

**CIPQ 1**

## DESCRIPCIÓN

**Método de fabricación eco-sostenible de bio-hormigones y bio-morteros de proximidad.**

5

**Sector de la técnica.**

La invención se refiere a un método de fabricación eco-sostenible de bio-hormigones y bio-morteros de proximidad, que incluye el tratamiento, envasado y distribución de los diferentes  
10 componentes, y que está basado en el aprovechamiento preferentemente de productos reciclados y subproductos diversos de la propia zona de consumo, también denominados de kilómetro cero (Km. 0).

Esta invención persigue frenar la degradación del medio ambiente, promover el  
15 reaprovechamiento de productos residuales y subproductos de Km. 0, evitar la erosión de ríos y montes, reducir el impacto medioambiental disminuyendo transporte, el consumo de energía o la mano de obra, y se enmarca de pleno en el campo del reciclaje con destino preferente en la bio-construcción más eficaz y sostenible así como a la fabricación de artesanía, jardinería y decoración etc.

20

**Estado de la técnica anterior**

Hasta la fecha, hemos visto que grandes cantidades de áridos de río y rocas de montaña son extraídas y trituradas de manera sistemática para la fabricación de hormigones,  
25 morteros y asfaltados de un modo muy poco sostenible, degradando el medio ambiente especialmente por lo que afecta al hábitat de nuestros ríos y también por la polución del aire en sus procesos de trituración, manipulación y gran consumo inútil de energía en su transporte desde los puntos de procedencia hasta las factorías de envasado y posteriormente hasta su destino final en obra.

30

También es conocido que los fabricantes de hormigones, morteros, cementos cola, mono capas, etc. pre-ensados en seco, utilizan grandes cantidades de arena (aprox. el 70% del producto elaborado) que mezclan con cementos y otros aditivos (aprox. el 30% restante de dicho producto) en sus Plantas de producción no siempre cercanas ni a los puntos de  
35 extracción ni tampoco a la obra de destino, acarreado dichos áridos no solo desde el lejano

rio, sino posteriormente también una vez mezclada a cientos y cientos de kilómetros viajando de punta a punta del país hasta su colocación final en una obra, a pesar de que tanto el producto arena o la piedra molida convencionales como una gran cantidad de productos residuales y otros subproductos aprovechables suelen estar disponibles  
5 prácticamente en todas partes. Esto supone un consumo innecesario enorme e insostenible de energía que la presente patente pretende corregir y mejorar en lo posible.

También es de sobra conocida la gran cantidad y variedad de productos específicos para la construcción que deben permanecer en existencia en los almacenes de construcción con  
10 formulaciones muy concretas o específicas para cada tipo de aplicación en obra, por no disponer de un hidro-aglomerante universal o versátil “sin carga” con el que poder dar diferentes soluciones constructivas en función de la “carga” y de su proporción con la que se mezcle en obra.

15 Los solicitantes de la presente patente no conocen antecedente alguno basado en el suministro por separado de un producto llamémosle “comodín” o compuesto hidro-aglomerante mineral polimérico sumamente versátil y capaz de ser mezclado con gran cantidad de productos residuales y subproductos diferentes de la arena convencional, aunque de manera opcional o parcial también con ella, mediante su incorporación  
20 prácticamente “a la carta” y en la misma obra de diversos reciclados plásticos, de caucho, de fibras de nylon de los neumáticos, de polvo y raspas trituradas de corcho, biomasa, lodos de pulido, serrín procedente del corte de paneles termo-aislantes tipo sandwich diversos, inclusive los contaminados con otras partículas férricas, plásticas o madereras y cualquier otro tipo de árido reciclado compuesto etc.

25 Este método por lo tanto plantea un nuevo reto para la bio-construcción sostenible a la vez que da salida a productos residuales incluso muy difíciles de reciclar, evitando a su vez el deterioro medioambiental que supone su deposición de por vida en un vertedero por muy controlado que sea y no digamos si son usados sistemáticamente para quemar con la  
30 polución atmosférica que todo ello supone por las emisiones de Co2.

El problema técnico planteado, pues, es de una gran envergadura y también de una gran responsabilidad a futuro.

35

## Explicación de la invención

La presente invención se refiere a un método de fabricación eco-sostenible de bio-hormigones y bio-morteros de proximidad basado, por una parte, en la fabricación de un compuesto hidro-aglomerante mineral polimérico capaz de solidificar y petrificar todo tipo de morteros y argamasas minerales, plásticas, vegetales, sintéticas, férricas etc. de procedencia preferentemente residual a las que da cohesión y estructura mediante su recubrimiento o encapsulado micro-molecular tras ser mezclado, amasado y homogeneizado con ellos y con agua.

10

Este método comprende ante todo una selección y combinación de productos hidro-aglomerantes tales como la cal o los cementos de todo tipo con productos hidro-aglutinantes poliméricos o adhesivos, productos impermeabilizantes, hidrófugos, acelerantes o retardantes de fraguado según convenga, etc. los cuales definirán en su conjunto, las características técnicas del componente versátil o pluri-funcional que denominaremos genéricamente en adelante como compuesto hidro-aglomerante mineral polimérico.

15

De otra parte, este método comprende la selección, clasificación y si es necesario su trituración y tamizado previos, preferentemente de aquellos productos residuales y subproductos del lugar o también denominados de Km. 0, ya sean de origen mineral, plástico, vegetal, sintéticos, férricos etc. en sustitución parcial o total de otras materias primas comúnmente usadas hasta hoy para la fabricación de hormigones y morteros convencionales como son la arena de río o los diversos triturados de cantera.

20

El método de la invención presenta grandes ventajas orientadas todas ellas a reducir la huella medioambiental ya sea por activa, eliminando productos residuales destinados hoy por hoy al vertedero o por pasiva, evitando o minorando el consumo de energías innecesarias como el transporte insostenible, el consumo de derivados del petróleo, la factura eléctrica etc.

25

30

Los diferentes productos residuales y subproductos los podemos clasificar de manera enunciativa y no limitativa, en minerales como lana de roca, fibra de carbono, fibra de vidrio etc., vegetales como biomasa, corcho, restos de poda etc., sintéticos como fibras de poliéster, de nylon etc., plásticos como el PVC., poliestireno, poliuretano, poliisocianurato,

las espumas fenólicas etc., caucho como los productos residuales de neumáticos, las gomas, espumas etc.

5 Para ello, la invención contempla y promueve la descatalogación de dichos residuos por su reutilización y la revaloración también de diversos subproductos para la fabricación y distribución sostenible de bio-hormigones y bio-morteros de proximidad o de km.0 mediante su utilización como carga sustitutiva parcial o totalmente de los áridos convencionales usados comúnmente y de manera sistemática hasta la fecha para la fabricación de hormigones y morteros.

10

La invención también contempla el minorar en lo posible el gran despilfarro de transporte que supone el traslado de los áridos tradicionales a las Plantas de producción de los diferentes y múltiples envasados en seco como cementos cola, monocapas, morteros y hormigones convencionales etc. todos ellos con contenido de más del 65% de su peso de 15 cargas de arena o piedra triturada viajando primero desde el río o la montaña al Centro productivo y después, del Centro productivo a la obra, a pesar de que en la zona de obra muchas veces se dispone abundantemente de dichas cargas.

20 Ello también implica que dichas cargas tengan que pasar necesariamente por un complicado proceso de secado antes de poder ser mezcladas y envasadas conjuntamente con cemento.

Es más, como sea que los productos residuales de todo tipo por desgracia abundan prácticamente también en todas partes y por el hecho de poder viajar por separado de los productos hidratantes, hace posible su reintroducción de nuevo en la cadena de consumo, 25 sin más proceso que su selección, clasificación o trituración, lo que supone un doble ahorro por activa y por pasiva.

30 Por lo tanto, la presente invención viene a dar solución a toda esta temática residual formulando un producto “comodín” que podrá ser usado en multitud de combinaciones prácticas para petrificar dichos productos residuales por medio de un compuesto hidro-aglomerante mineral polimérico versátil el cual usado en mayor o menor grado o cantidad podrá conformar las diferentes resistencias mecánicas, grado de flexo-tracción, agarre al soporte, impermeabilización etc.

Este método eco-sostenible de fabricación y sistema de envasado y distribución de bio-hormigones y bio-morteros basado en el reaprovechamiento de productos residuales y subproductos de escaso valor comprende como mínimo:

- 5 - la preparación de un compuesto hidro-aglomerante polimérico mediante la pre-selección y combinación, pesaje, mezclado y envasado de productos hidráulicos de procedencia mineral, seleccionados preferiblemente entre: cal, cemento portland, cemento natural, cemento refractario, yesos o similares, y su premezclado en proporciones adecuadas con aditivos diversos de cualquier tipo, seleccionados por ejemplo entre: aditivos poliméricos
- 10 acrílicos, impermeabilizantes, fibras de refuerzo, hidrofugantes, retardantes o acelerantes;
- la selección de uno o más tipos de cargas seleccionadas entre productos residuales diversos, o subproductos industriales, áridos reciclados compuestos o arena de la propia zona de destino, convenientemente seleccionados, clasificados, triturados y dosificados y;
- 15 - de modo opcional: el mezclado y amasado a pie de obra del compuesto hidro-aglomerante polimérico con las cargas seleccionadas y agua; o el envasado en seco del compuesto hidro-aglomerante y de las cargas, mezclados o por separado, y su suministro a través de las cadenas de distribución y almacenaje de materiales de construcción, para su posterior utilización.

20 La preparación del compuesto hidro-aglomerante polimérico será realizado preferentemente en plantas cementeras o similares.

Esta invención comprende de modo opcional: el mezclado y amasado a pie de obra, del

25 compuesto hidro-aglomerante polimérico con las cargas y el agua; o el envasado en seco del compuesto hidro-aglomerante y de las cargas, mezclados o por separado, y su suministro a través de las cadenas de distribución y almacenaje de materiales de construcción,

30 A título enunciativo y no limitativo los diferentes productos residuales y subproductos serán seleccionadas entre:

- Cargas de origen mineral (lodos y polvos de pulido, lana de roca, fibra de vidrio, etc.)
- Cargas de origen metálico (polvos de fundición, restos de corte o pulido, taladras etc.)
- 35 - Cargas de origen vegetal (biomasa, polvo y triturado de corcho, serrín de madera, etc.)

- Cargas de origen plástico (PVC, envases triturados de todo tipo, poliestirenos, poliuretanos, poliisocianuratos, espumas fenólicas, etc.)
  - Cargas de caucho (triturados y polvo de reciclado de neumáticos, goma espuma, etc.).
  - Otras cargas orgánicas como lana de oveja, pelo, polvos de curtido de pieles etc.
- 5 - Cargas mixtas, compuestas o contaminadas: productos post-formados, mezclas de metal/madera con plástico, metal/madera con lana de roca, plásticos aceitosos, etc.

En algunos casos como en este último de plásticos procedentes del reciclado de envases de aceite usado de la recogida selectiva por ejemplo, es aconsejable proceder previamente a su  
10 descontaminación. En este caso después de su triturado se procede al mezclado intensivo en seco con polvo de corcho o serrín de madera para lograr la absorción del aceite por parte del producto vegetal. Posteriormente se puede mezclar todo el combinado plástico-corcho con el compuesto hidro-aglomerante polimérico para conformar el bio-hormigón plástico.

15 Los productos empleados como carga para mezclar o debidamente premezclados con el compuesto hidro-aglomerante polimérico, son de procedencia preferentemente residual como el PVC y plásticos en general, serrín de polietileno, poliuretano o poli-isocianurato, polvo de caucho, polvo y triturados de corcho, fibras minerales como lana de roca, lana de oveja, fibras de carbono, fibra de vidrio, fibras sintéticas como el nylon o el poliéster , lodos de pulido,  
20 polvo cerámico, polvos de fundición, taladriñas y similares.

Dichas cargas de procedencia preferentemente residual se podrán mezclar en menor o mayor grado, con el compuesto hidro-aglomerante polimérico, ya sea cada una por separado o también combinadas entre sí, para enriquecer y complementar las diferentes  
25 funcionalidades o prestaciones que se persigan o se exijan al bio-hormigón o bio-mortero de proximidad, denominado de km. 0

Mediante el empleo de otras cargas sostenibles y de proximidad diferentes a la arena convencional aunque sin excluirla, se disminuye considerablemente el peso final del bio-  
30 hormigón y del bio-mortero, sin mermar sus características mecánicas, mejora su capacidad de deformación y flexo-tracción así como su comportamiento anti vibratorio, anti rotura y anti sísmico además de reforzar la impermeabilización de toda la masa, muy importante sobre todo cuando en la misma se emplean elementos metálicos de refuerzo.

35 La utilización de dichas cargas contribuye a minorar el peso constante o perenne a soportar

por las estructuras de edificaciones en general ya sea por su menor densidad respecto de un hormigón o mortero convencional, pero también por alcanzar las mismas o mayores resistencias incluso con menor grosor, dado que tanto las fibras plásticas como la menor absorción de las partículas y fibras empleadas, permiten una mayor dosificación de los productos hidro-aglomerantes sin cuartear, admitiendo tanto su prensado en semiseco, como su moldeado, vibrado, fratasado e inclusive el planchado final al estilo veneciano, su pulido, lijado, etc.

De acuerdo con la invención, para la elaboración de bio-hormigones y bio-morteros de proximidad o de km.0, también se podrá utilizar biomasa como carga de manera parcial, total o combinada con áridos convencionales y piedra triturada o molida siempre que su extracción sea imprescindible y preferentemente de la propia zona, para ejecutar el trazado o el proyecto de una carretera de montaña, por ejemplo.

