otra cosa, hacen referencia al porcentaje en peso (% en peso).

40 D3,3 es el diámetro de gota o partícula medio geométrico ponderado en volumen. D3,2 es el diámetro medio ponderado en superficie (M. Alderliesten, Particle & Particle Systems Characterization 8 (1991) 237-241).

45 "Extraíble con una cuchara" significa que una composición es semisólida, pero no fluye libremente en una escala de tiempo típica para ingerir una comida, lo que significa que no fluye libremente en el plazo de un periodo de tiempo de una hora. Una muestra de tal sustancia puede extraerse con una cuchara de un envase que contiene la composición.

50 Excepto en los ejemplos operativos y comparativos, o cuando se indique explícitamente otra cosa, todos los números en esta descripción que indican cantidades o razones de material o condiciones de reacción, propiedades físicas de materiales y/o uso, deben entenderse como modificados por el término "aproximadamente".

55 En un primer aspecto, la invención proporciona una composición alimenticia que comprende aceite vegetal. Un producto comestible o alimenticio en el contexto de la presente invención abarca, pero no se limita a, productos alimenticios que incluyen productos untables, aderezos para ensaladas, productos lácteos, bebidas, alimentos dietéticos, complementos dietéticos, y otros. Los productos pueden contener ingredientes comunes en la técnica

y pueden prepararse mediante métodos comunes en la técnica.

5 Los triacilgliceroles (TAG) son los principales constituyentes de aceites y grasas naturales y son ésteres de glicerol y ácidos grasos. La estructura química del ácido graso y la distribución de los ácidos grasos sobre la estructura principal del glicerol determinan (al menos parcialmente) las propiedades físicas de una grasa. Las propiedades físicas de las grasas, como por ejemplo, el contenido de grasa sólida (SFC) expresado como valor de N, puede modificarse mediante la alteración de la estructura química de la grasa. Las técnicas bien conocidas que se usan ampliamente incluyen hidrogenación e interesterificación.

10 Las grasas comestibles contienen un gran número de diferentes triacilgliceroles (TAG) con propiedades físicas variables. Los TAG en las grasas comestibles están compuestos por ácidos grasos con un número par de átomos de carbono en las cadenas, por lo general, que varía entre 4 y 24 en número. Ácidos grasos comunes de origen vegetal son C10, C12, C14, C16, C18, C20 y C22, y los TAG más comunes están compuestos por estos ácidos grasos. Además, cada ácido graso puede contener hasta tres dobles enlaces en ciertas posiciones en la  
15 cadena. Los términos 'triacilgliceroles', 'TAG' y 'triglicéridos' pueden usarse indistintamente en el presente documento. El término 'aceite', tal como se usa en el presente documento, hace referencia a lípidos seleccionados de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y combinaciones de los mismos. Los términos 'aceite' y 'grasa' pueden usarse indistintamente en el presente documento, y deberán considerarse como sinónimos. Cuando sea aplicable se añade el prefijo 'líquido' o 'sólido' para indicar si la grasa o el aceite es líquido o sólido a  
20 temperatura ambiente, tal como entiende el experto en la técnica. El término '*grasa estructural*' hace referencia a una grasa que es sólida a temperatura ambiente. El término '*aceite líquido*' hace referencia a un aceite es líquido a temperatura ambiente.

25 La mezcla usada en la composición de la invención conduce a oxidación reducida del aceite vegetal y, por tanto, puede reducirse la cantidad de EDTA que se añade a la composición. Por tanto, preferiblemente, la concentración de EDTA es inferior al 0,005% en peso, preferiblemente, inferior al 0,002% en peso de la composición. Se prefiere más que la concentración de EDTA sea inferior al 0,001% en peso, se prefiere más que la concentración de EDTA sea inferior al 0,0005% en peso, y lo más preferido, EDTA está ausente de la composición de la invención.

30 *Mezcla usada en la composición de la invención*

La mezcla usada en la composición de la invención consiste en o comprende los compuestos mencionados en el presente documento anteriormente.

35 Preferiblemente, la mezcla tiene un valor de ORAC superior a 200  $\mu\text{mol TE/g}$ , con respecto al peso seco de la mezcla, preferiblemente, superior a 500  $\mu\text{mol TE/g}$ , en particular, preferiblemente, superior a 1000  $\mu\text{mol TE/g}$ , especialmente preferido, superior a 2000  $\mu\text{mol TE/g}$ .

40 La sigla "ORAC" representa capacidad de absorción de radicales de oxígeno (*Oxygen Radical Absorption Capacity*). El valor de ORAC determina el poder o la capacidad antioxidativa de una sustancia o una mezcla y se expresa en unidades de ORAC ( $\mu\text{mol TE/g}$ ) dentro del alcance del presente texto. El valor de ORAC representa por tanto una medida característica del potencial antioxidativo, tal como se describe con más detalle en el documento WO 2014/147112 A1.

45 Preferiblemente, la mezcla tiene un contenido de polifenol, según Folin-Ciocalteu, superior al 5%, con respecto al peso seco de la mezcla, preferiblemente, superior al 10%, en particular, preferiblemente, superior al 15%.

50 La determinación del valor de ORAC y del contenido de polifenol según Folin-Ciocalteu tuvo lugar durante los estudios comprendidos en el alcance de la presente invención y, por tanto, también tienen lugar dentro del alcance del presente texto, por lo general, siguiendo "Standardized Methods for the determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Food and Dietary Supplements" de R.L. Prior *et al.*, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2005, 53, páginas 4290-4302.

55 Preferiblemente, la mezcla comprende o consiste en, con respecto al peso total de la mezcla, respectivamente, entre el 0,001 y el 10% en peso del componente a), preferiblemente, entre el 0,01 y el 5% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,1 y el 1% en peso;

60 entre el 0,001 y el 1% en peso del componente b), preferiblemente, entre el 0,005 y el 0,25% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,1% en peso;

entre el 0,001 y el 1,5% en peso del componente c), preferiblemente, entre el 0,005 y el 1% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,7% en peso;

65 entre el 0,0075 y el 5% en peso del componente d), preferiblemente, entre el 0,01 y el 3% en peso, de manera

especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,5% en peso;

entre el 0,0075 y el 8% en peso del componente e), preferiblemente, entre el 0,01 y el 5% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 3% en peso;

5 entre el 0,0000075 y el 15% en peso del componente f), preferiblemente, entre el 0,00001 y el 10% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,00005 y el 5% en peso, y, lo más preferiblemente, entre el 1 y el 5% en peso;

10 entre el 0,0005 y el 65% en peso del componente g), preferiblemente, entre el 0,001 y el 45% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,1 y el 35% en peso;

entre el 0,005 y el 65% en peso del componente h), preferiblemente, entre el 0,01 y el 50% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,05 y el 35% en peso;

15 entre el 0,001 y el 0,7% en peso del componente i), preferiblemente, entre el 0,005 y el 0,5% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,15% en peso;

20 entre el 0,0075 y el 50% en peso del componente j), preferiblemente, entre el 0,01 y el 25% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,05 y el 15% en peso;

entre el 0,05 y el 65% en peso del componente k), preferiblemente, entre el 0,1 y el 45% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 1 y el 35% en peso.

25 Los puntos finales respectivos de estos intervalos pueden combinarse para definir otros intervalos preferidos.

La mezcla se prepara disolviendo los ingredientes sólidos en los disolventes agua y propilenglicol. Si fuese necesario, esta preparación puede calentarse ligeramente hasta un máximo de 40°C, hasta que se disuelvan todos los compuestos. Luego, pueden añadirse los otros ingredientes después de enfriar hasta temperatura ambiente. Todos los ingredientes pueden obtenerse de fuentes naturales y, por tanto, no tienen la impresión negativa de una sustancia química que tiene el EDTA.

30 Preferiblemente, la cantidad total de mezcla en la composición oscila entre el 0,05 y el 5% en peso, preferiblemente, entre el 0,1 y el 3% en peso, preferiblemente, entre el 0,2 y el 1% en peso.

#### 35 *Emulsión de aceite en agua*

Preferiblemente, la composición de la invención se encuentra en la forma de una emulsión de aceite en agua. Los ejemplos de emulsiones de aceite en agua abarcados por la invención preferida incluyen mayonesa, aderezos, aderezos para ensaladas y salsas. Preferiblemente, la emulsión de aceite en agua es una mayonesa o una salsa, lo más preferiblemente, una mayonesa. Preferiblemente, la composición de la invención es una mayonesa con bajo contenido en grasa.

45 Preferiblemente, el aceite en el contexto de esta emulsión de aceite en agua comprende al menos el 90% en peso de triglicéridos, más preferiblemente, al menos el 95% en peso. Preferiblemente, el aceite contiene menos del 20% en peso de aceite sólido a 5°C, preferiblemente, menos del 10% en peso de aceite sólido. Se prefiere más que el aceite esté libre de aceite sólido a 5°C. Lo más preferido es que el aceite sea líquido a 5°C. Los aceites preferidos para su uso en el contexto de la presente invención son aceites vegetales que son líquidos a 5°C. Preferiblemente, el aceite comprende aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de soja, y combinaciones de estos aceites. Los ácidos grasos monoinsaturados, tal como están comprendidos en el aceite, preferiblemente, comprenden ácido oleico. Los ácidos grasos poliinsaturados, tal como están comprendidos en el aceite, preferiblemente, comprenden ácido linoleico y ácido linolénico.

55 La concentración del aceite vegetal oscila entre el 5% y el 85% en peso de la composición. Preferiblemente, la composición de la invención comprende entre el 10% y el 80% en peso de aceite vegetal, preferiblemente, entre el 15% y el 75% en peso de aceite. Preferiblemente, la cantidad de aceite es de al menos el 20% en peso, preferiblemente, al menos el 30% en peso, preferiblemente, al menos el 35% en peso. Preferiblemente, la concentración de aceite vegetal es, como máximo, del 70% en peso, preferiblemente, como máximo, del 65%, preferiblemente, como máximo, del 60%. Cualquier combinación de intervalos que usan estos puntos finales mencionados se consideran también como parte de la invención.