La composición polimérica y selectiva del compuesto hidro-aglomerante empleado, realiza la cohesión y petrificación de los diferentes productos residuales asociados a la mezcla como carga, y permite el encolado sobre sí mismo o por capas estratificadas, incluso después de su fraguado, a diferencia de los hormigones y morteros convencionales, sin necesidad de usar como puentes de unión otros productos de adhesión externos, normalmente derivados del petróleo.

En este caso los diferentes estratos o capas superpuestas de distinta composición y resistencia permiten la reparación multicapa de pavimentos en mal estado mediante formulaciones "in crescendo" de menor a mayor resistencia mecánica de manera que partiendo de un pésimo soporte en cuanto a resistencia mecánica se pueda alcanzar en sucesivos estratos superpuestos un acabado final o capa de rodadura muy resistente inclusive de bio-hormigón o bio-mortero metálicos, de caucho antideslizantes, para poder ser, si es preciso, posteriormente pulidos, fratasados, labrados o abujardados etc. y por supuesto, pintados con cualquier tipo de producto altamente resistente.

Una ventaja derivada de este método de fabricación es que tras el largo ciclo de vida útil de los bio-hormigones y bio-morteros elaborados, éstos pueden ser nuevamente reutilizados mediante su previa trituración, como nueva carga para mezclar con la misma composición proporcional polimérica y selectiva de los componentes hidráulico-aglomerantes para un nuevo ciclo de vida.

Este método de fabricación comprende la obtención de ladrillos, plaquetas, paneles y todo tipo de elementos refractarios mediante: el empleo de cemento refractario en la fabricación del compuesto combinado hidro-aglomerante mineral polimérico; la utilización de lana de roca, fibra de vidrio, de fibra de carbono o similares, preferentemente de procedencia residual; su mezclado y fraguado; sin necesidad de posterior cocción; así como la fabricación de puertas cortafuegos compactas, de resistencia al fuego muy superior a las tradicionales, lo que facilita y abarata considerablemente los sistemas tecno-productivos entre otros conceptos, por el gran ahorro energético que todo ello supone.

10

En el caso de la distribución del compuesto hidro-aglomerante y de las cargas, en seco y sin mezclar, este método comprende el amasado del compuesto hidro-aglomerante, sin carga, con agua para la obtención de una imprimación o pintura muy resistente al agua para el recubrimiento y protección de todo tipo de elementos metálicos, incluso oxidados, como sustituto de puentes de unión convencionales entre soportes de hormigón o de mortero ya fraguado con hormigón o mortero fresco, y opcionalmente el mezclado y aditivado de dicha imprimación o pintura discrecionalmente con pigmentos acrílicos y oxidantes naturales diversos como sulfato de hierro, sulfato de cobre, nogalinas u otros cualquiera,

15

Este método de fabricación también contempla la bio-reproducción de piedra o mármol artificial mediante un escaso amasado aleatorio sin llegar a homogeneizar, de diferentes masas o mezclas de bio-mortero previamente coloreadas por separado y a discreción, para la obtención de productos con veteados y combinación de colores a similitud de sus homólogos naturales.

25

Asimismo contempla la obtención discrecional de baldosas, mesas y acristalamientos con aspecto de piedra o mármol, mediante la aplicación y adosado de la bio-reproducción de piedra o mármol artificial de escaso amasado aleatorio, por detrás de un cristal y la incorporación opcional de mallas de refuerzo anti vandálicos y/o elementos y partículas de metal para ser aprovechado como campo magnético a través del cristal facilitando el empleo posterior de imanes para sujetar objetos publicitarios y de todo tipo incluso sobre su superficie de cristal.

30

Tal como se mencionaba inicialmente, en lugar de aportar el compuesto hidro-aglomerante mineral polimérico por separado a pie de obra para ser mezclado "in situ" con alguna o

35

algunas de las diferentes cargas ya enunciadas, o bien habiéndolas previamente incorporado y premezclado en seco, el proceso puede también realizarse a la inversa, aportando dicha carga o cargas desde su origen a una planta productora o gestora de residuos para que desde allí previa su clasificación y trituración, sea expedida por separado, o una vez mezclada con el componente hidro-aglomerante mineral polimérico y puesta en el mercado envasada en seco a través de distribuidores, almacenistas y profesionales de la construcción, o bien por vía húmeda directamente, inclusive a granel, a las obras de destino.

El método de la invención comprende la utilización de productos residuales derivados del corcho, en la obtención de una membrana de recubrimiento constante y compacta mediante el empleo de calor sobre la superficie recubierta con bio-mortero de corcho ya sea durante el proceso de fraguado o posteriormente una vez fraguado, con el objeto de facilitar que la suberina natural del corcho por termo fusión contribuya a una mayor unificación, cohesión y solidificación, a modo de corteza termo-protectora.

También se contempla en la invención la incorporación de productos residuales o subproductos férricos en la fabricación de bio-mortero con propiedades magnéticas adecuadas para la utilización sobre su superficie de imanes de sujeción de todo tipo de piezas; ya sea en muros y paredes verticales como horizontalmente en todo tipo de paneles para falsos techos y todo tipo de recubrimientos.

Mediante la utilización de bio-morteros de consistencia preferentemente fluida y mediante inmersión, decantación o proyección el recubrimiento o encapsulado de todo tipo de productos residuales y subproductos termo-aislantes como corcho, poliestirenos, poliuretanos, lana de roca, fibra de vidrio u otros cualesquiera, este método de fabricación permite obtener piezas, bloques y paneles artificiales con núcleos internos termo-acústicos "a la carta" a imitación de piedra, mármol o productos similares de muy baja densidad para aplacados y cerramientos de todo tipo de edificaciones sostenibles, construcción de elementos flotantes de todo tipo, para la biodiversidad de la fauna, anti-evaporación de agua dulce, o similares.

### **Breve descripción del contenido de los dibujos.**

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de facilitar la comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria

descriptiva un juego de dibujos en los que, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

5 - La figura 1 muestra una sección vertical de un ejemplo de realización del bio-hormigón minero-vegetal-plástico con superposición de capa de rodadura o de acabado antideslizante y anti vibratorio, fabricado según el método de la invención.

10 - La figura 2 muestra una sección vertical de un ejemplo de realización de un bio-mortero fabricado según el método de la invención, conformando un sistema multicapa de resistencia mecánica creciente, para rehabilitación de pavimentos mediante bio-morteros minero-vegetales y/o plásticos que incorporan el compuesto hidro-aglomerante polimérico.

15 La figura 3 muestra una pieza fabricada según el método de la invención, comprendiendo un núcleo interno de lana de roca, corcho, poliestireno, poliuretano etc. y corteza externa o encapsulado de recubrimiento de bio-mortero de km.0

### **Exposición detallada de modos de realización de la invención.**

Ejemplo de realización 1:

20 Este método eco-sostenible de fabricación, tratamiento, sistema de envasado y distribución, a título enunciativo y no limitativo, comprende una primera fase de selección, pesaje y mezclado de aquellos componentes hidráulicos que van a formar parte del compuesto o compuestos aglutinantes básicos como cemento, cal, yeso etc. y también de los aditivos  
25 sólidos formados por polímeros y copolímeros acrílicos, hidrofugantes, acelerantes de fraguado etc. más las fibras de refuerzo ya sean de polipropileno, nylon, carbono, o fibra de vidrio etc.

30 Todo ello preferentemente elaborado en el ámbito de una planta cementera para reducir transportes innecesarios de acuerdo con las siguientes proporciones:

- 70% en peso de cemento portland, cemento natural o una combinación de ambos.
- 25% en peso de cal hidráulica o hidróxido cálcico
- 4% en peso de polímero o copolímero acrílico en estado sólido

- 1% en peso de fibras de polipropileno, nylon o de carbono

Más una segunda fase de selección, clasificación, trituración si es preciso, dosificación y pesaje del componente o componentes que conformaran la carga sostenible de los productos reciclados o subproductos a cohesionar-aglomerar ya sean minerales, vegetales o plásticos como poliestirenos o poliuretanos residuales, PVC residual, lodos de pulido, lana de roca residual, polvo y granulado de corcho residual, plásticos diversos y cualquier otro tipo de árido reciclado compuesto etc.

10 Todo ello, preferentemente del lugar o cercanos a la obra de su destino para reducción de costes de transporte innecesarios, ahorro energético, reducción de Co2 etc. y en las siguientes proporciones:

- 25% de su volumen total, de polvo vegetal de corcho residual o de polvo mineral de pulido
- 60% de su volumen total, de granulado de 1-3 mm. (por ejemplo: raspas de corcho residual)
- 15% de su volumen total, de lana de roca residual u otras fibras

20 Tras la mezcla de 1 kg. (en peso) del hidro-aglomerante de la primera fase con 3 litros (en volumen) de los componentes seleccionados como carga y su completa homogenización con el agua de amasado se obtiene un bio-mortero minero-vegetal apto para colocación de bloques de hormigón, termo-arcilla etc. así como para enfoscados termo-impermeables de fachadas y tabiquería en general, mejorando considerablemente la barrera termo acústica de los edificios y aligerando el peso de sus estructuras.

Ejemplo de realización 2:

30 Con el empleo de este método bio-constructivo de km. 0 se obtiene, además de un tratamiento correcto y sostenible de productos residuales industriales y domésticos como los plásticos en general, un gran ahorro de primeras materias extraídas de la naturaleza como la arena de los ríos o la piedra de las canteras mediante su sustitución por el empleo de dichos plásticos residuales, convenientemente triturados, para la fabricación "in situ" de bio-

hormigones según la siguiente formulación destinada a la pavimentación de una carretera como ejemplo.

5 - 30% del volumen total de la mezcla en seco mediante la aportación de los residuales plásticos preferentemente de la propia zona, inclusive contaminados p.ej. de aceite usado, convenientemente triturados si es preciso normalmente en fibras del tamaño de entre 5 y 60 mm. de longitud.

10 - 10% del volumen total de la mezcla en seco mediante la aportación de polvo y granulado residual de corcho previamente premezclado en seco durante unos 5 minutos con el 30% de los residuales plásticos para facilitar la absorción de los restos de aceite del plástico contaminado.

15 - 60% del volumen total de la mezcla en seco del compuesto hidro-aglomerante polimérico obtenido según el ejemplo de realización 1, utilizando una hormigonera o amasadora a la que se añade el agua de amasado según los siguientes porcentajes respecto del compuesto hidro-aglomerante polimérico:

20 Sobre el volumen total del compuesto hidro-aglomerante polimérico, el 25% aproximado de agua si se pretende una mezcla homogénea semi-seca de consistencia dura, para su prensado posterior mediante vibro-compactadora industrial o bien,

25 Sobre el volumen total del compuesto hidro-aglomerante polimérico, el 50% aproximado de agua si se pretende una mezcla homogénea de consistencia fluida, para su vertido o extendido tradicional y su tratamiento posterior manual sin compactar.

30 Las resistencias finales obtenidas por ambas mezclas suelen superar las resistencias comunes de los hormigones tradicionales dado que las cargas fibrosas de plástico permiten aumentar la dosificación aglomerante sin cuartear.

Además, se reduce muy considerablemente el peso total en masa de la mezcla, se aumenta su capacidad de flexo-tracción, anti-rotura y comportamiento anti-sísmico pudiéndose reducir en un 30% los grosores necesarios de las pavimentaciones sin mermar sus prestaciones.

35

A resaltar que todo este proceso no deja huella medioambiental y al final de su vida útil, previa su trituración se podrá reutilizar, eso sí mediante otro ciclo constructivo.

### Ejemplo de realización 3

5

Mediante la utilización selectiva, proporcional y discrecional de los componentes que forman parte de la presente invención especialmente de los elementos acrílico-poliméricos que incorpora el compuesto hidro-aglomerante, se podrán reparar y regularizar mediante la superposición de capas o estratos auto-adhesivos, pavimentos de calles, carreteras, pavimentos industriales etc. en mal estado, mediante el siguiente proceso:

10

Limpieza o fondo y saneamiento previo de las zonas a reparar o a regularizar.

Extensión de una primera capa o estrato de resistencia escasamente superior a la del pavimento a regularizar, formulada mediante una mezcla de un 30% de compuesto hidro-aglomerante polimérico, con un 50% de carga, por ejemplo de polvo y corcho triturado, y un 20% de lodos de pulido o bien de arena.

15

En su estrato superior, aumentaríamos hasta el 40% de compuesto hidro-aglomerante polimérica y reduciríamos al 40% la carga de polvo y corcho triturado, dejando igual el 20% de los lodos de pulido.

20

En la última capa de rodadura aumentaríamos hasta el 50% de compuesto hidro-aglomerante polimérica y substituiríamos la carga vegetal de corcho por la aportación del 30% de arena de sílice, dejando igual el 20% de lodos de pulimentación que en este caso podrían ser también polvos de fundición.

25

Concretamente, en el ejemplo de la figura 1 se ha representado una pieza de bio-hormigón (1) que comprende una capa inferior (1a) y una capa superior (1b) de rodadura.

La capa inferior (1a) está formada por: el compuesto hidro-aglomerante polimérico en el que se encuentran encapsulados unos residuos formados por: - triturados plásticos (11) en forma de fibras alargadas procedentes, por ejemplo, de envases reciclados contaminados por aceite usado, y - partículas de corcho (12), en polvo o granulado, para la absorción de los restos de aceite usado, ya impregnadas del mismo.

30

35

Los residuos junto con el compuesto hidro-aglomerante polimérico, forman un cuerpo pétreo, compacto y muy resistente.

5 La capa superior (1b) del bio-hormigón plástico de la figura 1, comprende partículas y polvo de caucho o goma triturada (13) procedentes en este caso de neumáticos usados.

En esta figura no se aprecian las fibras de nylon residual presentes en los neumáticos usados, y también incorporadas como refuerzo.

10 Los productos residuales de la capa superior (1b) formados por partículas y polvo de caucho o goma triturada (13), quedan así mismo encapsulados por el compuesto hidro-aglomerante polimérico formando un cuerpo resistente, algo flexible y antideslizante, ideal para capas de rodadura y pisos de zonas peatonales, carriles bici, puentes y pasos elevados, firmes de túneles, rampas de acceso a sótanos y garajes, y otras vías cualquiera.

15 En la figura 2 se muestra una realización de un bio-mortero multicapa (2), obtenida según el método de fabricación la invención, de resistencia mecánica creciente, para rehabilitación de pavimentos mediante bio-morteros minero-vegetales y/o plásticos que incorporan el hidro-aglomerante polimérico.

20 En dicha figura 2 el producto comprende: un relleno inferior (21); una capa de nivelación-refuerzo (22), una capa (23) de consolidación, refuerzo y acabado estructural y, en este caso concreto una capa de acabado (24) opcional.

25 El relleno inferior (21) de los bajo-relieves e irregularidades existentes en un pavimento (P) en mal estado a reparar, consiste en un bio-hormigón minero-vegetal-plástico de una resistencia mayor, aproximadamente en un 10%, respecto a la resistencia del pavimento (P).

30 La capa de nivelación-refuerzo (22) es a base de bio-mortero minero-vegetal o también plástico de resistencia superior, aproximadamente en un 20%, respecto a la resistencia del pavimento (P) a reparar.

La capa (23) de consolidación, refuerzo y acabado estructural es a base de bio-mortero mineral basáltico de lana de roca, lodos de pulido y otros productos residuales inclusive

metálicos si fuera menester, de resistencia mecánica superior, aproximadamente en un 30%, respecto a la resistencia mecánica del pavimento (P) a reparar.

5 La capa de acabado (24), opcional, a base de una membrana mono o bi-componente de gran resistencia final puede tener una función decorativa, impermeabilizante, antideslizante, u otra cualquiera.

10 La aplicación de esta capa de acabado (24) directamente sobre el pavimento inicial sería impensable por la escasa resistencia mecánica de dicho pavimento (P), siendo aplicable ahora al verse incrementada la resistencia mecánica del pavimento (P) mediante este sistema multicapa de resistencia creciente.

15 En el ejemplo mostrado en la figura 3 se observa una pieza (3) que comprende un núcleo interno (31), aislante, de lana de roca, corcho, poliestireno, poliuretano o similar, y una corteza externa o encapsulado (32) de recubrimiento de bio-mortero de proximidad o Km.0.

20 Una vez descrita suficientemente la naturaleza de la invención, así como un ejemplo de realización preferente, se hace constar a los efectos oportunos que los materiales, forma, tamaño y disposición de los elementos descritos podrán ser modificados, siempre y cuando ello no suponga una alteración de las características esenciales de la invención que se reivindican a continuación.

25

## REIVINDICACIONES

- 1.- Método de fabricación eco-sostenible de bio-hormigones y bio-morteros de proximidad, basado en el aprovechamiento de productos reciclados, y subproductos diversos, de la propia zona de consumo; **caracterizado** por que comprende:
- la preparación de un compuesto hidro-aglomerante polimérico mediante la pre-selección y combinación, pesaje, mezclado y envasado de productos hidráulicos de procedencia mineral, seleccionados preferiblemente entre: cal, cemento portland, cemento natural, cemento refractario, yesos o similares, y su premezclado en proporciones adecuadas con aditivos de cualquier tipo, seleccionados preferiblemente entre: aditivos poliméricos acrílicos, impermeabilizantes, fibras de refuerzo, hidrofugantes, retardantes o acelerantes;
  - la selección de uno o más tipos de cargas seleccionadas entre productos residuales diversos, o subproductos industriales, áridos reciclados compuestos o arena de la propia zona de destino, convenientemente seleccionados, clasificados, triturados y dosificados y,
  - de modo opcional: el mezclado y amasado a pie de obra del compuesto hidro-aglomerante polimérico con las cargas seleccionadas y agua; o el envasado en seco del compuesto hidro-aglomerante y de las cargas, mezclados o por separado, y su suministro a través de las cadenas de distribución y almacenaje de materiales de construcción.
- 2.- Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos empleados como carga para mezclar o debidamente premezclados con el combinado selectivo hidráulico, son de procedencia preferentemente residual como el PVC y plásticos en general, serrín de polietileno, poliuretano o poli-isocianurato, polvo de caucho, polvo y triturados de corcho, fibras minerales como lana de roca, lana de oveja, fibras de carbono, fibra de vidrio, fibras sintéticas como el nylon o el poliéster, lodos de pulido, polvo cerámico, polvos de fundición, taladrinas y similares.
- 3.- Método, según las reivindicaciones anteriores; **caracterizado** porque comprende el mezclado de cargas de procedencia residual con el compuesto hidro-aglomerante polimérico, ya sea cada una por separado o también combinadas entre sí, para enriquecer y complementar las diferentes funcionalidades o prestaciones que se persigan o se exijan al bio-hormigón o bio-mortero de proximidad o de Km. 0.
- 4.- Método, según las reivindicaciones anteriores; **caracterizado** porque comprende el empleo de otras cargas sostenibles y de proximidad diferentes a la arena convencional

aunque sin excluirla, para disminuir considerablemente el peso final del bio-hormigón y del bio-mortero, mejorar su capacidad de deformación y flexo-tracción así como su comportamiento anti vibratorio, anti rotura y anti sísmico además de reforzar la impermeabilización de toda la masa.

5

5.- Método, según las reivindicaciones anteriores; **caracterizado** porque comprende la utilización de biomasa como carga de manera parcial, total o combinada, eventualmente con áridos convencionales y piedra triturada o molida siempre en la elaboración de bio-hormigones y bio-morteros de proximidad o de km.0, o en la ejecución de trazado de carreteras.

10

6.- Método, según las reivindicaciones anteriores; **caracterizado** porque la composición polimérica y selectiva del compuesto hidro-aglomerante empleado, realiza la cohesión y petrificación de los diferentes productos residuales asociados a la mezcla como carga, y permite el encolado sobre sí mismo o por capas estratificadas, incluso después de su fraguado.

15

7.- Método, según las reivindicaciones anteriores; **caracterizado** porque los diferentes estratos o capas superpuestas de distinta composición y resistencia permiten la reparación multicapa de pavimentos en mal estado mediante formulaciones “in crescendo” de menor a mayor resistencia mecánica de manera que partiendo de un pésimo soporte en cuanto a resistencia mecánica se pueda alcanzar en sucesivos estratos superpuestos un acabado final o capa de rodadura muy resistente inclusive de bio-hormigón o bio-mortero metálicos, de caucho antideslizantes, para poder ser si es preciso, posteriormente pulidos, fratasados, labrados o abujardados etc. y por supuesto, pintados con cualquier tipo de producto altamente resistente.

20

25

8.- Método, según las reivindicaciones 2 a 7 **caracterizado** porque comprende la trituración reutilización de los bio-hormigones y bio-morteros elaborados de acuerdo con este método, tras su ciclo de vida útil, como nueva carga para mezclar con la misma composición proporcional polimérica y selectiva del compuesto hidro-aglomerante para un nuevo ciclo de vida.

30

9.- Método, según las reivindicaciones anteriores; **caracterizado** porque comprende la obtención de ladrillos, plaquetas, paneles y todo tipo de objetos refractarios mediante: el

35

empleo de cemento refractario en la fabricación del compuesto combinado hidro-aglomerante mineral polimérico; la utilización como de lana de roca, fibra de vidrio, de fibra de carbono o similares, preferentemente de procedencia residual; su mezclado y fraguado; sin necesidad de posterior cocción.

5

10.- Método según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende el amasado de hidro-aglomerantes sin carga con agua para la obtención de una imprimación o pintura muy resistente al agua para el recubrimiento y protección de todo tipo de elementos metálicos, incluso oxidados, como sustituto de puentes de unión convencionales entre soportes de hormigón o de mortero ya fraguado con hormigón o mortero fresco, y opcionalmente el mezclado y aditivado de dicha imprimación o pintura discrecionalmente con pigmentos acrílicos y oxidantes naturales diversos.

11.- Método, según la reivindicación 10; **caracterizado** porque comprende la bio-reproducción de piedra o mármol artificial mediante un escaso amasado aleatorio sin llegar a homogeneizar, de diferentes masas o mezclas de bio-mortero previamente coloreadas por separado y a discreción, para la obtención de productos con veteados y combinación de colores a similitud de sus homólogos naturales.

12.- Método, según la reivindicación 11, **caracterizado** porque comprende la obtención discrecional de baldosas, mesas y acristalamientos con aspecto de piedra o mármol, mediante la aplicación y adosado de la bio-reproducción de piedra o mármol artificial de escaso amasado aleatorio, por detrás de un cristal y la incorporación opcional de mallas de refuerzo anti vandálicos y/o elementos y partículas de metal para ser aprovechado como campo magnético a través del cristal facilitando el empleo posterior de imanes para sujetar objetos publicitarios y de todo tipo incluso sobre su superficie de cristal.

13.- Método, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque comprende la utilización de productos residuales derivados del corcho, en la obtención de una membrana de recubrimiento constante y compacta mediante el empleo de calor sobre la superficie recubierta con bio-mortero de corcho ya sea durante el proceso de fraguado o posteriormente una vez fraguado, con el objeto de facilitar que la suberina natural del corcho por termo fusión contribuya a una mayor unificación, cohesión y solidificación, a modo de corteza termo-protectora.

35

14.- Método, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque comprende la incorporación de productos residuales o subproductos férricos en la fabricación de bio-mortero con propiedades magnéticas adecuadas para la utilización sobre su superficie de imanes de sujeción de todo tipo de piezas; ya sea en muros y paredes verticales como horizontalmente en todo tipo de paneles para falsos techos y todo tipo de recubrimientos.

15.- Método, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque comprenden mediante la utilización de bio-morteros de consistencia preferentemente fluida y mediante inmersión, decantación o proyección el recubrimiento o encapsulado de todo tipo de productos residuales y subproductos termo-aislantes como corcho, poliestirenos, poliuretanos, lana de roca, fibra de vidrio etc. para la obtención de piezas, bloques y paneles artificiales con núcleos internos termo-acústicos "a la carta" a imitación de piedra, mármol o productos similares de muy baja densidad para aplacados y cerramientos de todo tipo de edificaciones sostenibles, construcción de elementos flotantes de todo tipo, para la biodiversidad de la fauna, anti-evaporación de agua dulce, o similares.

CIPQ 2

## COMPOSICIÓN DE TINTA PARA DECORACIÓN DE VAJILLA

**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se enmarca en el campo de las tintas para inyección de tinta mediante la tecnología denominada gota bajo demanda (*Drop-on-demand*, cuyas siglas en inglés son DoD) que proporciona efectos cromáticos *in-glaze* y *on-glaze* en soportes de vajilla una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1300 °C.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

El sector de la vajilla decorada está formado por diferentes tipologías de productos como porcelana, *stoneware* y *bone-china*. Asimismo se distinguen dos tipologías de aplicaciones decorativas. Una se denomina *on-glaze* que se caracteriza porque la 15 decoración se deposita sobre un soporte de vajilla, previamente esmaltado, y el conjunto soporte-esmalte-decoración se somete a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1000 °C. La segunda aplicación decorativa se denomina *in-glaze*, y si bien también se aplica sobre un soporte de vajilla previamente esmaltado, la cocción del conjunto soporte-esmalte-decoración se realiza a temperaturas más elevadas, comprendidas entre 20 1000 °C y 1300 °C. Por otra parte, las técnicas actuales de decoración de vajilla se centran en pincel y en serigrafía. En el caso de la decoración mediante serigrafía se realiza por impresión directa sobre la superficie del producto de vajilla a decorar o, indirecta aplicando la decoración sobre una calca que posteriormente se deposita sobre el producto de vajilla a decorar.

25 Desde el punto de vista de calidad del producto final de vajilla, la decoración con serigrafía presenta numerosas limitaciones frente a la inyección de tinta donde se consigue una mayor definición, calidad de imagen y versatilidad. Por otra parte, uno de los grandes retos de los productos de vajilla decorados es la capacidad de resistir el lavado con lavavajillas, donde se emplean medios alcalinos que degradan la decoración y por lo tanto, 30 la calidad estética del producto. Una de las formas de solventarlo es introduciendo en las composiciones de las tintas, fritas que aportan resistencia pero contienen elementos como Ni, Pb o Cd. Sin embargo, existe el riesgo de que estos elementos, que pueden ser nocivos, se liberen del esmalte y entren en contacto con los alimentos por lo que existe la necesidad de desarrollar composiciones de tinta para la decoración de vajillas que no incluyan

elementos potencialmente peligrosos en su composición pero que sean resistentes en medios alcalinos.