65 En el caso en que la emulsión de aceite en agua preferida sea una mayonesa con bajo contenido en grasa, la cantidad de aceite, preferiblemente, oscila entre el 20% y el 60% en peso, preferiblemente, entre el 30% y el 55% en peso, preferiblemente entre el 35 y el 50% en peso de la composición. Por lo general, una mayonesa o mayonesa con bajo contenido en grasa de este tipo es extraíble con una cuchara. En otra realización preferida, la emulsión de aceite en agua es un aderezo para ensalada. Por lo general, tal aderezo para ensalada es un

líquido vertible. En tal caso, la cantidad de aceite, preferiblemente, oscila entre el 5% y el 60% en peso, preferiblemente, entre el 10% y el 55% en peso, preferiblemente, entre el 15 y 50% en peso de la composición. Las emulsiones preferidas, normalmente, son vertibles o extraíbles con una cuchara, en oposición a un sólido. En caso de que la emulsión preferida no sea vertible, se prefiere que la consistencia de la emulsión sea tal que no pueda cortarse en dos, porque las partes de la emulsión que han dividido al cortar confluirán después del corte.

La mayonesa se conoce, generalmente, como una salsa cremosa y espesa que puede usarse como condimento con otros alimentos. La mayonesa es una emulsión estable acuosa continua de aceite vegetal, yema de huevo y o bien vinagre o bien jugo de limón. En muchos países, el término mayonesa solo puede emplearse en el caso en que la emulsión cumpla con el “estándar de identidad”, el cual define la composición de una mayonesa. Por ejemplo, el estándar de identidad puede definir un nivel de aceite mínimo y una cantidad mínima de yema de huevo. Además, productos similares a la mayonesa que tienen niveles de aceite inferiores a los definidos en un estándar de identidad puede considerarse que son mayonesas. Estos tipos de productos, a menudo, contienen agentes espesantes como almidón para estabilizar la fase acuosa. La mayonesa puede variar en términos de color y, por lo general, es blanca, de color cremoso o amarillo pálido. La textura puede oscilar entre ligeramente cremosa y espesa y, normalmente, la mayonesa es extraíble con una cuchara. En el contexto de la presente invención, el término ‘mayonesa’ incluye emulsiones con niveles de aceite vegetal que oscilan entre el 5% y el 85% en peso del producto. Las mayonesas, en el contexto de la presente invención, no precisan necesariamente adaptarse a un estándar de identidad en un país cualquiera.

En el caso en que la composición de la invención sea una emulsión de aceite en agua, entonces, preferiblemente, la composición comprende un agente emulsionante de aceite en agua. El agente emulsionante sirve para dispersar las gotas de aceite en la fase acuosa continua. La emulsión de aceite en agua preferida de la invención comprende yema de huevo. La presencia de yema de huevo puede resultar beneficiosa para el gusto, emulsión y/o estabilidad de las gotas de aceite en la composición de la invención. La yema de huevo contiene fosfolípidos, que actúan como agente emulsionante para las gotas de aceite. Preferiblemente, la concentración de la yema de huevo en la composición de la invención oscila entre el 1% y el 8% en peso de la emulsión, más preferido entre el 2% y el 6% en peso de la emulsión. La yema de huevo puede añadirse como componente de yema de huevo, lo que significa en gran medida sin clara de huevo. Alternativamente, la composición también puede contener huevo entero, que contiene tanto clara de huevo como yema de huevo. La cantidad total de yema de huevo en la composición de la invención incluye la yema de huevo que puede estar presente como parte del huevo entero. Preferiblemente, la concentración de fosfolípidos que se originan de yema de huevo oscila entre el 0,05% y el 1% en peso, preferiblemente, entre el 0,1% y el 0,8% en peso de la emulsión.

Parte o toda la yema de huevo puede haberse sometido a un proceso de conversión enzimática usando fosfolipasa. Preferiblemente, la fosfolipasa que se usa para tratar la yema de huevo es fosfolipasa A2. Este proceso conduce a la separación de las cadenas de ácidos grasos de las moléculas de fosfolípidos y produce yema de huevo modificada por enzimas. Los productos de reacción de este proceso enzimático se retienen en la yema de huevo modificada por enzimas, lo que significa que la yema de huevo modificada por enzimas contiene ácidos grasos separados de los fosfolípidos. Una fuente adecuada de yema de huevo modificada por enzimas es ‘Heat stabilised egg yolk (92-8)’, suministrada por Bouwhuis Enthoven (Raalte, Países Bajos). Preferiblemente, la concentración de yema de huevo que se ha modificado mediante tratamiento con fosfolipasa oscila entre el 0,5% y el 4% en peso de la composición, preferiblemente, entre el 1% y el 4% en peso de la composición.

Preferiblemente, la emulsión de aceite en agua preferida tiene un pH que oscila entre 3 y 5, preferiblemente, que oscila entre 3 y 4,6, preferiblemente, entre 3 y 4. Este pH, preferiblemente, se mide a 20°C. Se seleccionan ácidos adecuados para obtener ese pH de ácido acético, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, glucono-delta-lactona y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, las emulsiones comprenden ácido acético, ácido cítrico o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, las gotas de aceite dispersas en la emulsión de aceite en agua preferida tienen un diámetro medio ponderado en superficie D<sub>3,2</sub> de menos de 10 micrómetros, preferiblemente, desde 0,3 hasta menos de 10 micrómetros, preferiblemente, desde 0,5 hasta 8 micrómetros, preferiblemente, menor de 6 micrómetros. Este diámetro medio puede determinarse adecuadamente usando el método descrito por Goudappel *et al.* (Journal of Colloid and Interface Science 239, páginas 535-542, 2001). Normalmente, del 80 al 100% del volumen total de las gotas de aceite contenidas en la composición de la invención tienen un diámetro de menos de 15 micrómetros, más preferiblemente, un diámetro que oscila entre 0,5 y 10 micrómetros.

La combinación de ingredientes en la emulsión de aceite en agua preferida tiene un efecto muy significativo sobre las propiedades reológicas de la emulsión, por ejemplo, ya que proporciona un módulo elástico G', medido a 20°C, dentro del intervalo de 100 a 1000 Pa, lo más preferiblemente en el intervalo de 300 a 700 Pa a un esfuerzo (deformación) del 1%.

La viscosidad dinámica de la emulsión de aceite en agua preferida oscila preferiblemente entre 0,5 y 30 Pa.s, más preferiblemente, entre 1 y 10 Pa.s a una velocidad de cizalladura de 50 s<sup>-1</sup> y 20°C. La viscosidad puede

determinarse usando un reómetro de esfuerzo controlado AR1000 de TA Instruments (New Castle, DE, EE.UU.).

La emulsión comestible de aceite en agua preferida puede contener, adecuadamente, uno o más ingredientes adicionales. Los ejemplos de tales ingredientes opcionales incluyen agentes espesantes como almidones o gomas, sal, azúcar, especias, vitaminas, agentes saborizantes, agentes colorantes, mostaza, hierbas y trozos de carne, vegetales o queso. Dichos aditivos opcionales, cuando se usan, colectivamente, no constituyen más del 40%, más preferiblemente no más del 20%, preferiblemente no más del 10% en peso de la composición.

La emulsión de aceite en agua preferida puede prepararse mediante cualquier método común en la técnica. Preferiblemente, tal método incluye las siguientes etapas:

(i) mezclar agua y los ingredientes dispersables o solubles en agua; preferiblemente, incluyendo el agente emulsionante y el ácido;

(ii) añadir aceite a la mezcla y dispersar el aceite en la mezcla;

(iii) opcionalmente, homogeneizar la mezcla de la etapa d) para crear una emulsión de aceite en agua en la que las gotas de aceite tienen un diámetro medio ponderado en superficie  $D_{3,2}$  de menos de 10 micrómetros.

La dispersión obtenida en la etapa (ii) se homogeneiza adicionalmente para crear una dispersión fina de gotas de aceite. La etapa de homogeneización (iii) opcional se realiza durante un periodo de tiempo lo suficientemente prolongado para que la fase de aceite dispersa tenga normalmente un diámetro medio  $D_{3,2}$  de menos de 10 micrómetros, preferiblemente desde 0,3 hasta menos de 10 micrómetros, preferiblemente desde 0,5 hasta 8 micrómetros. Preferiblemente, las gotas de aceite de la emulsión obtenidas en la etapa e) tienen un tamaño de gota medio geométrico ponderado en volumen  $D_{3,2}$  de menos de 6 micrómetros. La homogeneización puede realizarse con el uso de una mezcladora convencional para preparar emulsiones de aceite en agua, tal como un molino coloidal, u otro molino, tal como se describe en el documento WO 02/069737 A2. Un proveedor adecuado de tal equipo de emulsificación es Charles Ross & Son Company, (Hauppauge, Nueva York, EE.UU.).

Preferiblemente, en la etapa de homogeneización final opcional, la homogeneización se lleva a cabo con el uso de un molino coloidal que funciona a una velocidad de rotación que oscila entre 2000 y 14.000 rpm. En tal etapa, la emulsión se bombea a través del cabezal del molino coloidal, para ponerla en contacto con los elementos giratorios de ese cabezal. Las gotas de aceite se dispersan finamente después de tal etapa de homogeneización teniendo el tamaño requerido, y se obtiene una emulsión homogénea. La emulsión puede recircularse una vez o dos veces por el cabezal del molino coloidal con el fin de crear el tamaño de gota de aceite requerido.

#### *Emulsión de agua en aceite*

Preferiblemente, la composición alimenticia de la invención se encuentra en forma de una emulsión de agua en aceite. Tales productos alimenticios continuos de grasa se conocen bien en la técnica e incluyen, preferiblemente, materias grasas que comprenden una fase grasa y margarina que comprende una fase grasa y una fase acuosa. Tradicionalmente, la margarina contiene aproximadamente el 80% de una fase grasa comestible y el 20% de una fase acuosa, que se encuentra dispersa como pequeñas gotas en la fase grasa comestible continua. Otros ejemplos de emulsiones de agua en aceite son los productos untables con bajo contenido en grasa, en los cuales la proporción de la fase grasa comestible es inferior y la fase acuosa es superior a la margarina, por ejemplo, aproximadamente, del 10 al 40% de la fase grasa comestible y, aproximadamente, del 60 al 90% de la fase acuosa. Para el fin de la presente invención, la margarina incluye emulsiones en agua que contienen desde el 10 hasta el 80% en peso de grasa.