En el estado de la técnica actual existen soluciones para decoración de vajilla mediante serigrafía que resisten los lavados con lavavajillas. Así la solicitud de patente  
5 US6063446 describe un proceso de producción de vajilla utilizando una sustancia colorante para decoración que comprende un pigmento y un fundente de vidrio. Dicha tinta se somete a una temperatura de cocción comprendida entre 1000 °C y 1200 °C. Sin embargo dicha solicitud de patente se centra en formulaciones para serigrafía y especialmente, tal y como se describe en los ejemplos, a un tamaño de partícula medio D50 de 1,3 micrómetros y  
10 decoración sobre calca (*transfer pattern*). Además, la solicitud de patente US6063446 establece tres condiciones en la composición de la sustancia colorante, que el pigmento tenga un tamaño de partícula medio (expresado como D50) igual o menor a 2 micrómetros, que el fundente de vidrio tenga una densidad igual o menor de 2,6 g/cm<sup>3</sup> y que dicho fundente de vidrio también tenga una temperatura de semiesfera menor de 930 °C.  
15 Finalmente es importante indicar que es fundamental conseguir un correcto acoplamiento entre el esmalte cocido del soporte de vajilla y la decoración, que vendrá determinado por el coeficiente de dilatación térmica de la frita o fritas presentes en la tinta. Sin embargo, la mencionada solicitud de patente US6063446 no hace ninguna referencia a este dato.

Por su parte la solicitud de patente CN103224727 protege una composición de  
20 esmalte (la denomina esmalte tinta aunque su función es únicamente para esmaltado) basada en agua que contiene 30-50% de un esmalte cerámico, 15-25% de un disolvente orgánico, 4-10% de un agente dispersante, 2-5% de un agente reductor de agua (agente quelante), 2-5% de resina, 0,3-0,6% de un agente antiespumante, 0,1-0,2% de un agente nivelante, 0,1%-0,2% de un regulador de pH (tampón), 2-5% de un regulador de viscosidad,  
25 0,1-0,3% de un agente conservante y, el resto, agua. En dicha solicitud la composición del esmalte se expresa, como es habitual, en forma de óxidos de tal manera que dicho esmalte tiene una composición de 45-65 partes de SiO<sub>2</sub>, 20-26 partes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2-1 partes de K<sub>2</sub>O, 2-7 partes de Na<sub>2</sub>O, 0,2-1 partes de CaO, 0,02-0 partes de MgO, 0,1-0,3 partes de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,05-0,2 partes de TiO<sub>2</sub> y 1-3 partes de ZnO. A su vez dicho esmalte tinta base  
30 agua tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 40 mPa·s. Sin embargo la mencionada solicitud CN103224727 tiene como función esmaltar en vez de decorar, ya que no describe el uso de pigmentos ni su contenido en el esmalte tinta. Además al ser una composición donde el disolvente principal es agua, requiere el uso de aditivos adicionales específicos para medios acuosos como agentes quelantes (denominados en la solicitud agente reductor  
35 de agua) y reguladores de pH.

Esto, unido a que los aditivos habituales como dispersantes, resinas, antiespumantes, etc., deben ser específicos para medios acuosos, provoca que la formulación de la tinta sea más difícil y compleja, siendo más inestable con el tiempo y la temperatura que cuando se utilizan medios apolares como es el caso de la presente invención. La solicitud CN103224727 también divulga disolventes orgánicos pero son polares y compatibles con el agua, concretamente glicerol, para regular la viscosidad, y alcoholes, preferiblemente, etilenglicol y propilen glicol. Dado que es un esmalte, es conocido en el estado de la técnica que la composición en óxidos de un esmalte se consigue preferiblemente mediante el uso de materias primas aisladas aunque también puede contener algo de frita. No obstante la solicitud de patente CN103224727 no indica si contiene frita ni su contenido ni su composición. El hecho de que sea una composición en base agua junto con la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  indica que se utilizan materias primas en la composición del esmalte. Sin embargo, en la decoración de vajilla con tintas decorativas, es necesario emplear únicamente fritas, y con una composición determinada, ya que su función es la de actuar como fundente provocando la integración del pigmento en el esmalte del soporte de vajilla, aspecto que no se consigue empleando materias primas aisladas. Además las materias primas aisladas presentan dos inconvenientes adicionales, por una parte es más complejo y costoso disminuir el tamaño de partícula mediante molturación para ajustarlo al que exige la tecnología de impresión DoD, y por otra parte, también es más difícil su estabilización en el medio de la tinta. Por lo tanto, el uso de materias primas aisladas, sin estar en forma de frita, es inviable en la decoración de vajilla con tintas DoD para conseguir la integración del pigmento así como una tinta estable y competitiva. Cabe también indicar que en la formulación de tintas para tecnología de inyección de tinta DoD es fundamental definir el valor de la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura o derivada de la deformación transversal respecto del tiempo para asegurar un correcto comportamiento. Sin embargo la solicitud CN103224727 no aporta dicho dato siendo imposible la formulación adecuada para asegurar una correcta impresión.

Dentro del estado de la técnica se encuentra también la solicitud CN107640980 que describe una composición de esmalte para inyección de tinta, concretamente para su aplicación en el esmaltado de baldosas cerámicas tipo piedra natural completamente esmaltado. Concretamente protege dos composiciones de esmalte, uno que se deposita sobre la superficie del sustrato cerámico y un segundo que se deposita sobre el primero. En ambos casos se describe su composición en forma de materias primas aisladas expresadas en óxidos, como es habitual en la formulación de esmaltes. Nuevamente se trata de composiciones basadas en agua, concretamente 33% de agua. Además, contiene componentes específicos para medios acuosos como tripolifosfato sódico, ampliamente

conocido en estado de la técnica por su función de agente quelante, y éter de celulosa, también conocido en el estado de la técnica como agente espesante. Sin embargo la solicitud CN107640980 no describe el uso de fritas ni pigmentos, ambos necesarios para aplicaciones decorativas de vajilla mediante inyección de tinta. Además, no describe la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura o derivada de la deformación transversal respecto del tiempo, dato fundamental para definir una tinta para decoración DoD.

### EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

10 A lo largo de la invención y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra “comprende” incluye el caso “consiste en”. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

15 La presente invención es una composición de tinta destinada a la decoración *in-glaze* y *on-glaze* mediante tecnología de inyección de tinta por gota bajo demanda (*Drop-on-demand*, cuyas siglas en inglés son DoD) que proporcionan efectos cromáticos en soportes de vajilla una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1300 °C. Los productos de vajilla decorados obtenidos se caracterizan por superar el test de resistencia a lavado con lavavajillas según la norma ASTM3565.

20 El término “frita” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a una mezcla de compuestos inorgánicos que se ha sometido a un proceso de fusión y posterior enfriamiento para obtener un compuesto vidrioso amorfo, es decir, sin estructura cristalina, y cuya composición se expresa en forma de óxido.

25 Según la presente invención, la composición de tinta comprende al menos una frita en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 35% y 55%, libre de Ni, Cd y Pb y con un coeficiente de dilatación térmica comprendido entre  $70 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$  y  $85 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$  en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25°C y 500°C. La medida del coeficiente de dilatación térmica (también conocido por las siglas CDT) es  
30 ampliamente conocido por el experto en la materia y se realiza mediante un dilatómetro (del tipo marca Bahr Modelo DIL801L THERMO ANALYSE o similares). Para ello se prepara una pieza del material cerámico de dimensiones 10 cm x 10 cm y se cuece a la temperatura de tratamiento térmico de acuerdo con la presente invención. Una vez realizada la cocción, se corta un trozo de la pieza de 5 cm de largo y 3 cm de ancho y se pule hasta que adopte  
35 una forma cilíndrica. Una vez obtenido el cilindro, se introduce en el dilatómetro para realizar

la medida del CDT en el intervalo de temperatura deseado. Por otra parte la composición en peso, respecto del total de la composición de la frita, de cada una de las fritas presentes en la tinta según la invención comprende entre 50% y 65% de SiO<sub>2</sub>, entre 5% y 22% de R<sub>2</sub>O, entre 0% y 12% de RO, entre 0% y 8% de MO<sub>2</sub>, entre 7% y 11% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y entre 10% y 18% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; donde R<sub>2</sub>O representa al menos un óxido seleccionado entre Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O o mezcla de ellos, donde RO representa al menos un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos y donde MO<sub>2</sub> representa al menos un óxido seleccionado entre TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> o mezcla de ellos.

Otro aspecto de la presente invención es que la composición de tinta comprende al menos un disolvente apolar en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 25% y 40%. Ejemplos de disolventes apolares según la invención, a modo ilustrativo pero no limitativo, son, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, destilados de petróleo y ésteres alifáticos.

Los pigmentos cerámicos utilizados en la composición de tinta según la invención, tienen un tamaño de partícula D<sub>50</sub> comprendido entre 100 nanómetros y 500 nanómetros. Se ha comprobado que, fuera de este rango los pigmentos cerámicos presentarían problemas de inestabilidad en la tinta provocando su sedimentación así como bloqueando los orificios de salida de los cabezales de impresión DoD. Ejemplos de pigmentos cerámicos según la invención a título enunciativo pero no limitativo son Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, CeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, entre otros así como estructuras cristalinas del tipo espinelas, perovskitas, silicatos de circonio, etc. dopadas con diferentes cationes como Pr, La, V, Co, Cu, Fe, Ni, Cr, entre otros.

La tinta según la presente invención también contempla al menos un dispersante en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 1% y 5% y se selecciona del grupo que comprende derivados de ácidos carboxílicos, copolímeros acrílicos, ésteres grasos poliméricos, ésteres poliméricos, poliésteres ácidos, sales de poliamidas, sales de alquilamonio, ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido policarboxílico, poliamidas, poliuretanos modificados, ésteres fosfóricos, sal de poliacrilato, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico y sal de ácido policarboxílico o mezcla de los anteriores.

Otro aspecto de la presente invención es que la tinta contiene al menos un espesante en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 1% y 5% y se selecciona del grupo que comprende resinas acrílicas, derivados de celulosa y/o polivinilalcoholes.

Por último, la tinta para vajilla también contiene al menos un humectante en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 0,1% y 1% y se selecciona del grupo que comprende mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10, copolímero de poliéter  
5 polisiloxano, surfactantes no iónicos, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno y polidimetilsiloxanos modificados con poliéster.

En la formulación de tintas para tecnología de inyección de tinta DoD es fundamental definir una serie de propiedades que aseguren su correcto comportamiento durante la  
10 impresión. En este sentido cabe destacar el valor de la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura o derivada de la deformación transversal respecto del tiempo, tanto cuando la tinta está en reposo (velocidad de cizalladura a  $1 \text{ s}^{-1}$ ) como cuando se encuentra en movimiento en el circuito del equipo impresión (velocidad de cizalladura comprendido entre  $100 \text{ s}^{-1}$  y  $1000 \text{ s}^{-1}$ ). La medida de la velocidad de cizalladura se ha realizado con un reómetro  
15 de tipo cono-plato Anton Paar modelo MCR102. El procedimiento de medida consiste en colocar la tinta en una placa horizontal calefactable. Posteriormente el cono baja y comienza a girar midiéndose el par de torsión. A partir del valor de par de torsión se calcula el valor de viscosidad a una determinada temperatura y velocidad de cizalladura. En este sentido la composición de tinta objeto de la presente invención se caracteriza por tener los siguientes  
20 valores de viscosidad a  $22^\circ\text{C}$  en función de la velocidad de cizalladura:

- Entre 20 cP y 80 cP a  $1 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalladura.
- Entre 12 cP y 40 cP a  $100 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalladura.
- Entre 11 cP y 18 cP a  $1000 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalladura.

En el campo de las tintas para inyección de tinta es habitual el uso de la unidad  
25 cegesimal centipoise (cP) donde 1 cP equivale a  $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  en el Sistema Internacional de Unidades.

Un aspecto de la presente invención es que las tintas se pueden utilizar para decorar directamente cualquier tipo de soporte de vajilla. A su vez el soporte de vajilla puede estar tanto esmaltado y crudo, es decir, sin el esmalte cocido, así como esmaltado y con esmalte  
30 previamente cocido. Ejemplos de soportes de vajilla a título enunciativo pero no limitativo incluye *bone-chine*, *fine-china*, porcelana, *stoneware*, vajilla para hostelería (también conocido como *hotelware* en inglés), gres, etc.

Otro aspecto de la presente invención es que las tintas se pueden utilizar para decorar soportes de vajilla mediante calcas. Este tipo de decoración es especialmente  
35 interesante para decorar soportes de vajilla con elevado relieve o curvatura. El procedimiento de decoración consiste en depositar las tintas sobre la calca que a su vez

está adherida a un soporte. Una vez decorada la calca, ésta se moja y se retira del soporte al que estaba pegada. Finalmente la calca decorada se deposita, bien manualmente o bien con un equipo automático que coge la calca y la deposita, en ambos casos sobre el soporte de vajilla previamente esmaltado y cocido y el conjunto se somete a un ciclo de cocción a la temperatura adecuada.

### FORMAS PREFERENTES DE REALIZACIÓN

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Se prepararon, a modo de ejemplo, tres tipos de fritas así como diferentes formulaciones de tintas, todo según la presente invención. Los productos de vajilla obtenidos en cada ejemplo se sometieron a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En dicha norma se establecen cinco escalas de valoración del producto final una vez sometido al test de envejecimiento acelerado en el que la vajilla se frota vigorosamente con una muselina:

0: no se produce alteración del producto, no hay pérdida del pigmento por frote ni deterioro ni pérdida de lustre.

1: ligero: trazas de pigmento en el tejido; ligera pérdida o matificación, primera evidencia reconocible de alteración.

2: moderado: pigmento apreciable en el tejido; obvia pérdida o matificación.

3: considerable: extensivo pigmento en el tejido; extensiva retirada del pigmento.

4: completa: esencialmente completa retirada del pigmento después del frote.