La fase grasa de la margarina y productos untables continuos de grasa comestibles similares es, con frecuencia, una mezcla de aceite líquido y grasa estructural. La grasa estructural sirve para estructurar la fase grasa (por ejemplo, en una materia grasa, así como también en una emulsión de agua en aceite) y ayuda a estabilizar la fase acuosa, si está presente, al formar una red cristalina de grasa. Para una margarina o producto untable, idealmente, la grasa estructural tiene propiedades tales que se funde o se disuelve a la temperatura de la boca cuando se consume.

El aceite líquido, preferiblemente, tiene las mismas características preferidas y el origen preferido tal como se da a conocer en el contexto de la emulsión de aceite en agua preferida.

La grasa estructural puede ser una sola grasa o una mezcla de diferentes grasas. La grasa estructural puede ser de origen vegetal, animal (por ejemplo, grasa láctea) o marino. Preferiblemente, al menos el 50% en peso de la grasa estructural (basándose en la cantidad total de grasa estructural) es de origen vegetal, más preferiblemente, al menos el 60% en peso, incluso más preferiblemente, al menos el 70% en peso, todavía más preferiblemente, al menos el 80% en peso, incluso todavía más preferiblemente, al menos el 90% en peso e incluso todavía más preferiblemente aún, al menos el 95% en peso. Lo más preferiblemente, la grasa estructural consiste esencialmente en grasa estructural de origen vegetal.

Preferiblemente, la grasa natural se selecciona del grupo que consiste en grasa de palma, de *Allanblackia*, *Pentadesma*, manteca de karité, aceite de coco, aceite de soja, aceite de colza y grasa láctea. Más preferiblemente, la grasa natural se selecciona del grupo que consiste en aceite de palma, aceite de palmiste, fracciones de aceite de palma, fracciones de palmiste, aceite de coco y fracciones de grasa láctea. Incluso más preferiblemente, la grasa natural se selecciona del grupo que consiste en aceite de palma, aceite de palmiste, fracciones de aceite de palma, fracciones de palmiste y aceite de coco.

Las diversas fuentes de grasas pueden endurecerse completamente mediante hidrogenación completa, pueden fraccionarse, intraesterificarse y/o interesterificarse.

La grasa estructural puede comprender cantidades menores de otros componentes como, por ejemplo, monoglicéridos que están presentes de manera natural en la grasa.

Para optimizar la impresión y/o capacidad de estructuración de la emulsión en la boca cuando se consume, se prefieren grasas estructurales que tienen un cierto contenido de grasa sólida. Por tanto, la grasa estructural tal como está presente en las partículas sólidas, preferiblemente, tiene un contenido de grasa sólida N10 de desde el 50 hasta el 100%, de N20 desde el 26 hasta el 95% y N35 desde el 5 hasta el 60%. El valor de N expresa el contenido de grasa sólida (SFC) a una cierta temperatura (en °C).

La grasa estructural, preferiblemente, tiene un contenido de grasa sólida N10 seleccionado de la lista que consiste en del 45 al 100%, del 55 al 90% y del 65 al 85%;

N20 seleccionado de la lista que consiste en del 25 al 80%, del 40 al 70% y del 45 al 65%;

N35 seleccionado entre la lista que consiste en del 0,5 al 60%, del 0,5 al 20%, del 0,5 al 14%, del 15 al 50% y del 30 al 45%.

Perfiles de contenido de grasa sólida preferidos de la grasa estructural son:

N10 desde el 45 hasta el 100%, N20 desde el 25 hasta el 80% y N35 desde el 0,5 hasta el 60%;

N10 desde el 55 hasta el 90%, N20 desde el 40 hasta el 70% y N35 desde el 0,5 hasta el 20%;

N10 desde el 55 hasta el 90%, N20 desde el 40 hasta el 70% y N35 desde el 15 hasta el 50%;

N10 desde el 65 hasta el 85%, N20 desde el 45 hasta 65% y N35 desde el 0,5 hasta el 14%; y

N10 desde el 65 hasta el 85%, N20 desde el 45 hasta el 65% y N35 desde el 30 hasta el 45%.

Por lo general, los productos alimenticios continuo de grasa comestibles como, por ejemplo, margarinas y similares productos untables continuos de fase grasa comestibles, se preparan según procesos conocidos que abarcan las siguientes etapas.

(i) Preparar una emulsión previa de una fase acuosa y una fase grasa comestible. Para la margarina, la fase grasa contiene habitualmente una mezcla de aceite líquido (que contiene a menudo ácidos grasos mono o poliinsaturados C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) y grasa estructural (que contiene a menudo ácidos grasos saturados C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>).

(ii) La emulsión se calienta para la pasteurización, conduciendo a una fusión completa de la fase grasa comestible.

(iii) La emulsión tibia se enfría bajo alta cizalladura para inducir la cristalización de la grasa estructural para crear una emulsión. Se forma una red cristalina de grasa para estabilizar la emulsión resultante y proporcionar al producto cierto grado de firmeza. Un equipo común en esta etapa es un intercambiador de calor de superficie rascada, en el que la pared del intercambiador de calor está a una temperatura inferior a -10°C. Los ácidos grasos saturados se cristalizan sobre la pared fría, y estos sólidos se rascan de la pared. La emulsión de agua en aceite se forma en esta etapa, lo que conduce a una dispersión fina de gotas de fase acuosa (tamaño habitualmente menor de 10 micrómetros) en la fase grasa continua. Las gotas se estabilizan mediante pequeños cristales de grasa saturada en la superficie de contacto de las gotas.

(iv) La red cristalina se modifica adicionalmente para producir la firmeza deseada, conferir plasticidad y reducir el tamaño de la gota de agua. Esta etapa se realiza a menudo en un tubo que contiene una mezcladora.

(v) La emulsión se introduce en su envase para su futura distribución a los consumidores.

Estas etapas se realizan, habitualmente, en un proceso que implica un aparato que permite el calentamiento, el

enfriamiento y el trabajo mecánico de los ingredientes, tal como el proceso mantequero o el proceso denominado Votator. El proceso mantequero y el proceso Votator se describen en la Ullmans Encyclopedia, quinta edición, volumen A 16, páginas 156-158.

5 Con el fin de garantizar que la grasa estructural se encuentre líquida cuando se introduce en el aparato de mezclado o antes de mezclarse con la fase de aceite líquido, preferiblemente, en la etapa (ii), la temperatura de fusión es de al menos 50°C, preferiblemente al menos 60°C, preferiblemente al menos 70°C y, preferiblemente, como máximo, 90°C. A estas temperaturas, todos los cristales de los triacilgliceroles se han vuelto líquidos, ya no hay núcleos para la solidificación a estas temperaturas de fusión.

10 Preferiblemente, la razón en peso entre la grasa estructural y el aceite líquido oscila entre 1:100 y 50:100, preferiblemente, entre 5:100 y 25:100. Esto significa que la fase grasa total de la emulsión, preferiblemente, comprende desde el 1% en peso hasta el 50% en peso de grasa estructural, y desde el 50% en peso hasta el 99% en peso de aceite líquido. Más preferiblemente, la fase grasa total de la emulsión, preferiblemente, comprende desde el 5% en peso hasta el 25% en peso de grasa estructural y, en consecuencia, desde el 75% en peso hasta el 95% en peso de aceite líquido. Con estas razones, puede producirse una emulsión continua de grasa que tiene la consistencia y dureza correctas.

20 La composición puede comprender un agente emulsionante para crear una buena dispersión de la fase acuosa en la fase grasa. Preferiblemente, la composición de la invención comprende un agente emulsionante de agua en aceite. El agente emulsionante, preferiblemente, tiene un valor de HLB de menos de 7. El valor de HLB es el equilibrio hidrófilo-lipofílico, y es una medida del grado de hidrofilia o lipofilidad. Un agente emulsionante con un valor de HLB inferior a 10, por lo general, es soluble en aceite, mientras que un agente emulsionante con un valor de HLB superior a 10, por lo general, es soluble en agua. Por tanto, preferiblemente, un agente emulsionante que tiene un valor de HLB de 7 o inferior, se mezcla con el aceite líquido antes de mezclarlo con los otros ingredientes de la composición de la invención. Preferiblemente, la concentración del agente emulsionante es, como máximo, del 5% basándose en el peso de la mezcla de aceite líquido y agente emulsionante, preferiblemente, como máximo del 1%, preferiblemente, como máximo del 0,1%, preferiblemente, como máximo del 0,01%. Un contenido de agente emulsionante relativamente alto puede conducir a la capacidad de producir emulsiones de agua en aceite con bajo contenido en grasa o con muy bajo contenido en grasa, aunque un contenido de agente emulsionante relativamente alto no es necesario para producir emulsiones de agua en aceite con bajo contenido en grasa.

35 Preferiblemente, el agente emulsionante comprende un monoglicérido de ácidos grasos, o un diglicérido de ácidos grasos. Preferiblemente, el agente emulsionante comprende uno o más agentes emulsionantes elegidos del grupo que consiste en monoglicéridos saturados, monoglicéridos insaturados y ésteres de ácido graso de azúcar (también conocidos como los 'Spans', por ejemplo, monoestearato de sorbitano). Preferiblemente, el valor de HLB del agente emulsionante es inferior a 5, preferiblemente, inferior a 3, preferiblemente, es 1. Otro agente emulsionante preferido es lecitina de soja, o huevo.

40 La cantidad de la fase acuosa y la fase grasa en la emulsión de agua en aceite preferida puede oscilar ampliamente. La fase grasa incluye la grasa estructural y el aceite líquido y, preferiblemente, un agente emulsionante tal como se definió anteriormente. Preferiblemente, la concentración de la fase grasa oscila entre el 5% y el 95% basándose en el peso de la emulsión, preferiblemente, entre el 15% y el 50%. La emulsión puede comprender una fase grasa como fase mayoritaria (por ejemplo, una margarina que contiene de aproximadamente el 70 al 80% en peso de la fase grasa), preferiblemente, la emulsión comprende desde el 10% hasta el 80%, preferiblemente, desde el 15% hasta el 60% de la fase grasa basándose en el peso de la emulsión. Lo más preferiblemente, no obstante, la emulsión producida es una emulsión con bajo contenido en grasa, con un contenido de grasa que oscila entre el 15% y el 50% en peso, preferiblemente, que oscila entre el 18% y el 45% en peso de la fase grasa, preferiblemente, que oscila entre el 25% y el 45% en peso de la fase grasa, preferiblemente, que oscila entre el 30% y el 45% en peso de la fase grasa. Una ventaja del método de la presente invención es que pueden producirse productos untables con bajo contenido en grasa (como máximo el 50% en peso de la fase grasa) en una sola etapa.

55 La fase acuosa se dispersa en pequeñas gotas en la fase grasa continua durante el mezclado en el aparato de mezclado. Preferiblemente, el valor de D<sub>3,3</sub> de las gotas de la fase acuosa dispersas es menor de 10 micrómetros, preferiblemente, menor de 8 micrómetros, preferiblemente, menor de 6 micrómetros. Preferiblemente, el valor de D<sub>3,3</sub> de las gotas de la fase acuosa dispersas es menor de 3 micrómetros o, incluso, menor de 2 micrómetros.

60 Preferiblemente, la emulsión de agua en aceite preferida tiene un pH que oscila entre 4 y 6, preferiblemente, que oscila entre 4 y 5,5, preferiblemente, entre 4,5 y 5,5. Este pH se mide preferiblemente a 20°C. Se seleccionan ácidos adecuados para obtener ese pH de ácido acético, ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, glucono-delta-lactona y combinaciones de los mismos.

65 La emulsión de agua en aceite preferida puede contener, adecuadamente, uno o más ingredientes adicionales.

Los ejemplos de dichos ingredientes opcionales incluyen agentes espesantes como almidones o gomas, sal, azúcar, especias, vitaminas, agentes saborizantes, agentes colorantes, hierbas, especias. Tales aditivos opcionales, cuando se usan, colectivamente, no constituyen más del 40%, más preferiblemente no más del 20%, preferiblemente, no más del 10% en peso de la composición.

5

#### *Uso de la mezcla*

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona el uso de una mezcla tal como se define en el presente documento en una composición alimenticia que comprende aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados, para reducir la velocidad de oxidación del aceite vegetal. La invención también proporciona un método para reducir la velocidad de oxidación del aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados en una composición alimenticia, usando una mezcla tal como se definió anteriormente en el presente documento.

10

Los aspectos preferidos indicados en el contexto del primer y segundo aspecto de la invención son aplicables al tercer aspecto de la invención, cambiando lo que se tenga que cambiar.

15

#### **Descripción de las figuras**

*Figura 1:* Concentración de oxígeno en el espacio de aire en función del tiempo en mayonesas tipo "light" del ejemplo 2. Leyenda:

20

- muestra 204 (con EDTA)

25

- muestra 205 (sin EDTA)

- ▲ muestra 207 (sin EDTA, que contiene una mezcla con los compuestos de la mezcla M1 en el ejemplo 1)

*Figura 2:* Concentración de hexanal en el espacio de aire en las pruebas de vida útil de almacenamiento aceleradas, muestras del ejemplo 2. Leyenda:

30

- muestra 204 (con EDTA)

35

- muestra 205 (sin EDTA)

- ▲ muestra 207 (sin EDTA, que contiene una mezcla con los compuestos de la mezcla M1 en el ejemplo 1)

*Figura 3:* Concentración de oxígeno en el espacio de aire en función del tiempo en los aderezos para ensaladas del ejemplo 3. Leyenda:

40

- muestra 267 (con EDTA)

- muestra 268 (sin EDTA)

- ▲ muestra 269 (sin EDTA, que contiene una mezcla con los compuestos de la mezcla M1 en el ejemplo 1)

45

*Figura 4:* Concentración de oxígeno en el espacio de aire en función del tiempo en las margarinas del ejemplo 4. Leyenda:

- muestra 028 (sin mezcla del ejemplo 1)

50

- ▲ muestra 029 (que contiene el 0,15% de una mezcla con los compuestos de la mezcla M1 en el ejemplo 1)

- muestra 030 (que contiene el 0,2% de una mezcla con los compuestos de la mezcla M1 en el ejemplo 1)

55

#### **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la presente invención.

60 **Materias primas**

- Agua: se usa agua desmineralizada en todos los experimentos.
- Aceite de soja de Cargill (Ámsterdam, Países Bajos).
- Aceite de girasol: de C Thywissen (Neuss, Alemania).

65

- Aceite de colza: de Broekelmann.
- 5 • Aceite de mantequilla: Arla Foods.
- Aceite de palma: de Sime Darby Unimills (Zwijndrecht, Países Bajos).
- Aceite interesterificado: de Sime Darby Unimills (Zwijndrecht, Países Bajos).
- 10 • Sacarosa: azúcar blanca W4 de Suiker Unie (Oud Gastel, Países Bajos).
- Ácido sórbico: de Univar (Zwijndrecht, Países Bajos).
- 15 • Sal: NaCl suprasel de Akzo Nobel (Amersfoort, Países Bajos).
- EDTA: Ácido etilendiaminatetraacético, complejo de calcio y disodio, deshidratado; Dissolvine E-CA-10 de Akzo Nobel (Amersfoort, Países Bajos).
- 20 • Yema de huevo líquida: 92-8 (8% de NaCl), de Bouwhuis Enthoven (Raalte, Países Bajos).
- Huevo líquido: pasteurizado, de Bouwhuis Enthoven (Raalte, Países Bajos).
- Vinagre de alcohol: vinagre con ácido acético al 12% de Mizkan (RU).
- 25 • Jugo de limón: concentrado, 45°brix de Döhler (Darmstadt, Alemania).
- Goma xantana: de Jungbunzlauer.
- Almidón de maíz modificado: de Ingredion.
- 30 • Concentrado de proteína de suero: 80% de proteína de Arla Foods.
- Lecitina: de Sime Darby Unimills (Zwijndrecht, Países Bajos).
- 35 • Beta caroteno: Natural de Christian Andersen.
- Polvo de suero de mantequilla dulce: de Lactoland.
- Sorbato de potasio: de Merck.
- 40 • Timol: Symrise.
- Limoneno: MCI Miritz.
- 45 • Gamma-terpineno: Destilerías Muñoz Galvez S.A.
- Carvacrol: Frutarom.
- Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico: Alfa Aesar.
- 50 • Carvona; ácido gálico; galocatequina; ácido 3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoico; ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico; ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico; ácido 3-[3-(3,4-dihidroxi-fenil)-prop-2-enoil]oxi-1,4,5-trihidroxi-ciclohexano-1-carboxílico; ácido cítrico; glucosa: Sigma-Aldrich.
- 55 • Ácido benzoico: IMCD Deutschland.
- Pulegona: Berje Inc.
- 60 • Ácido tartárico; ácido málico: UD Chemie.
- Propilenglicol: Dow.

Métodos

*Prueba de vida útil de almacenamiento acelerada para seguir la oxidación de lípidos:* Se somete el aceite vegetal a condiciones que promueven la oxidación, que no requieren de la vida útil de almacenamiento típica de 4 a 9 meses que es normal para una mayonesa.

5 Se preparan muestras de emulsión con una diversidad de composiciones (tal como se describe en los ejemplos siguientes) y 1 g de cada muestra se introduce en un vial de vidrio con tapa (20 ml de volumen) y se mantiene en un horno de temperatura controlada a 50°C. Los experimentos de oxidación se llevan a cabo durante un período de hasta 42 días y se recoge una muestra a diversos puntos de tiempo para la medición por CG-EM en el espacio de aire de marcadores de oxidación volátiles (por ejemplo, hexanal). Habitualmente, se mide cada punto de datos por triplicado. Las mediciones se llevan a cabo en una combinación de CG-EM de Agilent (7890A/5975C). La columna de CG usada es una DB-Wax (20 m - 0,18 d - 0,3 μm) de J&W. El volumen de inyección es de 500 μl con una división de 40:1 y un flujo de columna de 1 ml/min. Se analizan un total de nueve sustancias volátiles (principalmente aldehídos y alcanos, considerados como un marcador para la oxidación de lípidos), de los cuales el hexanal es el marcador de mayor importancia, y se notifican en el presente documento. La respuesta de hexanal se facilita en unidades arbitrarias (cuanto mayor es la respuesta, mayor es la cantidad de hexanal y mayor es la oxidación de triglicéridos).

20 La oxidación de triglicéridos se produce en varias etapas, entre las cuales la más importante es la primera etapa. Esta primera etapa es la fase de retraso, que es la fase en la que no se produce mucha oxidación y, después de esta fase, la oxidación comienza a acelerarse. Esto significa que la cantidad de productos de oxidación comienza a aumentar rápidamente. Cuanto más prolongada es la fase de retraso, más lento es el proceso de oxidación, y mejor es el resultado.

25 *Concentración de oxígeno en el espacio de aire*

Para seguir la oxidación de ácidos grasos en las emulsiones en los experimentos, se mide la concentración de oxígeno en el espacio de aire de tarros cerrados en los que se almacenan las emulsiones para seguir la oxidación. Cuanto menor es esta concentración, más oxígeno se consume para los procesos de oxidación. El contenido de oxígeno se determina tomando una muestra de gas del espacio de aire con una aguja a través de la tapa cerrada del tarro. La concentración de oxígeno en la muestra se determina mediante un analizador de gases.

35 *Equipo*

- Recipiente mixto: recipiente mixto de temperatura controlada (Universal Machine UM-5, de Pasohan Machinery GmbH, Hameln, Alemania);
- Molino coloidal: MZMNK-7 (Fryma-Maschinen AG, Rheinfelden, Suiza).

40 Ejemplo 1. Mezcla para su uso en las composiciones alimenticias según la invención

La mezcla puede usarse en las composiciones alimenticias según la invención.

45 *Tabla 1 - Componentes en la mezcla que pueden usarse en las composiciones alimenticias según la invención*

Componente	M1[% en peso]	Clase en la reivindicación 1
Timol	0,0011	a)
Limoneno	0,0007	a)
Gamma-terpineno	0,0003	a)
Carvona	0,0001	a)
Carvacrol	0,0001	a)
Ácido gálico	0,0293	b)
Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico	0,0046	b)
Galocatequina	0,0053	i)
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoico	0,0061	c)
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico	0,5733	c)
Ácido tartárico	2,1510	d)
Ácido cítrico	1,4377	e)
Ácido málico	1,3670	e)
Glucosa	4,9733	f)
Fructosa	6,4913	f)
Sacarosa	1,1798	f)
Agua	50,6485	h)

Propilenglicol	31,1305	g)
----------------	---------	----

Estas mezclas se preparan disolviendo los compuestos sólidos en los disolventes premezclados agua y propilenglicol. Si es necesario, estas preparaciones se calientan ligeramente hasta, como máximo, 40°C hasta que se disuelvan todos los compuestos. Luego, se añaden los otros ingredientes, después de enfriar hasta temperatura ambiente.