En la siguiente tabla se muestran las tres composiciones de las fritas, expresadas en porcentaje en peso de los óxidos de acuerdo con la presente invención con el objetivo de conseguir las propiedades deseadas y a un tamaño de partícula necesario para la formulación de tintas DoD, concretamente con un D50 de 200 nm. En este sentido, se indica también el coeficiente de dilatación térmica (CDT) obtenido en cada una de ellas a un tamaño de partícula D50 de 200 nm.

Tabla 1

Tipo de óxido	F1	F2	F3
SiO <sub>2</sub>	58,2	55,7	56
R <sub>2</sub> O	10,6	15,4	15,4
RO	8,8	1,3	
MO <sub>2</sub>		5,5	6,0

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	9,1	9,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9	13,0	13,0
CDT (25 °C – 500 °C) ( 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	77,0	81,5	81,5

**Ejemplo 1.** Decoración *in-glaze* de *bone-china* mediante calca.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K1), azul (B1), rojo (R1), amarillo (Y1) y verde (G1) según la presente invención. En la Tabla 2 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 2

	K1	B1	R1	Y1	G1
Frita F1	42	47,25	46,75	46,15	43,45
Destilado de petróleo	18,5	18	23,8	25,55	26,3
Hidrocarburo alifático C14		5		1,25	
Hidrocarburo alifático C18	10,65	2,85	5,55	2,5	
Éster	4,5	5,25	3,75	3,85	4,75
Pigmento inorgánico negro	19,70				
Pigmento inorgánico azul		17,50			
Pigmento inorgánico rojo			15,65		
Pigmento inorgánico amarillo				16,05	
Pigmento inorgánico verde					19,50
Dispersante (derivado de ácido carboxílico)	1,50	1,25	1	1,25	2,25
Espesante	2,60	2,45	3,25	3,15	3,20
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,55	0,45	0,25	0,25	0,55

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 3

Propiedades	K1	B1	R1	Y1	G1
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	45	65	70	35	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	12	14	18	13	15
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	12	13	18	15	18

Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1150 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 4

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K1	B1	R1	Y1	G1
Resultado	0	0	0	0	1

### Ejemplo 2. Decoración *in-glaze* de *bone-china*.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K2), azul (B2), rojo (R2), amarillo (Y2) y verde (G2) según la presente invención. En la Tabla 5 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 5

	K2	B2	R2	Y2	G2
Frita F1	26,3	45	33,75	47,4	40,7
Frita F2	8,75		7,55		4,5
Frita F3			1,2		
Destilado de petróleo	26,75	30,1	27,51	25,62	23,03
Hidrocarburo alifático C14	3,5	2,25	3,1		2,5
Hidrocarburo alifático C18		1,5			
Éster	5,25	3,75	4,45	4,45	4,85
Pigmento inorgánico negro	24,25				
Pigmento inorgánico azul		14,8			
Pigmento inorgánico rojo			16,72		
Pigmento inorgánico amarillo				16,9	

Pigmento inorgánico verde					18,2
Dispersante (copolímero acrílico)	3	1,05	2,21	2,19	2,78
Espesante (derivados de celulosa)	1,75	1,1	3,26	3,19	3,19
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,35	0,35	0,25	0,25	0,25
Humectante (polidimetilsiloxano)	0,1	0,1			

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 6

Propiedades	K2	B2	R2	Y2	G2
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	35	40	43	28	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	12	13	14	14	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	12	12	12	12	12

- Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD directamente sobre un soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1160 °C.

- Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 7

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K2	B2	R2	Y2	G2
Resultado	0	0	0	0	0

### Ejemplo 3. Decoración *on-glaze* de *bone-china* mediante calca.

- Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K3), azul (B3), rojo (R3), amarillo (Y3) y verde (G3) según la presente invención. En la Tabla 8 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 8

	K3	B3	R3	Y3	G3
Frita F2	50,25	48,75	48,5	55	55
Destilado de petróleo	19	20,3	23,25	15,4	15,65
Hidrocarburo alifático C14	4,25	4,25	4,1	4,25	4,25
Éster	5	5	4,75	4,75	4,75
Pigmento inorgánico negro	17				
Pigmento inorgánico azul		16			
Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				15	
Pigmento inorgánico verde					15
Dispersante (derivado de ácido carboxílico)	2,2	2,1	1,8	1,8	1,85
Espesasante (derivados de celulosa)	1	2	2	2	2
Espesasante (resinas acrílicas)	0,3	0,6	0,6	0,8	0,5
Humectante (polidimetilsiloxano modificado con poliéter)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas base se indican a continuación.

Tabla 9

Propiedades	K3	B3	R3	Y3	G3
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	75	70	35	35	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	13	14	13	13	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	12	12	11	15	13

- 5 Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 860 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 10

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K3	B3	R3	Y3	G3
Resultado	0	0	0	0	1

5

**Ejemplo 4.** Decoración *on-glaze* de *bone-china*.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K4), azul (B4), rojo (R4), amarillo (Y4) y verde (G4) según la presente invención. En la Tabla 11 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los

10

Tabla 11

	K4	B4	R4	Y4	G4
Frita F1	1,85	2,2	2,15	2,15	1,85
Frita F2	50,15	47,75	45,85	45,85	47,15
Destilado de petróleo	22,6	23,5	23,85	25,62	25,05
Hidrocarburo alifático C14	2,15	1,85	2,85	2,33	2,5
Hidrocarburo alifático C18		1,5	2,1		
Éster	3,5	2,75	3,25	3,85	4,85
Pigmento inorgánico negro	13,25				
Pigmento inorgánico azul		14,25			
Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				14	
Pigmento inorgánico verde					13,5
Dispersante (éster graso polimérico)	3,1	3	3	3	2,75
Espesante (derivados de celulosa)	2,9	2,75	2,5	2,75	2,1
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,5	0,45	0,45	0,45	0,25

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 12

Propiedades	K4	B4	R4	Y4	G4
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	72	65	55	60	65
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	25	18	16	15	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	15	12	12	12	12

- Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD directamente sobre un soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 895 °C.

- Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 13

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K4	B4	R4	Y4	G4
Resultado	0	0	0	0	0

**Ejemplo 5.** Decoración *in-glaze* de porcelana mediante calca.

- Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K5), azul (B5), rojo (R5), amarillo (Y5) y verde (G5) según la presente invención. En la Tabla 14 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 14

	K5	B5	R5	Y5	G5
Frita F1	35,75	39,25	39	40,25	39
Destilado de petróleo	26,25	27	27	27	27
Hidrocarburo alifático C14	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Éster	5,25	4,5	4,5	4,5	4,5
Pigmento inorgánico negro	23,5				

Pigmento inorgánico azul		20			
Pigmento inorgánico rojo			20		
Pigmento inorgánico amarillo				19	
Pigmento inorgánico verde					20
Dispersante (copolímero acrílico)	1	1	1	1	1
Dispersante (derivado de ácido carboxílico)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Espesante (polivinilalcoholes)	2,25	2,25	2,5	2,25	2,5
Humectante (polidimetilsiloxanos modificados con poliéster)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 15

Propiedades	K5	B5	R5	Y5	G5
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	30	35	41	43	41
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	28	33	28	30	28
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	15	14	14	15	15

5 Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1170 °C.

10

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 16

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K5	B5	R5	Y5	G5
Resultado	0	0	0	0	1

15

**Ejemplo 6.** Decoración *in-glaze* de porcelana.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K6), azul (B6), rojo (R6), amarillo (Y6) y verde (G6) según la presente invención. En la Tabla 17 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

5

Tabla 17

	K6	B6	R6	Y6	G6
Frita F1	36,05	40,6	42,25	43,5	42,5
Destilado de petróleo	25,75	30,1	27,09	25,86	25,03
Hidrocarburo alifático C14	1,65	1,45	1,85	1,65	2,2
Hidrocarburo alifático C18	2,85	1,8	1,9	2,15	2,33
Éster	5,25	4,25	4,15	4,15	4,25
Pigmento inorgánico negro	23,5				
Pigmento inorgánico azul		18			
Pigmento inorgánico rojo			17		
Pigmento inorgánico amarillo				17	
Pigmento inorgánico verde					18
Dispersante (ésteres poliméricos)	2,75	2,25	2,25	2,25	2,25
Espesante (resinas acrílicas)	1,75	1,1	3,26	3,19	3,19
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,45	0,45	0,25	0,25	0,25

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 18

Propiedades	K6	B6	R6	Y6	G6
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	30	25	27	25	28
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	15	13	13	13	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	12	12	13	12	12

10

Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1250 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 19

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K6	B6	R6	Y6	G6
Resultado	0	0	0	0	0

5

**Ejemplo 7.** Decoración *on-glaze* de porcelana mediante calca.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K7), azul (B7), rojo (R7), amarillo (Y7) y verde (G7) según la presente invención. En la Tabla 20 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los

10

Tabla 20

	K7	B7	R7	Y7	G7
Frita F2	45,22	44	43,75	49,5	48,65
Destilado de petróleo	24,03	24,05	28	20,9	22
Hidrocarburo alifático C14	3	4,05	3,5	3	3
Hidrocarburo alifático C18	1,25	1,2	0,6	1,25	1,25
Éster	5	5	4,75	4,75	4,75
Pigmento inorgánico negro	17				
Pigmento inorgánico azul		16			
Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				15	
Pigmento inorgánico verde					15
Dispersante (copolímeros acrílicos)	1	1	0,8	0,8	0,85
Dispersante (derivados de ácidos carboxílicos)	1,2	1,1	1	1	1
Espesante (polivinilalcoholes)	1,3	2,6	2,6	2,8	2,5
Humectante (polidimetilsiloxanos modificados con poliéster)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas base se indican a continuación.

Tabla 21

Propiedades	K7	B7	R7	Y7	G7
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	75	70	35	35	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	13	14	13	13	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	12	12	11	15	13

Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 925 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 22

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K7	B7	R7	Y7	G7
Resultado	0	0	0	0	1

### Ejemplo 8. Decoración *on-glaze* de porcelana.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K8), azul (B8), rojo (R8), amarillo (Y8) y verde (G8) según la presente invención. En la Tabla 28 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 23

	K8	B8	R8	Y8	G8
Frita F2	42,7	42,9	42,85	42,9	42,9
Destilado de petróleo	24,45	24,4	27,4	26	26,25
Hidrocarburo alifático C14	4,25	4,25	4,1	4,25	4,25
Hidrocarburo alifático C18	2,1	1,85	1,5	1,5	1,5
Éster	5	4,9	4,75	4,75	4,75
Pigmento inorgánico negro	17				
Pigmento inorgánico azul		16			

Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				15	
Pigmento inorgánico verde					15
Dispersante (ésteres poliméricos)	2,2	2,1	1,8	1,8	1,85
Espesante (polivinilalcoholes)	1,3	2,6	2,6	2,8	2,5
Humectante (polidimetilsiloxanos modificados con poliéster)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 24

Propiedades	K8	B8	R8	Y8	G8
Viscosidad (22 °C) a 1 s <sup>-1</sup> (cP)	72	65	55	60	65
Viscosidad (22 °C) a 100 s <sup>-1</sup> (cP)	25	18	16	15	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s <sup>-1</sup> (cP)	15	12	12	12	12

5 Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 965 °C.

10 Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 25

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K8	B8	R8	Y8	G8
Resultado	0	0	0	0	0

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de tinta aplicable mediante tecnología de inyección de tinta destinada a la decoración in-glaze y on-glaze de productos de vajilla previamente esmaltados, caracterizada porque comprende:
  - 5 a. Al menos una frita o mezcla de fritas en un porcentaje en peso comprendido entre 35% y 55%, libre de Ni, Cd y Pb en su composición.
  - b. Al menos un disolvente apolar o mezcla de disolventes apolares en un porcentaje en peso comprendido entre 25% y 40%.
  - 10 c. Al menos un pigmento cerámico o mezcla de pigmentos cerámicos en un porcentaje en peso comprendido entre 10% y 25%.
  - d. Al menos un dispersante o mezcla de dispersantes en un porcentaje en peso comprendido entre 1% y 5%.
  - e. Al menos un espesante o mezcla de espesantes en un porcentaje en peso comprendido entre 1% y 5%.
  - 15 f. Al menos un humectante o mezcla de humectantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,1% y 1%.
2. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde la composición en peso de la al menos una frita o mezcla de fritas comprende entre 50% y 65% de SiO<sub>2</sub>, entre 5% y 22% de R<sub>2</sub>O, entre 0% y 12% de RO, entre 0% y 8% de MO<sub>2</sub>, entre 7% y 11%  
20 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y entre 10% y 18% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; donde R<sub>2</sub>O representa al menos un óxido seleccionado entre Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O o mezcla de ellos, donde RO representa al menos un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos y donde MO<sub>2</sub> representa al menos un óxido seleccionado entre TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> o mezcla de ellos.
- 25 3. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde la al menos una frita o mezcla de fritas tiene un tamaño de partícula D<sub>50</sub> comprendido entre 100 nanómetros y 500 nanómetros.
4. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde la al menos una frita o mezcla de fritas tiene un coeficiente de dilatación térmica comprendido entre  $70 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$   
30  $^{\circ}\text{C}^{-1}$  y  $85 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25°C y 500°C.
5. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el al menos un pigmento cerámico o mezcla de pigmentos cerámicos tiene un tamaño de partícula D<sub>50</sub> comprendido entre 100 nanómetros y 500 nanómetros.

6. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el al menos un dispersante o mezcla de dispersantes se selecciona del grupo que comprende derivados de ácidos carboxílicos, copolímeros acrílicos, ésteres grasos poliméricos, ésteres poliméricos, poliésteres ácidos, sales de poliamidas, sales de alquilamonio, ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido policarboxílico, poliamidas, poliuretanos modificados, ésteres fosfóricos, sal de poliacrilato, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico y sal de ácido policarboxílico.
7. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el al menos un espesante o mezcla de espesantes se selecciona del grupo que comprende resinas acrílicas, derivados de celulosa y polivinilalcoholes.
8. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el al menos un humectante o mezcla de humectantes se selecciona del grupo que comprende mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10, copolímero de poliéter polisiloxano, surfactantes no iónicos, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno y polidimetilsiloxanos modificados con poliéster.
9. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los valores de viscosidad a 22°C en función de la velocidad de cizalladura son:
- I. Entre 20 cP y 80 cP a  $1 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalladura.
  - II. Entre 12 cP y 40 cP a  $100 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalladura.
  - III. Entre 11 cP y 18 cP a  $1000 \text{ s}^{-1}$  de velocidad de cizalladura.

**Realice el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) y la Opinión Escrita (OE) de la siguiente solicitud de patente (D0) con respecto a los documentos que se le facilitan:**

IQ0

## DESCRIPCIÓN

Aceite de oliva virgen extra enriquecido en carotenoides, procedimiento de obtención y alimento funcional que lo comprende

5

La presente invención se refiere a un aceite de oliva virgen extra enriquecido en carotenoides. La presente invención también se refiere al procedimiento de obtención del aceite enriquecido.

### 10 **Antecedentes de la invención**

La calidad nutricional de los alimentos es un tema que concierne, cada vez más, tanto a los consumidores como a organismos y agencias relacionadas con la salud. Esto es debido a que existe una relación constatada entre el consumo de alimentos vegetales y sus efectos  
15 beneficiosos, sobre todo en la prevención de enfermedades degenerativas. Así, organismos como la FAO y la OMS, a nivel internacional, o la AESAN a nivel nacional, entre otros muchos, han lanzado programas para incitar un mayor consumo de frutas y vegetales, ya que un bajo consumo de los mismos se ha identificado como una de las 10 principales causas de mortandad en los humanos. Por esto cada vez se promociona más la producción  
20 de alimentos seguros, saludables y de calidad, que puedan competir en un mercado global, así como el estudio de la influencia de la dieta en la prevención de enfermedades y del envejecimiento. Con ello se pretende mejorar la salud y el bienestar de la población, así como fomentar un envejecimiento más saludable y reducir costes derivados de enfermedades relacionadas con la dieta a los sistemas nacionales de salud.

25

Los carotenoides son compuestos isoprenoides muy versátiles biosintetizados por los organismos fotosintéticos y algunos procariontes y hongos no fotosintéticos. Son ampliamente conocidos en el contexto de la ciencia de los alimentos, la nutrición y la salud por su papel como colorantes naturales y algunos tienen actividad como precursores de la  
30 Vitamina A. Hay muchas evidencias que indican que los carotenoides y sus derivados, son beneficiosos para la salud humana. Así, estudios de distinta naturaleza indican que podrían ser beneficiosos para mejorar la inmunidad, reducir el riesgo de distintas enfermedades (cardiovasculares, oculares, cutáneas, cánceres, entre otras), contribuir a producir beneficios cognitivos y metabólicos, el desarrollo del feto.

35

El problema que presentan los carotenoides es su degradación que conlleva un cambio de

color y la disminución del valor nutritivo. Los carotenoides se oxidan fácilmente al ser compuestos insaturados. También se ven afectados por la temperatura, la luz o el pH.

5 La inestabilidad de los carotenoides se debe al hecho de que son compuestos altamente insaturados, degradándose fundamentalmente debido a procesos oxidativos. Otros factores como la temperatura, la luz o el pH también pueden producir importantes cambios cualitativos en estos compuestos debido a reacciones de isomerización.

10 Los carotenoides se oxidan más rápidamente cuando se extraen del fruto o purifican por ello se ha intentado buscar formas de estabilizarlo, por ejemplo, en la patente US6200601, donde se describe unas capsulas que contienen antioxidantes y entre ellos al menos un carotenoide.

15 Por lo tanto, es de gran interés desarrollar productos que estabilicen los carotenoides hasta su momento de consumo.

### **Descripción de la invención**

20 En la presente invención se describe un aceite de oliva virgen extra enriquecido en carotenoides que provienen de frutas y/o verduras, diferentes de la aceituna, con el fin de desarrollar nuevos productos con propiedades sensoriales agradables y valor añadido al contener más carotenoides que el aceite virgen extra y al tener los carotenoides mayor estabilidad frente a la oxidación.

25 Se ha encontrado de manera sorprendente que la estabilidad de los carotenoides añadidos en el aceite de oliva virgen extra se ve mejorada. Además, se mejora el color, el sabor y el contenido en carotenoides del aceite.

30 Es conocido que los procesos de oxidación en los carotenoides de frutas son más acusados cuando se pierde la integridad celular, de forma que, en alimentos vegetales triturados, la pérdida de compartimentación celular pone en contacto sustancias que pueden modificar estructuralmente, e incluso destruir los carotenoides.

35 En la presente invención se ha desarrollado un aceite de oliva virgen extra enriquecido en carotenoides que comprende carotenoides que provienen de frutas y/o verduras u otros productos diferentes de la aceituna en una concentración comprendida entre un 30% y un

700% en peso respecto a los carotenoides que comprende el aceite de oliva.

El aceite de la invención enriquecido como se muestra en los ejemplos de la invención muestra un índice de peróxidos que permanece en los límites aceptados por la Norma Comercial aplicable al aceite de oliva para considerarla como Virgen Extra (IP <20 meqO<sub>2</sub> activo/Kg aceite) expresada como % de ácido oleico).

Igualmente, el parámetro de acidez permanece en los límites aceptados por la Norma Comercial aplicable al aceite de oliva para considerarla como Virgen Extra (acidez <0. 8 expresada como % de ácido oleico).

Es importante resaltar que se mantienen las propiedades del aceite virgen extra a pesar de la adición de pulpa, ya que se consigue un alto contenido en carotenoides sin desvirtuar las propiedades del aceite.

En el procedimiento de la invención se añade a la pasta de aceitunas pulpa de frutas y/o pulpa de verdura con alto contenido en carotenoides. Se entiende por pulpa la parte interior y carnosa de la fruta o de la verdura. Tras añadir la pulpa se prosigue el procedimiento habitual de obtención de aceite de oliva virgen extra.

En un segundo aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho aceite de oliva enriquecido en carotenoides que comprende:

- a) moler y batir aceitunas para obtener una pasta de aceitunas;
- b) añadir a la pasta de aceitunas obtenida en la etapa a) pulpa de frutas y/o pulpa de verdura con alto contenido en carotenoides en una concentración comprendida entre un 10% y el 30% de peso de pulpa respecto al peso total, pasta de aceituna y peso de pulpa de fruta añadida;
- c) separación de la fase líquida y de la fase sólida mediante filtración y/o extracción por presión;
- d) decantación y/o centrifugación de la fase líquida obtenida en la etapa c).

La invención también se refiere al producto obtenido por el procedimiento descrito arriba.

Un último aspecto de la invención se refiere a un producto que comprende el aceite del primer aspecto de la invención.

## **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra la concentración de carotenoides inicial y final en muestras enriquecidas con pulpa de mandarina.

5

La Figura 2 muestra la concentración de carotenoides inicial y final en muestras enriquecidas con pulpa de maracuyá.

La Figura 3 muestra la evolución de la acidez en muestras enriquecidas con pulpa de mandarina.

10

La Figura 4 muestra la evolución de la acidez en muestras enriquecidas con pulpa de maracuyá.

La Figura 5 muestra la evolución del índice de peróxidos en muestras enriquecidas con pulpa de mandarina.

15

La Figura 6 muestra la evolución del índice de peróxidos en muestras enriquecidas con pulpa de maracuyá.

20

## **Descripción de una realización preferida**

Como se ha dicho el primer aspecto de la invención se refiere a un aceite de oliva virgen extra enriquecido en carotenoides que provienen de frutas y/o verduras diferentes de la aceituna en una concentración comprendida entre un 30% y un 700% en peso respecto a los carotenoides que comprende en el aceite de oliva. Preferentemente en una concentración comprendida entre un 50% y un 500% en peso respecto a los carotenoides que comprende en el aceite de oliva. Más preferentemente entre 100% y el 200%.

25

Preferentemente los carotenoides son: licopeno,  $\beta$ -caroteno, luteína, zeaxantina,  $\beta$ -criptoxantina,  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, licopeno, neurosporeno,  $\zeta$ -caroteno, zeinoxantina,  $\alpha$ -criptoxantina,  $\delta$ -caroteno,  $\gamma$ -caroteno fitoeno y/o fitoflueno.

30

Preferentemente la fruta se selecciona entre: maracuyá, aguacate, mango, piña, kiwi, melocotón, naranja, limón, fresa, mandarina

35

De manera particular la fruta es mandarina. La mandarina es un cítrico cuyo carotenoide mayoritario es la  $\beta$ -criptoxantina, además posee otros carotenoides en menor concentración entre los que podemos encontrar fitoeno y fitoflueno.

- 5 De manera particular la fruta es maracuyá o fruta de la pasión. La fruta de la pasión es una fruta tropical con altos niveles de  $\beta$ -caroteno y  $\beta$ -criptoxantina además de luteína y zeaxantina y en menor proporción fitoeno y fitoflueno.

10 En un segundo aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho aceite de oliva enriquecido en carotenoides que comprende:

- a) moler y batir aceitunas para obtener una pasta de aceitunas;
- b) añadir a la pasta de aceitunas obtenida en la etapa a) pulpa de fruta y/o verdura que contengan carotenoides, en una concentración comprendida entre un 10% y el 30% de peso de pulpa respecto al peso total, pasta de aceituna y peso de pulpa de fruta y/o verdura añadida;
- 15 c) separación de la fase líquida y de la fase sólida mediante filtración y/o extracción por presión;
- d) decantación y/o centrifugación de la fase líquida obtenida en la etapa c).

20 Preferentemente la fruta se selecciona entre: maracuyá, aguacate, mango, piña, kiwi, melocotón, naranja, limón, fresa, mandarina. De manera particular mandarina y/o maracuyá.

De manera preferente el procedimiento además comprende un paso previo a la etapa b) de pasteurización o esterilización de la pulpa de fruta y/o verdura. De manera preferente el procedimiento comprende una etapa previa a la etapa b) de congelación de la pulpa de fruta y/o verdura. Estas etapas benefician la transferencia de los carotenoides al aceite.

25

De manera preferente tras la etapa d) hay una etapa de almacenaje en un periodo comprendido entre 1 mes y 60 meses, más preferentemente entre 12 y 24 meses.

30 De manera particular el producto que comprende el aceite enriquecido de la invención es seleccionado entre: alimento funcional, nutracéutico, cosmético, nutricosmético.

El término alimento funcional se puede definir como aquel que afecta beneficiosamente a una o más funciones en el cuerpo más allá de los efectos nutricionales que se consumen como parte de un patrón de dieta normal.

35

## EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos tienen únicamente carácter ilustrativo de esta invención, y no deben ser interpretados en sentido limitativo de la misma.

5

### Ejemplo 1

Se añadió a la pasta de aceitunas dentro de un proceso de obtención de aceite de oliva virgen extra, un 10% de pulpa pasteurizada de mandarina. Lo mismo se realizó con un 10% de pulpa pasteurizada de maracuyá. En ambos casos tras proseguir el procedimiento habitual de obtención de aceite de oliva virgen extra se obtuvo el aceite de oliva virgen enriquecido.

Se realizó el seguimiento de la evolución de los aceites en los tiempos 0 (llegada de la muestra al laboratorio), 1, 2,3, 6,9, 12, 15, 18 y 24 meses.

Durante todo ese tiempo, las muestras se han guardado embotelladas, cerradas y al abrigo de la luz para evitar oxidaciones indeseables. En cada tiempo de seguimiento, se abrió una botella nueva de aceite.

20

La cuantificación de la concentración de carotenoides se realizó por espectrofotometría en un espectrofotómetro Agilent Cary 8454 (Agilent, Waldbronn, Germany) según Mosquera et al. (1991).

En la Figura 1 se muestra la concentración de carotenoides en la muestra control y del aceite enriquecido con mandarina a los 24 meses. En la muestra control fue un 79% de la concentración inicial, mientras que la concentración de la muestra enriquecida con mandarina fue un 84% de la concentración inicial.

En la Figura 2 se muestra la concentración de carotenoides en la muestra control y del aceite enriquecido con maracuyá a los 24 meses. En el caso de las muestras enriquecidas con maracuyá su concentración de carotenoides fue significativamente mayor que la concentración de la muestra control durante los 24 meses de almacenamiento. La concentración de la muestra enriquecida con maracuyá fue 4 veces mayor que la de la muestra control. Transcurridos 24 meses las muestras sufrieron una degradación de los carotenoides, siendo la concentración un 79% de la inicial en el caso de la muestra control,

mientras que en el caso de la muestra enriquecida fue de un 91% respecto a la concentración inicial.

5 Por lo tanto, se probó dos cosas relevantes que los carotenoides de la pulpa de la fruta añadida a pesar de pasar por un proceso de extracción y/o centrifugación y que en otras condiciones se hubieran degradado en el aceite se estabilizan y se degradan muy lentamente y por ello el contenido en carotenoides aumenta respecto al aceite control y además el conjunto de los carotenoides son más estables respecto al aceite control.