#### Ejemplo 2. Mayonesas de tipo "light"

Se prepararon una diversidad de mayonesas con bajo contenido en grasa que contenían EDTA, sin EDTA y que contenían una mezcla que contiene los compuestos de y a las concentraciones de M1 en el ejemplo 1. Las composiciones de estas emulsiones de agua en aceite se facilitan en la tabla 2.

Tabla 2 - Composición de mayonesas con bajo contenido en grasa preparadas.

	204	205	207
Ingrediente	Conc. [% en peso]	Conc. [% en peso]	Conc. [% en peso]
Sal	1,5	1,5	1,5
Sacarosa	2,5	2,5	2,5
Huevo líquido	4	4	4
EDTA	0,0077	-	-
Mezcla que contiene los compuestos de M1 en el ejemplo 1	-	-	0,10
Sabor	0,2	0,2	0,2
Aceite de soja	23	23	23
Almidón de maíz modificado	5	5	5
Jugo de limón	0,5	0,5	0,5
Vinagre de alcohol	2,0	2,0	2,0
Ácido sórbico	0,1	0,1	0,1
Agua	hasta el 100%	hasta el 100%	hasta el 100%
* Pueden producirse pequeñas diferencias por redondeo de los números; en todas las tablas de esta memoria descriptiva.			

Estas mayonesas se prepararon mediante el siguiente método.

- La fase acuosa se prepara calentando el almidón de maíz en agua con jugo de limón y parte del vinagre durante 1 minuto a 90°C;
- Se añaden sal, sacarosa, huevo y la parte restante del vinagre a la parte de la mezcla acuosa con almidón y se mezclan en un recipiente mixto.
- Se añade aceite lentamente y se mezcla.
- La mezcla se bombea a través de un molino coloidal para emulsionar el aceite.
- La emulsión se mezcla con el resto de la mezcla de almidón en un recipiente mixto, y se introducen muestras en tarros y se cierran con una tapa.

Con el fin de evaluar la oxidación del aceite, se siguió la concentración de oxígeno en el espacio de aire en los tarros que contenían las emulsiones durante un período de aproximadamente 2 meses. Las emulsiones se almacenaron a una temperatura de 20°C. Cuanto mayor es la concentración de oxígeno, menor es la oxidación del aceite. Este se muestra en la figura 1. La emulsión 204 con EDTA muestra oxidación mínima. La emulsión 207, que contiene la mezcla que contiene una mezcla que contiene los compuestos de y a las concentraciones de M1 en el ejemplo 1, muestra menos oxidación que la emulsión 205 sin EDTA. Por tanto, esta mezcla de componentes puede usarse para disminuir la oxidación del aceite vegetal en una emulsión de aceite en agua, y puede, al menos parcialmente, reemplazar al EDTA.

La oxidación del aceite en las emulsiones se siguió mediante la prueba de vida útil de almacenamiento acelerada, tal como se describió anteriormente. Las emulsiones de la tabla 2 se almacenaron a 50°C, y se tomaron muestras del espacio de aire durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1,5 meses. La

concentración de hexanal en el espacio de aire se muestra en la figura 2. Esta figura demuestra que la muestra 207 que contiene la mezcla que contiene una mezcla que contiene los compuestos de y a las concentraciones de M1 en el ejemplo 1, muestra que la prolongación de la fase de retraso se extiende en comparación con la muestra 205 sin EDTA. Por tanto, esta mezcla de componentes puede usarse para disminuir la oxidación del aceite vegetal en una emulsión de aceite en agua, y puede, al menos parcialmente, reemplazar al EDTA.

Ejemplo 3. Aderezos para ensaladas

Se prepararon diversos aderezos para ensaladas que contenían EDTA, sin EDTA y que contenían una mezcla que contiene los compuestos de y a las concentraciones de M1 en el ejemplo 1. Las composiciones de estas emulsiones de agua en aceite se facilitan en la tabla 3.

Estos aderezos para ensaladas se prepararon mediante el siguiente método:

- Se calienta una mezcla acuosa que contiene el almidón de maíz y parte del vinagre durante 5 minutos a 85°C.
- La mezcla de almidón calentada se mezcla con yema de huevo y los otros ingredientes enumerados en la tabla 3, excepto aceite de girasol, y se mezclan en un recipiente mixto.
- Se añade lentamente aceite de girasol a la mezcla, y se emulsiona usando un molino coloidal, para crear una emulsión de aceite en agua. Las emulsiones se introducen en tarros y se cierran con una tapa.

Tabla 3 - Composiciones de aderezos para ensaladas preparados.

	267	268	269
Ingrediente	Conc. [% en peso]	Conc. [% en peso]	Conc. [% en peso]
Agua	58	58	58
Sacarosa	2	2	2
Sal	2	2	2
Vinagre de alcohol	3	3	3
Goma xantana	0,5	0,5	0,5
Almidón de maíz modificado	1	1	1
Concentrado de proteína de suero, 80% de proteína	0,5	0,5	0,5
Jugo de limón	0,5	0,5	0,5
EDTA	0,0070	-	-
Mezcla que contiene los compuestos de M1 en el ejemplo 1	-	-	0,1
Yema de huevo líquida	2	2	2
Sabor y especias	0,2	0,2	0,2
Aceite de girasol	30	30	30

Con el fin de evaluar la oxidación del aceite, se siguió la concentración de oxígeno en el espacio de aire de las emulsiones durante un período de aproximadamente 4 meses. Las emulsiones se almacenaron a una temperatura de 20°C. La concentración de oxígeno se muestra en la figura 3. El aderezo para ensalada 267 con EDTA muestra oxidación mínima. El aderezo para ensalada 269 que contiene una mezcla que contiene los compuestos de y a las concentraciones de M1 en el ejemplo 1 muestra considerablemente menos oxidación que el aderezo para ensalada 268 sin EDTA. Por tanto, esta mezcla de componentes puede usarse para disminuir la oxidación de aceite vegetal en una emulsión de aceite en agua y puede, al menos parcialmente, reemplazar al EDTA.

Ejemplo 4. Margarinas

Se prepararon diversas margarinas que contenía una mezcla que contenía los compuestos de y a las concentraciones de M1 en el ejemplo 1 a dos concentraciones, y sin tal mezcla. Las composiciones de estas emulsiones de agua en aceite se facilitan en la tabla 4.

Tabla 4 - Composiciones de margarinas de tipo "light" preparadas.

	028	029	030
Ingrediente	Conc. [% en peso]	Conc. [% en peso]	Conc. [% en peso]
<i>Componentes de la fase grasa</i>			
Aceite de colza	32	32	32
Aceite de palma	6	6	6
Aceite de mantequilla	18	18	18
Aceite interesterificado	14	14	14
Lecitina	0,2	0,2	0,2
Beta caroteno	0,0015	0,0015	0,0015
<i>Componentes de la fase acuosa</i>			
Agua	hasta el 100%	hasta el 100%	hasta el 100%
Polvo de suero de mantequilla dulce	1	1	1
Sal	1	1	1
Sorbato de potasio	0,1	0,1	0,1
Mezcla que contiene compuestos de M1 en el ejemplo 1	-	0,15	0,20

5 Estas margarinas se prepararon con el uso de un instrumento mini-votator con una unidad A y una unidad C. En primer lugar se prepararon la fase acuosa y la fase grasa, y se calentaron para lograr la pasteurización. Las fases se mezclaron para preparar una pre-emulsión, y luego se bombearon las pre-emulsiones a través del mini-votator. Antes de la emulsificación, se ajustó el pH de la fase acuosa a 5 mediante la adición de ácido láctico al 20%.

10 Con el fin de evaluar oxidación del aceite, se siguió la concentración de oxígeno en el espacio de aire de las emulsiones durante un período de más de 4 meses. Las emulsiones se almacenaron en envases cerrados a una temperatura de 5°C. Esto se muestra en la figura 4.

15 La margarina de tipo "light" 028 muestra la concentración de oxígeno más baja en el espacio de aire, por tanto, la máxima oxidación de los ácidos grasos. La muestra 030 que contiene la máxima concentración de la mezcla que contiene los compuestos de y a las concentraciones de M1 en el ejemplo 1 muestra la menor oxidación.

Por tanto, esta mezcla de componentes puede usarse para disminuir la oxidación del aceite vegetal en una emulsión de agua en aceite.

20 Ejemplo 5. Mezcla para su uso en las composiciones alimenticias según la invención

25 Este ejemplo proporciona una mezcla M2 para su uso en una composición alimenticia según la invención, y compara esta con mezclas fuera del alcance de la invención. Se prepararon las mezclas descritas en la tabla 6. Estas mezclas se sometieron a prueba en una prueba de almacenamiento acelerada, en mayonesas con contenido de grasa completo, con la composición como en la tabla 5. La concentración de las mezclas en las emulsiones era del 0,1% en peso.

Tabla 5 - Composición de mayonesas que contienen una mezcla de compuestos (véase la tabla 6).

Ingrediente	Concentración [% en peso]
Aceite de girasol	79,2
Agua	8,1
Vinagre, 5%	4,0
Yema de huevo, pasteurizada	6,0
Sacarosa	1,5
Sal	1,0
Mezcla de compuestos (véase la tabla 6)	0,1
Sabor	0,1

5 Para la producción de las mayonesas, en primer lugar se mezclaron el agua, el vinagre, la sacarosa, la sal, una mezcla de compuestos y el sabor. Luego, se mezcló un tercio de esta mezcla con la yema de huevo. A esta mezcla, se le añadió el aceite con un chorro débil, lentamente en el comienzo y más rápidamente hacia el final, con emulsificación simultánea fuerte. Entre tanto y, principalmente hacia el final, se añadió la cantidad restante de la mezcla de agua, vinagre, sacarosa, sal, una mezcla de compuestos y el sabor entre dos porciones de aceite.

10 *Tabla 6 - Componentes en mezclas que pueden usarse en las composiciones alimenticias según la invención y mezclas comparativas (véase también la tabla 5).*

	Clase en la reiv. 1	M2 según la invención	A	B	C
Timol	a)	0,0002	0	0,0002	0,0002
Limoneno	a)	0,1013	20	0,1155	0,1013
Gamma-terpineno	a)	0,0909	0	0,1036	0,0909
Carvona	a)	0,0082	0	0,0094	0,0082
Pulegona	a)	0,0023	0	0,0026	0,0023
Carvacrol	a)	0,0005	0	0,0006	0,0005
Ácido gálico	b)	0,511	1,9	0,5827	0,511
Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico	b)	0,8722	0	0,9945	0,8722
Ácido benzoico	b)	0,0083	0	0,0095	0,0083
Galocatequina	i)	0,3101	0	0,3536	2
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoico	c)	0,021	0	0,0239	0,021
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico	c)	1,4211	3,5	1,6204	1,4211
Ácido 3-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-1,4,5-trihidroxio-ciclohexano-1-carboxílico	c)	0,0022	0,0022	0,0025	0,0022
Ácido tartárico	d)	7,701	7,701	8,7811	7,701
Ácido cítrico	e)	3,8329	3,8329	4,3705	3,8329
Ácido málico	e)	3,9412	3,9412	4,4940	3,9412
Glucosa	f)	5,5	5,5	0	5,5
Fructosa	f)	5,7	5,7	0	5,7
Sacarosa	f)	1,1	1,81894	0	1,1
Agua	h)	25	15	28,5063	25
Propilenglicol	g)	43,8756	31,1038	50,0292	42,1857

(continuación)

	Clase en la reivindicación 1	D	E	F
Timol	a)	0,0002	0,0002	0,0002
Limoneno	a)	0,1013	0,1013	0,1013
Gamma-terpineno	a)	0,09	0,0909	0,0909
Carvona	a)	0,0082	0,0082	0,0082
Pulegona	a)	0,0023	0,0023	0,0023
Carvacrol	a)	0,0005	0,0005	0,0005
Ácido gálico	b)	0,511	0,511	0,511
Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico	b)	0,8722	0,8722	0,8722
Ácido benzoico	b)	0,0083	0,0083	0,0083
Galocatequina	i)	0,3101	0,3101	0,3101
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoico	c)	0,021	0,021	0,021
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico	c)	1,4211	1,4211	1,4211

Ácido 3-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-1,4,5-trihidroxi-ciclohexano-1-carboxílico	c)	0,0022	0,0022	0,0022
Ácido tartárico	d)	7,701	0	7,701
Ácido cítrico	e)	3,8329	0	3,8329
Ácido málico	e)	3,9412	0	3,9412
Glucosa	f)	5,5	5,5	0
Fructosa	f)	5,7	5,7	35
Sacarosa	f)	1,1	1,1	0
Agua	h)	68,8765	25	25
Propilenglicol	g)	0	59,3507	21,1756

Se almacenaron muestras de las mayonesas (tabla 5), cada una conteniendo una de estas mezclas, a 50°C durante 7 días en una cabina de calentamiento para seguir el proceso de oxidación. La cantidad de hexanal en el espacio de aire se determinó tal como se describió anteriormente. Los resultados se proporcionan en la tabla 7.

5

Tabla 7 - Concentración de hexanal (ppb) en el espacio de aire, al comienzo de la prueba de oxidación, y después de 7 días a 50°C.

Mezcla	Hexanal fresco[ppb]	Hexanal 7 días a 50°C[ppb]	Factor de aumento
M2 (invención)	31,6	98,5	3,1
A	29,7	98,6	3,3
B	23,9	107,0	4,5
C	27,5	81,8	3,0
D	26,6	83,4	3,1
E	31,2	106,3	3,4
F	27,7	104,8	3,8

10 Los resultados pueden describirse tal como sigue.

La mezcla A contiene una alta cantidad de ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico (clase c, fuera del intervalo según la reivindicación 1), que se conoce como antioxidante. También las cantidades de ácido gálico (clase b, fuera del intervalo según la reivindicación 1) y limoneno (clase a) son relativamente altas, que también se conocen como antioxidantes (véanse Sainsbury *et al.* y Wojtunik *et al.*, *bid.*). Con estas altas cantidades de antioxidantes conocidos, esta mezcla no funcionó mejor que la mezcla M2 según la invención. Esto demuestra que la combinación de compuestos en la mezcla según la invención proporciona un efecto antioxidante que es mayor al esperado basándose en su composición. La alta cantidad de limoneno conduce, adicionalmente, a un sabor desagradable en esta mezcla, que resulta muy similar al de frutas cítricas.

La mezcla B no contiene fructosa, glucosa ni sacarosa (clase f). Estos compuestos no tienen capacidad antioxidativa y no se sabe que inhiban la degradación de triglicéridos o que tengan un papel en los efectos de estabilidad para sistemas de emulsión de aceite-agua. Además, estas sustancias no son utilizables para la reducción de retrogustos sensoriales no deseados. No obstante, la cantidad de hexanal se aumenta, en comparación con la emulsión que contiene la mezcla M2 según la invención. La fructosa, glucosa y sacarosa parecen tener un papel positivo en el efecto antioxidante de esta mezcla.

La mezcla C contiene galocatequina (clase i) en una alta concentración (fuera del intervalo de la reivindicación 1). La galocatequina se conoce por ser un antioxidante, y a pesar de su alta concentración, la formación de hexanal es aproximadamente la misma que con la mezcla M2 de la invención. Por tanto, la combinación de compuestos en la mezcla de la invención tiene los mismos efectos sobre el retraso de la oxidación a menor concentración de antioxidantes, en comparación con una mezcla que contiene una muy alta concentración de galocatequina.

La mezcla D no contiene propilenglicol (clase g), lo que hace que esta mezcla resulte muy difícil de manipular. Se requiere el disolvente para poder mezclar la mezcla con los ingredientes de los productos alimenticios en los cuales se incorporará la mezcla. Sin el disolvente esto puede resultar muy difícil. El disolvente también ayuda en la estabilización de diversos compuestos en la mezcla, así como también en el sistema de emulsión.

40

La mezcla E no contiene ácido tartárico (clase d) y tampoco ácido cítrico ni ácido málico (clase e), lo que conduce a más formación de hexanal. Estos ácidos no son conocidos por su actividad como antioxidante. Por tanto, se espera que no ejerzan mucha influencia sobre la formación de hexanal. No obstante, la omisión de estos ácidos conduce a más formación de hexanal. Por tanto, la inclusión de estos ácidos es beneficiosa para la actividad antioxidante de toda la mezcla de la invención.

La mezcla F contiene fructosa (clase f) a una concentración muy alta (superior a la de la reivindicación 1). Esto conduce a una concentración relativamente alta de hexanal en comparación con la mezcla de la invención, por tanto, menor efecto antioxidante de esta mezcla. Dado que los azúcares no son conocidos por su efecto antioxidante, se sabe que su efecto es neutro. Sin embargo, este experimento muestra que una alta concentración de fructosa conduce a un aumento en la oxidación. Esto significa que la mezcla de la invención, con las cantidades de concentración especificadas para los diversos compuestos, muestra el beneficio requerido. Adicionalmente, una alta concentración de azúcar puede no resultar beneficiosa en cuanto al gusto, ya que no puede usarse una concentración de azúcar tan alta con una amplia gama de composiciones. Además, una alta concentración de azúcares conduce a una alta viscosidad de la mezcla, lo que la hace menos adecuada para mezclarse con otros ingredientes.

Estos experimentos muestran que la totalidad de la composición con los compuestos dentro del intervalo indicado de concentraciones es importante para obtener el efecto antioxidante. Los compuestos con efecto antioxidativo conocido no están proporcionando necesariamente un aumento en el efecto antioxidativo cuando simplemente se añaden a tales mezclas en mayor concentración. Adicionalmente, la mezcla de la invención puede usarse en una amplia gama de composiciones alimenticias.

Ejemplo 6. Mezcla para su uso en composiciones alimenticias según la invención y comparación con compuestos puros

Este ejemplo compara el uso en mayonesa de una mezcla según la invención y compuestos puros individuales. Se prepararon mayonesas de manera similar a las del ejemplo 5, una con la mezcla M2 y las otras con compuestos individuales a la misma concentración (0,1% en peso). Se realizaron una prueba de estabilidad y analíticas, tal como se describe en ejemplo 5.

*Tabla 7 - Concentración de hexanal (ppb) en el espacio de aire, al comienzo de la prueba de oxidación y después de 7 días a 50°C.*

Compuesto/mezcla en mayonesa	Clase en la reivindicación 1	Hexanal fresco [ppb]	Hexanal 7 d a 50°C [ppb]	Factor de aumento
Ácido benzoico	b)	32,7	350,6	10,7
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoico	c)	24,9	234,2	9,4
Carvona	a)	31,0	201,4	6,5
ácido 3-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-1,4,5-trihidroxi-ciclohexano-1-carboxílico	c)	27,0	277,0	10,3
Ácido cítrico	e)	23,2	151,4	6,5
Fructosa	f)	32,9	334,1	10,1
Ácido gálico	b)	24,2	216,2	8,9
Galocatequina	j)	22,4	213,0	9,5
Gamma-terpineno	a)	27,9	272,2	9,8
Glucosa	f)	33,5	289,9	8,6
Limoneno	a)	39,5	242,5	6,1
Ácido málico	e)	23,9	215,1	9,0
Mezcla M2	-	24,7	148,1	6,0
Propilenglicol	g)	31,1	292,6	9,4
Pulegona	a)	37,7	218,4	5,8
Ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico	c)	21,9	117,8	5,4
Sacarosa	f)	34,8	292,6	8,4
Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico	b)	20,7	286,4	13,8
Ácido tartárico	d)	23,2	201,4	8,7
Agua	h)	33,5	288,1	8,6

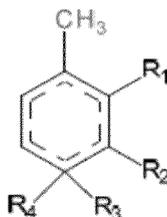
Estos resultados muestran que la mezcla de la invención funciona muy bien en comparación con la mayoría de los compuestos individualmente. Solamente limoneno, pulegona y ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico muestran actividad similar a la mezcla M2. Sin embargo, la concentración de estos compuestos puros es muy alta para este tipo de compuestos, y los haría inadecuados para su uso en productos alimenticios. El retrogusto que proporcionan es demasiado alto para ciertos productos alimenticios. Por

- ejemplo, el limoneno proporciona un sabor cítrico muy fuerte, y el ácido 3-(3,4-dihidrofénil)-2-[3-(3,4-dihidrofénil)prop-2-enoil]oxi-propiónico en forma pura proporciona un sabor muy fuerte medicinal, de hierbas secas; y la pulegona proporciona un sabor a menta y alcanfor fuerte. Esto hace que estos compuestos puros no sean adecuados para su uso a una alta concentración. La mezcla de la invención soluciona esto usando una
- 5 combinación de compuestos, todos en relativamente bajas concentraciones, y con un buen potencial antioxidativo. Con ella, la oxidación de los triglicéridos puede retrasarse eficazmente, mientras que todavía se tiene un producto con buen sabor, que no deja el retrogusto asociado con los mismos compuestos a altas concentraciones.
- 10 Además, resultó sorprendente que, por ejemplo, los azúcares parecen tener un impacto sobre la producción de hexanal. Además, aunque los terpenos son conocidos por su efecto estabilizante y, para algunos, se conoce su efecto antioxidativo, el uso de terpenos como sustancias individuales en reemplazo de la mezcla M5 dio como resultado un aumento en la formación de hexanal.