10 La evaluación de la acidez se realizó de acuerdo a la Norma UNE 55.011 y la del índice de peróxidos de acuerdo a la Norma UNE 55.023.

15 Las Figuras 3 y 4 todas las muestras tienen un valor de acidez menor de 0.8 (% ácido oleico), valor límite para denominar a un aceite de oliva como "virgen extra". Si bien vemos como existen diferencias significativas en la acidez de la muestra control y las muestras enriquecidas, en el caso de la muestra enriquecida con pulpa de maracuyá, la evolución de acidez no experimenta diferencias significativas en los 24 meses de almacenamiento.

20 Como muestra la Figura 5 y la Figura 6 muestran que transcurridos 24 meses, el índice de peróxidos de ambas muestras ha ido aumentando con el almacenamiento, siendo al final del ensayo su valor 14,2 y 7,2 meqO<sub>2</sub>/Kg aceite respectivamente. Ambas muestras presentaron IP <20 como dicta la Norma Comercial aplicable para designar un aceite como "Virgen Extra".

25 El Rancimat es un método de medida de estabilidad oxidativa de aceites y grasas en condiciones aceleradas, basado en la inducción de la oxidación de la muestra por exposición a elevadas temperaturas y flujo de aire. De esta manera permite estimar el tiempo de inducción o tiempo de estabilidad oxidativa, siendo este el momento a partir del cual la muestra ha superado el tiempo en el que permanece estable, y siendo por tanto  
30 indicativo de una pérdida de calidad y vida útil de la muestra. Estos análisis se llevaron a cabo en el Instituto de la Grasa de Sevilla.

Se realizó el ensayo en el aceite enriquecido con maracuyá

35

Tabla 1. Resultado del ensayo de oxidación acelerada mediante sistema Rancimat.

Fruta	% Pulpa	Horas
Control	0	17.3
Maracuyá	10	21.8

5 La estabilidad oxidativa medida por el método Rancimat de las muestras enriquecidas con pulpa de maracuyá que presentó un tiempo de estabilidad muy superior al de la muestra control (4,5 horas).

## REIVINDICACIONES

1. Un aceite de oliva virgen extra enriquecido en carotenoides caracterizado porque comprende carotenoides que provienen de frutas y/o verduras diferentes de la aceituna.
- 5
2. El aceite de oliva virgen extra según la reivindicación 1 caracterizado porque los carotenoides se seleccionan entre: licopeno,  $\beta$ -caroteno, luteína, zeaxantina,  $\beta$ -criptoxantina,  $\alpha$ -caroteno, licopeno, fitoeno y/o fitoflueno.
- 10
3. El aceite de oliva virgen extra según alguna de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque la fruta se selecciona entre: maracuyá, aguacate, mango, piña, kiwi, melocotón, naranja, limón, fresa, mandarina.
4. El aceite de oliva virgen extra según la reivindicación 1 caracterizado porque la fruta
- 15 es mandarina y/o fruta de la pasión.
5. Procedimiento de obtención de dicho aceite de oliva enriquecido en carotenoides que comprende:
- a) moler y batir aceitunas para obtener una pasta de aceitunas;
- 20 b) añadir a la pasta de aceitunas obtenida en la etapa a) pulpa de frutas y/o verduras que contengan carotenoides, en una concentración comprendida entre un 10% y el 30% de peso de pulpa respecto al peso total, pasta de aceituna y peso de pulpa de fruta añadida;
- c) separación de la fase líquida y de la fase sólida mediante filtración y/o extracción
- 25 por presión;
- d) decantación y/o centrifugación de la fase líquida obtenida en la etapa c).
6. Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque la fruta se selecciona entre: maracuyá, aguacate, mango, piña, kiwi, melocotón, naranja, limón, fresa,
- 30 mandarina.
7. Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 5 a 6 caracterizada porque el procedimiento además comprende un paso previo a la etapa b) de pasteurización o esterilización de la pulpa de fruta y/o verdura.
- 35

8. Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 5 a 7 caracterizado porque el procedimiento comprende una etapa previa a la etapa b) de congelación de la pulpa de fruta y/o verdura.

5 9. Alimento funcional que comprende el aceite definido en las 5 reivindicaciones 1 a 4.

**IQ1**

## FOOD COMPOSITION AND ANALYSIS

# Olive oil enriched in lycopene from tomato by-product through a co-milling process

Alessandra Bendini<sup>1</sup>, Giuseppe Di Lecce<sup>1</sup>, Enrico Valli<sup>1</sup>, Sara Barbieri<sup>1</sup>, Federica Tesini<sup>1</sup>, and Tullia Gallina Toschi<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Department of Agricultural and Food Sciences, Alma Mater Studiorum, University of Bologna, U.O.S. Cesena (FC), Italy and <sup>2</sup>Food Waste Innovation Center, Alma Mater Studiorum, University of Bologna, Bologna, Italy**Abstract**

The aim of this investigation was to produce an olive oil (OO) naturally enriched with antioxidants, recovering carotenoids, in particular lycopene, using an industrial by-product of tomato seeds and skin. For this purpose, a technological process in a low-scale industrial plant to co-mill olives and tomato by-product in de-frosted or freeze-dried forms was applied and studied with respect to control samples. Preliminary results obtained from two different experiments were carried out by 40 kg of cultivar Correggiolo olives and 60 kg of olive blends from different cultivars. In both the experiments, the co-milling showed significant enrichment in carotenoids, especially in lycopene (mean values of 5.4 and 7.2 mg/kg oil from defrosted and freeze-dried by-products, respectively). The experimental results demonstrated the possibility to obtain a new functional food naturally enriched in antioxidant compounds, which might be marketed as “OO dressing enriched in lycopene” or “condiment produced using olives and tomato by-product”.

**Keywords**

Antioxidants, co-milling, lycopene, olives, tomato by-product

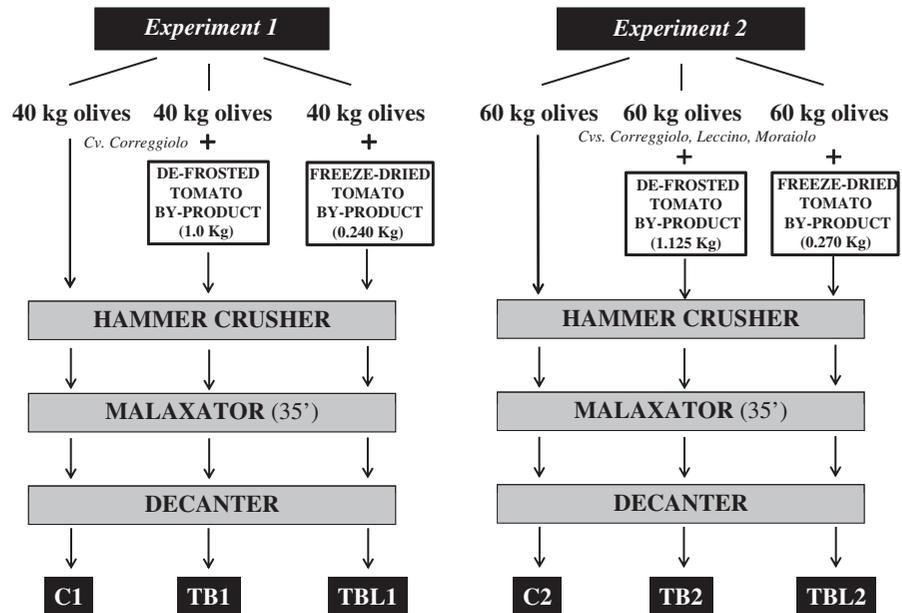
**History**Received 13 October 2014  
Revised 6 February 2015  
Accepted 20 March 2015  
Published online 22 May 2015**Introduction**

Carotenoids are important lipid-soluble plant pigments involved in photosynthesis and photo-protection from excessive light. Among these, lycopene, an acyclic carotenoid which contains 11 conjugated double bonds arranged linearly *in situ* typically in the all-*trans* form, has numerous biological properties, mainly linked to its antioxidant (single oxygen quenching and radical scavenging) and anti-inflammatory properties (Kaulmann & Bohn, 2013), that are beneficial for human health. Lycopene is found in plasma and tissues of the human body, including skin, where it seems to exert an effective action in detoxifying free radicals and protecting from damage caused by UV and photo-aging (Cazzola, 2012). Several epidemiological studies have suggested that an adequate intake of lycopene may reduce the risk of cancer and chronic diseases (Rao & Agarwal, 1999; Stahl & Sies, 1996), even if the EFSA Panel in 2011 concluded that a clear cause and effect relationship has not been established yet (EFSA, 2011). Specific research has shown that an increase in dietary lycopene produces an increase in serum lycopene irrespective of the amount of fat intake. Moreover, a diet high in olive oil (OO) and rich in lycopene may decrease the risk of coronary heart disease by improving the serum lipid profile (Ahuja et al., 2006).

The role of antioxidants in human nutrition and their associated health-beneficial effects for a number of chronic diseases, including certain types of cancer and cardiovascular diseases, have gained increased attention. There is a particular

interest in components of the so-called “Mediterranean diet”, such as tomato and OO, which have been associated with a healthier lifestyle (Capanoglu et al., 2010). Tomatoes and OO are rich sources of key antioxidant components such as carotenoids, tocopherols and polyphenols, but their amounts may vary greatly in relation to the adoption of different agronomic, climatic and technological variables (Dumas et al., 2003; Frusciante et al., 2007; Morellò et al., 2006; Servili et al., 2004). These fruits are consumed both as fresh products and after processing (mechanical and thermal treatments for tomato products) or used for cooking. Processing and addition of ingredients can influence the bio-availability of antioxidants originally present in both tomatoes and OO (Kamiloglu et al., 2013). In the industrial processing of tomatoes, 10–30% of their weight is waste constituted by peel and seeds; it is well known that lycopene and phenolic compounds are more concentrated in the peel than in the pulp (George et al., 2004; Knoblich et al., 2005; Montesano et al., 2006; Toor & Savage, 2005). The predominant form of lycopene in tomato products is the all-*trans* isomer, but, after consumption, lycopene is biologically converted to various *cis* isomers; this isomerization process also occurs naturally during storage and heating treatments. Lycopene is industrially produced by chemical synthesis or extracted from vegetable sources, mainly tomatoes, using chemical solvents and referred to as natural lycopene. Clinical studies showed that dietary supplements made with natural lycopene are more effective than those containing its synthetic form, probably for the presence of other bio-active molecules co-extracted from tomatoes, as which synergize with lycopene in promoting the positive effects on human health (Cazzola, 2012). However, the use of organic solvents for the extraction of natural lycopene may contaminate the end-product and facilitate the co-extraction of toxic chemicals including fertilizers, pesticides and heavy metals

Figure 1. Flowchart of co-milling processes: *Experiments 1 and 2*. C: control sample, obtained crushing only the olives; TB: sample obtained by crushing olives with defrosted tomato by-product; TBL: sample obtained by crushing olives with freeze-dried tomato by-product, as explained in ‘‘Samples’’ section.



(Rescio et al., 2010). Several studies demonstrated the advantages of the lycopene added in a lipid matrix. Montesano and co-workers (2006) prepared two concentrations (0.5 and 1 mg of pure lycopene per 100 g of oil) of lycopene extracted from tomato in extra virgin olive oil (EVOO) and monitored the chemical physical changes of samples for 37 weeks; the main results showed a lower rate of oxidation as well as greater protection of phenolic molecules in oils enriched with pure lycopene than in the control sample. Benakmoum and co-authors (2008), taking advantage of their lipophilic properties, incorporated carotenoids in EVOO and refined OO by preparing mixtures at different proportions (from 5 to 30%) with lyophilized peel thanks to a 24-h diffusion step. In their oil preparations, the authors detected rutin and naringenin as flavonoids coming exclusively from tomato peel and verified enrichment in lycopene and  $\beta$ -carotene. Such positive results have encouraged the marketing of new lycopene-containing products sold as functional food, often prepared by adding lycopene extracted from tomatoes to lipid matrices from vegetable or animal origin.

Based on previous trials (Cerretani et al., 2008), a low-scale mill to process together olives and tomato by-product (in defrosted or freeze-dried form) has been used in this investigation. Specifically, in the present study, the co-milling of olive paste and tomato by-product was finalized to verify the potential of minor compounds releasing, especially carotenoids, allowing the production of an oil fraction enriched with such antioxidants.

## Materials and methods

### Samples

Tomato by-product, constituted of skin and seeds, was purchased from an industrial plant that produces tomato sauce. Two aliquots were frozen and freeze-dried and stored until co-milling experiments. In Experiment 1, three batches (each of 40 kg) of cultivar Correggiolo olives were co-milled with tomato by-product using 1 and 0.240 kg of defrosted and freeze-dried tomato by-product, respectively (TB1 and TBL1). In order to evaluate the co-milling process effect on the parameters considered and, in particular, on carotenoid enrichment, a control sample without addition of tomato by-products was obtained (C1). In Experiment 2, three batches (each 60 kg) of olive blends from cultivars Moraiolo, Leccino and Correggiolo were tested in order to confirm the

co-milling effect of olives and tomato by-products and to observe if different characteristics of olive paste (for example, in terms of pulp/pit ratio or oil/water ratio) could affect the content of lycopene in naturally enriched OO. All the olives came from Italy and were collected in Emilia Romagna region.