## REIVINDICACIONES

1. Composición alimenticia que comprende aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados y/o poliinsaturados, en la que la concentración del aceite vegetal oscila entre el 5% y el 85% en peso de la composición, que comprende, además, una mezcla que comprende o que consiste en:

a) entre el 0,0001 y el 80% en peso de la mezcla de uno o más monoterpenos monocíclicos de fórmula (I)

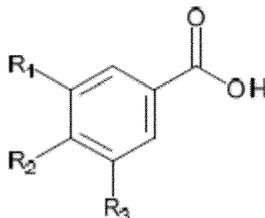


(I)

con R1 = hidrógeno, grupo hidroxilo o grupo carbonilo, R2 = hidrógeno, grupo hidroxilo o grupo carbonilo, R3 = 0, hidrógeno o grupo hidroxilo y R4 = grupo isopropilo, grupo isopropenilo o grupo isopropilideno, así como también sin o con uno, dos o tres dobles enlaces en el sistema cíclico,

preferiblemente, seleccionados del grupo que consiste en gamma-terpineno, alfa-terpineno, beta-terpineno, beta-felandreno, limoneno, timol, pulegona, carvacrol y alfa-felandreno,

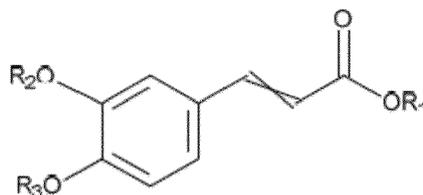
b) entre el 0,0001 y el 1,5% en peso de la mezcla de uno o más derivados de ácido benzoico de fórmula (II)



(II)

con R1, R2 y R3, independientemente entre sí, seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidroxilo y grupo metoxilo,

c) entre el 0,0001 y el 3% en peso de la mezcla de un primer derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV)

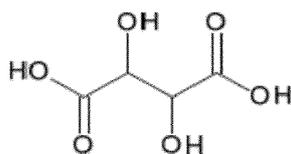


(IV)

con R1 = 1-carboxi-2-(3,4-dihidrofénil)etilo, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno, opcionalmente, un segundo derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV) con R1 = 5-carboxi-2,3,5-trihidroxiciclohexilo, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno, y

opcionalmente, un tercer derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV) con R1 = hidrógeno, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno,

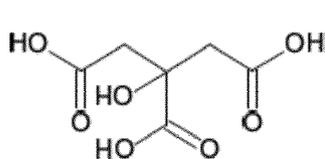
d) entre el 0,005 y el 10% en peso de la mezcla de ácido tartárico (fórmula (V)) forma D(-) y/o forma L(+), y/o forma meso



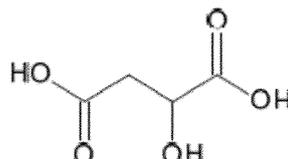
(V),

e) entre el 0,005 y el 10% en peso de la mezcla de ácido cítrico (fórmula (VI)) y/o ácido málico (fórmula (VII))

5



(VI),



(VII),

f) entre el 0,000005 y el 25% en peso de la mezcla de glucosa, fructosa y/o sacarosa,

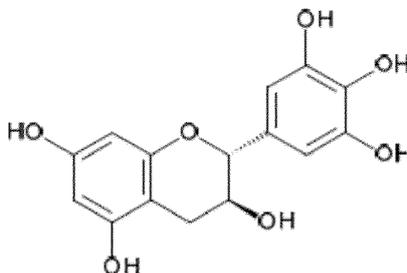
10

g) entre el 0,0001 y el 98% en peso de la mezcla de 1,2-propanodiol y/o 1,3-propanodiol y/o propano-1,2,3-triol,

h) entre el 0,0005 y 95% en peso de la mezcla de agua,

15

i) opcionalmente, entre el 0,0001 y el 1% en peso en peso de la mezcla de galocatequina (fórmula (III)) (2R,3S)-3,4-dihidro-2-(3,4,5-trihidroxifenil)-2H-1-benzopirano-5,3,5,7-triol



(III),

20

j) opcionalmente, entre el 0,005 y el 95% en peso de la mezcla de una o más sustancias saborizantes adicionales, y

k) opcionalmente, entre el 0,01 y el 95% en peso de la mezcla de uno o más disolventes adicionales, preferiblemente, seleccionados del grupo que consiste en triacetina (TRI), isopropanol (iPr), miristato de isopropilo (IPM), etanol, dipropilenglicol (DPG) y citrato de trietilo (TEC).

25

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la mezcla tiene un valor de ORAC superior a 200  $\mu\text{mol TE/g}$ , con respecto al peso seco de la mezcla, preferiblemente, superior a 500  $\mu\text{mol TE/g}$ , en particular, preferiblemente, superior a 1000  $\mu\text{mol TE/g}$ , de manera especialmente preferida, superior a 2000  $\mu\text{mol TE/g}$ .

30

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que la mezcla tiene un contenido de polifenol, según Folin-Ciocalteu, superior al 5%, con respecto al peso seco de la mezcla, preferiblemente, superior al 10%, en particular, preferiblemente, superior al 15%.

35

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la mezcla comprende o consiste en, con respecto al peso total de la mezcla, respectivamente,

40

entre el 0,001 y el 10% en peso del componente a), preferiblemente, entre el 0,01 y el 5% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,1 y el 1% en peso;

entre el 0,001 y el 1% en peso del componente b), preferiblemente, entre el 0,005 y el 0,25% en peso,

de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,1% en peso;

entre el 0,001 y el 1,5% en peso del componente c), preferiblemente, entre el 0,005 y el 1% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,7% en peso;

5

entre el 0,0075 y el 5% en peso del componente d), preferiblemente, entre el 0,01 y el 3% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,5% en peso;

10

entre el 0,0075 y el 8% en peso del componente e), preferiblemente, entre el 0,01 y el 5% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 3% en peso;

entre el 0,000075 y el 15% en peso del componente f), en particular, preferiblemente, entre el 0,000001 y el 10% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,00005 y el 5% en peso;

15

entre el 0,0005 y el 65% en peso del componente g), preferiblemente, entre el 0,001 y el 45% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,1 y el 35% en peso;

entre el 0,005 y el 65% en peso del componente h), preferiblemente, entre el 0,01 y el 50% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,05 y el 35% en peso;

20

entre el 0,001 y el 0,7% en peso del componente i), preferiblemente, entre el 0,005 y el 0,5% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,01 y el 0,15% en peso;

entre el 0,0075 y el 50% en peso del componente j), preferiblemente, entre el 0,01 y el 25% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 0,05 y el 15% en peso;

25

entre el 0,05 y el 65% en peso del componente k), preferiblemente, entre el 0,1 y el 45% en peso, de manera especialmente preferida, entre el 1 y el 35% en peso.

30

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cantidad total de mezcla en la composición oscila entre el 0,05 y el 5% en peso, preferiblemente, entre el 0,1 y el 3% en peso, preferiblemente, entre el 0,2 y el 1% en peso.

35

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición está en forma de una emulsión de aceite en agua.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que la composición comprende un agente emulsionante de aceite en agua, preferiblemente, comprende yema de huevo.

40

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones entre 1 y 4, en la que la composición está en forma de una emulsión de agua en aceite.

9. Composición según la reivindicación 8, en la que la composición comprende un agente emulsionante de agua en aceite, preferiblemente comprende un monoglicérido de ácido graso o un diglicérido de ácidos grasos.

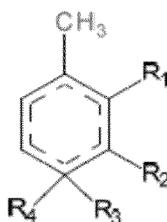
45

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la concentración de EDTA es inferior al 0,005% en peso, preferiblemente, inferior al 0,002% en peso de la composición.

50

11. Uso de una mezcla que comprende o que consiste en:

a) entre el 0,0001 y el 80% en peso de la mezcla de uno o más monoterpenos monocíclicos de fórmula (I):



(I)

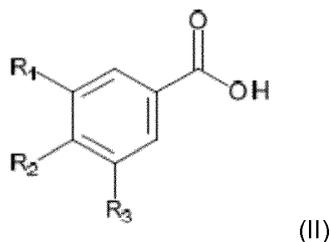
55

con R1 = hidrógeno, grupo hidroxilo o grupo carbonilo, R2 = hidrógeno, grupo hidroxilo o grupo

carbonilo, R3 = O, hidrógeno o grupo hidroxilo y R4 = grupo isopropilo, grupo isopropenilo o grupo isopropilideno, así como también sin o con uno, dos o tres dobles enlaces en el sistema cíclico,

5 preferiblemente, seleccionados del grupo que consiste en gamma-terpineno, alfa-terpineno, beta-terpineno, beta-felandreno, limoneno, timol, pulegona, carvacrol y alfa-felandreno,

b) entre el 0,0001 y el 1,5% en peso de la mezcla de uno o más derivados de ácido benzoico de fórmula (II):

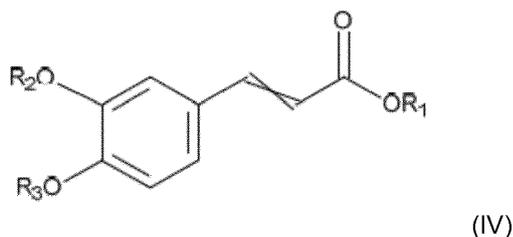


10

con R1, R2 y R3, independientemente entre sí, seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, grupo hidroxilo y grupo metoxi,

15

c) entre el 0,0001 y el 3% en peso de la mezcla de un primer derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV):



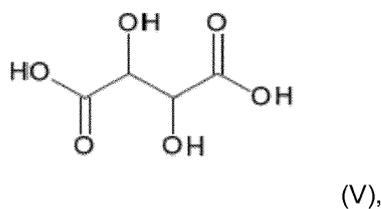
20

con R1 = 1-carboxi-2-(3,4-dihidrofénil)etilo, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno, opcionalmente, un segundo derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV) con R1 = 5-carboxi-2,3,5-trihidroxiciclohexilo, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno, y

25

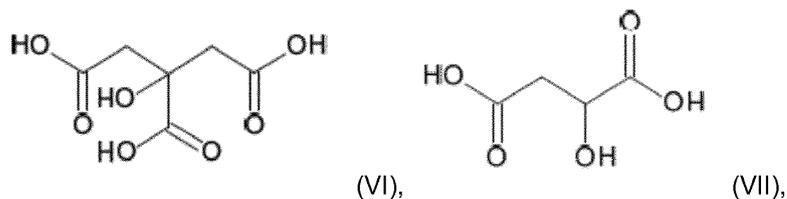
opcionalmente, un tercer derivado de ácido 3-fenilpropenoico de fórmula (IV) con R1 = hidrógeno, R2 = hidrógeno y R3 = hidrógeno,

d) entre el 0,005 y el 10% en peso de la mezcla de ácido tartárico (fórmula (V)) forma D(-) y/o forma L(+), y/o forma meso



30

e) entre el 0,005 y el 10% en peso de la mezcla de ácido cítrico (fórmula (VI)) y/o ácido málico (fórmula (VII)):



35

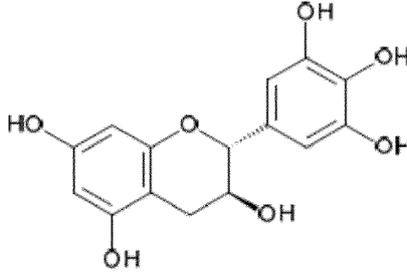
f) entre el 0,000005 y el 25% en peso de la mezcla de glucosa, fructosa y/o sacarosa,

g) entre el 0,0001 y el 98% en peso de la mezcla de 1,2-propanodiol y/o 1,3-propanodiol y/o propano-1,2,3-triol,

h) entre el 0,0005 y el 95% en peso de la mezcla de agua,

5

i) opcionalmente, entre el 0,0001 y el 1% en peso en peso de la mezcla de galocatequina (fórmula (III)) (2R,3S)-3,4-dihidro-2-(3,4,5-trihidroxifenil)-2H-1-benzopirano-5,3,5,7-triol



(III),

10

j) opcionalmente, entre el 0,005 y el 95% en peso de la mezcla de uno o más sustancias saborizantes adicionales, y

15

k) opcionalmente, entre el 0,01 y el 95% en peso de la mezcla de uno o más disolventes adicionales, preferiblemente, seleccionados del grupo que consiste en triacetina (TRI), isopropanol (iPr), miristato de isopropilo (IPM), etanol, dipropilenglicol (DPG) y citrato de trietilo (TEC),

en una composición alimenticia que comprende aceite vegetal que comprende ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados, para reducir la velocidad de oxidación del aceite vegetal.

20

Figura 1

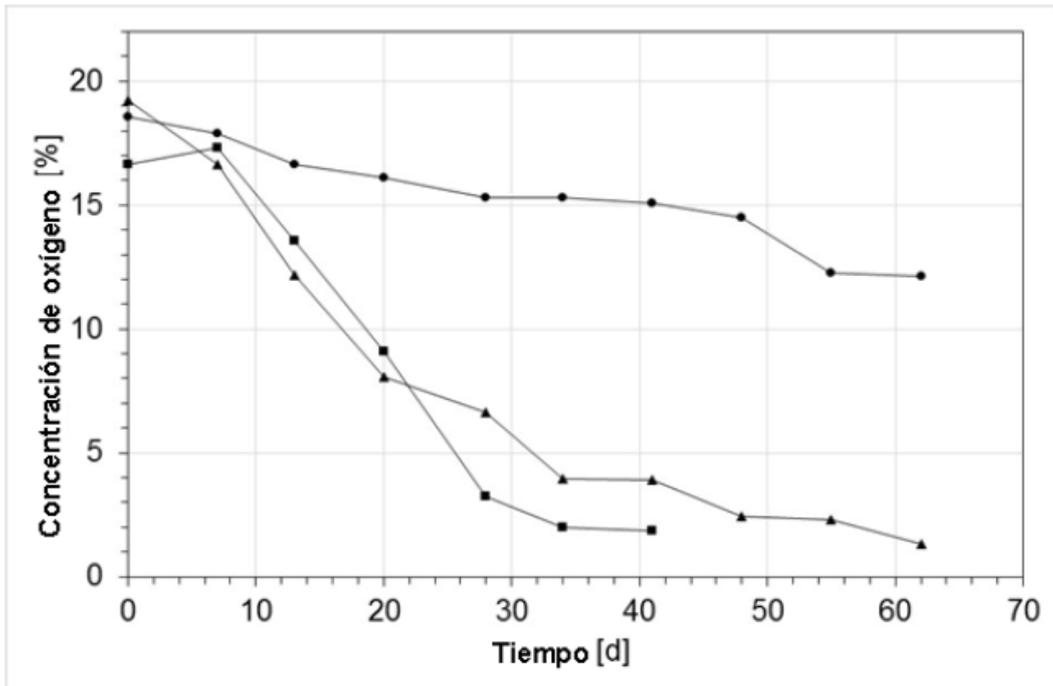


Figura 2

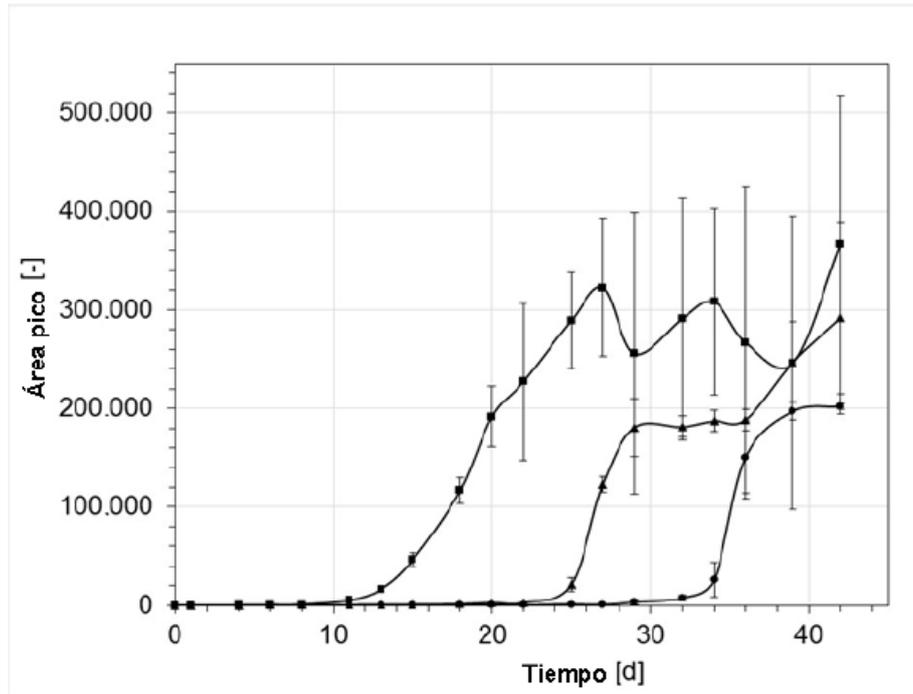


Figura 3

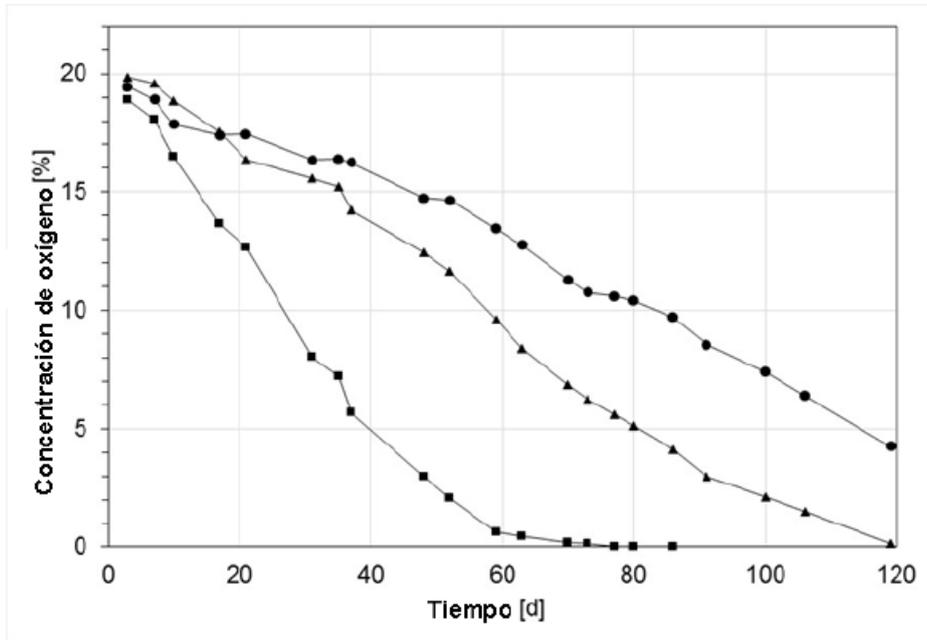


Figura 4