The second co-milling process was performed using 1.125 and 0.270 kg of defrosted and freeze-dried tomato by-product to olive paste (TB2 and TBL2), respectively. To verify the enrichment of the carotenoid fraction, a control sample (C2) was also produced. The defrosted and freeze-dried tomato by-products were added in the same proportion with respect to Experiment 1. Experiments 1 and 2 were performed on different days of the oil season, 6th November and 13th November 2013, respectively.

### Low-scale plant for co-milling between olives and tomato by-products

For both the experiments (Experiments 1 and 2), a continuous low-scale plant (Oliomio 150, Tavernelle Val di Pesa, Florence, Italy) equipped with a hammer crusher, a vertical malaxator and a two-phase decanter, was used. The same process parameters, such as temperature (27 °C) and time of malaxation (35 min), were set for the production of all samples. Figure 1 shows the flow charts of Experiments 1 and 2.

### Quality indices determination

Determination of the physicochemical quality parameters (free acidity, peroxide value, UV specific extinction at 232 and 270 nm) was carried out according to the respective official methods (EEC 2568/91 and following amendments).

### Sensory analysis

The IOC panel test was carried out by eight selected and trained panelists, all members of the Bologna University professional committee (panel DISTAL), which is recognized by the Italian Government. Evaluation of samples was performed under the conditions described in EU Regulation 1348/2013; if secondary positive attributes were perceived, the taster recorded them using the list of sensory descriptors according to the IOC document (IOOC/T.20/Doc. no 22, 2005).

### Extraction of phenolic fraction and spectroscopic determination of *ortho*-diphenols

Extraction of polar minor compounds followed the protocol described by Pirisi et al. (2000) and modified according to Rotondi et al. (2004). Two aliquots of oil (2 g) were added to 1 ml of *n*-hexane and 2 ml of a methanol/water (60:40, v/v), mixed and centrifuged for 3 min at 3000 rpm (907.2 × g). The hydroalcoholic extract was collected, and the oil phase was re-extracted twice with 2 ml of methanol/water (60:40, v/v) solution each time. Finally, all the hydroalcoholic fractions were combined, washed with 2 ml of *n*-hexane to remove the residual oil, then concentrated and evaporated under vacuum at 35 °C. The dry extracts were diluted in 0.5 ml of a methanol/water (50:50, v/v) solution and filtered through a 0.2- $\mu$ m nylon filter.

Extractions were performed in three replicates, and extracts were stored at -18 °C before analysis. The content of total *o*-diphenols (*o*-DIPH) was spectrophotometrically evaluated, according to Mateos et al. (2001) at 370 nm and against a reference prepared with the same procedure, but without adding the phenolic extract. A specific calibration curve ( $r^2 = 0.993$ ) was built to express the data as mg gallic acid kg<sup>-1</sup> of oil.

### HPLC analysis of individual phenolic components

Analysis of the phenolic profile was performed according to the COI/T.20/Doc No. 29 (2009) protocol, with some modifications related to the chromatographic analysis. The method provides for direct extraction of the phenolic fraction from OO using a methanol solution and subsequent quantification by HPLC coupled to an UV detector at 280 nm. Syringic acid was used as the internal standard, while the content of the individually identified phenolic compounds was expressed as tyrosol (mg kg<sup>-1</sup>). The chromatographic analysis was performed using a 1260 series HPLC instrument equipped with a quaternary pump (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) and a reverse phase C18 100 A Kinetex column (2.6  $\mu$ m, 100 × 3.00 mm I.D., Phenomenex, Torrance, CA). The elution gradient was carried out with a solvent system of water/formic acid (99.5:0.5 v/v) as mobile phase A and acetonitrile as mobile phase B; the total run-time was 13 min and the gradient elution was as follows: from 0 to 3 min solvent B increased from 5 to 20%, at 4 min solvent B reached 40%, at 9 min solvent B reached 60%, and finally at 10 min solvent B at 100%; at 13 min, 5% solvent B was restored. The column was thermostated at 30 °C and equilibrated for 5 min prior to each analysis; an injection volume of 5  $\mu$ l and a flow rate of 0.7 ml min<sup>-1</sup> were used. The main phenolic compounds were tentatively identified based on mass spectra using a mass spectrometer (MS, Agilent, Phoenix, AZ) in electrospray ionization mode. The MS working conditions were: nebulizer gas pressure, 0.24 MPa; drying gas flow, 7 l min<sup>-1</sup> at 300 °C; capillary voltage, 2.5 kV; voltages of skimmers 1 and 2, -41.0 and -6.0 V, respectively. Nitrogen was used as a nebulizer and drying gas. The MS was scanned within the *m/z* 100–900 range in the negative and positive ion mode.

### Carotenoid extraction from tomato by-products

Aliquots of defrosted and freeze-dried tomato waste were subjected to the extraction of carotenoids to define the quantity of tomato by-products to be added during the co-milling experiment and to evaluate the migration of carotenoid compounds. The extraction of carotenoids was carried out in darkness, using an ice bath according to Vallverdú-Queralt et al. (2012) to minimize the oxidation phenomena. Defrosted and freeze-dried tomato by-product (2 g) were homogenized for 1 min with 5 ml of ethanol/*n*-hexane (4:3, v/v) using an Ultra-Turrax at 5000 rpm

(2520 × g), sonicated for 5 min and centrifuged at 4000 rpm (1613 × g) for 10 min. The extraction procedure was repeated twice, and the collected supernatants were combined and evaporated under nitrogen flow. Finally, the residue was reconstituted with methanol and methyl-*tert*-butyl ether (2:1), filtered through 0.45  $\mu$ m PTFE filter and analyzed by HPLC as described below.

### Lutein, $\beta$ -carotene and lycopene analysis

The carotenoid fraction was extracted and purified from OO samples according to the saponification procedure described for sterol determination in the official method (EEC 2568/91 and following amendments): the oil was saponified with potassium hydroxide in ethanolic solution, and the unsaponifiable matter was then extracted with diethyl ether.

The unsaponifiable fraction was recollected in a 5-ml of *n*-hexane and *i*-propanol (4:1 v/v) and stored at -18 °C. Before HPLC analysis, 0.5 ml of *n*-hexane/*i*-propanol solution was evaporated and dissolved in 0.5 ml of methanol and methyl-*tert*-butyl ether (2:1 v/v). The solution was vortexed and filtered with a 0.45- $\mu$ m nylon filter. HPLC analysis was performed using an Agilent 1200 Series HPLC system (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany) with a C18 Zorbax Eclipse plus column (4.6 × 250 mm, particle size 5  $\mu$ m, Agilent, Phoenix, AZ). The elution solvents used were A (methanol/1% ammonium acetate) and B (methyl-*tert*-butyl ether), and the targeted compounds were eluted according to the following gradient: starting from 100% A, increased to 20% B in 20 min, and percentage was maintained for 5 min. The flow rate was 1 ml min<sup>-1</sup> and the sample injection volume was 20  $\mu$ l. Detection was at 470 nm. Identification of carotenoids was achieved by comparing the retention times with pure standards of LUT,  $\beta$ -CAR and lycopene (Fluka, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), and their concentrations in samples were calculated using the respective calibration curves prepared using different concentrations of standard solutions ( $r^2 = 0.999$ ,  $r^2 = 0.995$  and  $r^2 = 0.998$ , respectively).

### Tocopherol determination

Briefly, 0.5 g of oil sample were added into a 10-ml volumetric flask and brought to volume with *i*-propanol. The solution was filtered through a 0.45- $\mu$ m nylon filter paper before HPLC-DAD analysis, which was performed with the same apparatus described previously. Detection was performed at 292 nm. The column was a Cosmosil  $\pi$  NAP 150 mm × 4.6 mm, 5  $\mu$ m particle size (Nacal-Tesque, Kyoto, Japan). The elution solvents used were: A (methanol/water, 90/10 v/v acidified with 0.2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and B (acetonitrile). The samples were eluted according to the following gradient: 100% A for 22 min; 100% B for 13 min; 100% A maintained for 15 min. The flow rate was 1 ml min<sup>-1</sup>. The sample injection volume was 10  $\mu$ l. Identification of  $\alpha$ -TOC (Fluka, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) was developed by comparing the retention time of a pure standard, and its concentration in samples was calculated using the calibration curve constructed using solutions of  $\alpha$ -TOC at different concentrations ( $r^2 = 0.999$ ).

### Determination of volatile compounds

Analysis was performed by SPME/GC-MS according to the procedure described by Baccouri et al. (2008); SPME fibers were coated with a divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) phase (50/30  $\mu$ m, 2 cm long from Supelco Ltd., Bellefonte, PA), and 4-methyl-2-pentanone (Fluka, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) was added as an internal standard. Volatile compounds were identified and quantified by GC (Agilent 6890N) coupled with a quadrupole MS (Agilent

5973N, Agilent Technologies, Phoenix, AZ). Analytes were separated on a column of 30 m, 0.25 mm i.d., 1.00  $\mu$ m f.t. (Phenomenex) coated with polyethylene glycol phase. The column temperature was held at 40 °C for 10 min and increased to 200 °C at 3 °C min<sup>-1</sup>. The ion source and the transfer line were set to 180 °C and 230 °C, respectively. Electron impact MS were recorded at 70 eV ionization energy in the 20–250-amu mass range, 2 scans s<sup>-1</sup>. The identification of the volatile compounds was obtained by comparison of their mass spectral data with the information from the NIST library (2005 version) and MS literature data. Volatile compounds were expressed as mg of internal standard per kg of oil.

### Statistical analysis

The software XLSTAT 7.5.2 version (Addinsoft, Belmont, MA) was used to elaborate both the sensory and chemical results by Shapiro–Wilk normality test ( $\alpha = 0.05$ ) to check the normality of distribution of the results, followed by the analysis of variance (ANOVA, with Fishers' least square difference post-hoc test,  $p < 0.05$ ).

### Results and discussion

Free acidity (FA), peroxide value (PV), specific UV extinctions ( $K_{232}$ ,  $K_{270}$ ) and sensory analysis are the basic quality parameters for the classification of different grades of virgin oils produced from olives (EEC 2568/91 and following amendments). Table 1 lists the values obtained for the samples analyzed. All samples obtained from Experiment 1 showed percentages of FA that were higher than the legal EU limit ( $\leq 0.8\%$ , EU Reg. 1348/2013) established for the EVOO category, without significant differences among the control sample (C1) and the oils produced by co-milling of olives and tomato by-product in defrosted and freeze-dried forms (TB1 and TBL1, respectively). Sample C1 showed a clear sensory defect of winey, with an intensity compatible with a virgin OO (median value of 2.0). The winey negative attribute, as

well as the FA value, were probably due to the low quality of the olives processed. Unexpectedly, the presence of the winey defect in samples produced by co-milling of olives and tomato by-products (TB1 and TBL1) was not perceived by assessors. On the other hand, for all samples obtained in Experiment 2, the values of FA, PV and  $K_{232}$  and  $K_{270}$  were within the legal EU limits established for EVOO (EU Reg. 1348/2013), with the only exception of C2 which showed the presence of a winey defect perceived by the sensory panel (median value of 2.0), which caused the declassing of this sample to the VOO category. This defect was not perceived in TB2 or TBL2 samples, as previously mentioned for TB1 and TBL1. This could be explained by the presence of a secondary note resembling tomato recognized by assessors (data not shown) in samples obtained co-milling tomato by-products, which could mask the winey defect.

Several volatile compounds were tentatively identified and quantified in the headspace of OO samples and differently grouped in reliance of their enzymatic origin (Table 2). According to other authors (Angerosa et al., 2000, 2004),  $C_6$  and  $C_5$  volatile molecules coming from the lipoxygenase enzymatic pathway have been primarily considered to be those mainly responsible for the odor notes of EVOO. The group of  $C_6$  compounds derived by the primary LOX pathway have been distinguished in aldehydes (ALD  $C_6$ ), alcohols (ALC  $C_6$ ), esters (EST  $C_6$ ) and the group of  $C_5$  compounds derived by the secondary LOX pathway in ketones (KET  $C_5$ ), alcohols (ALC  $C_5$ ) and pentene dimers (P-DIM). Generally, for all samples, the  $C_6$  compounds, and in particular ALD  $C_6$ , were the most abundant, but, in the case of the two samples judged as defective by sensory analysis (C1 and C2), a higher content in ALC  $C_6$  was found. In a previous study (Bendini et al., 2007), a lower ratio of ALD  $C_6$  to ALC  $C_6$  was detected in samples characterized by lower intensity of green notes and the presence of unpleasant olfactory perceptions. In particular, C2 was also characterized by the highest concentration of compounds that have been related to the sensory defect of winey, such as those linked to sugar fermentation (ethanol, ethylacetate and acetic

Table 1. Mean values of basic chemical quality parameters; contents of individual carotenoids and median values relative to sensory evaluation.

	Experiment 1								Experiment 2							
	C1		TB1		TBL1		C2		TB2		TBL2					
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD				
FA	1.0	0.1	1.1	0.0	1.0	0.0	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.0				
PV	7.6	0.0	7.7	0.1	7.5	0.0	4.9	0.1	3.0	0.1	4.5	0.0				
$K_{232}$	1.85	0.14	1.60	0.09	1.56	0.03	1.79	0.14	1.43	0.06	1.49	0.13				
$K_{270}$	0.17	0.01	0.17	0.01	0.19	0.00	0.19	0.01	0.14	0.01	0.17	0.01				
LYCOP	0.00	0.00	5.80	0.03	8.25	0.04	0.00	0.00	4.90	0.07	6.15	0.09				
LUT	0.50	0.01	0.56	0.00	0.68	0.01	0.46	0.02	0.42	0.01	0.65	0.02				
$\beta$ -CAR	2.96	0.02	4.57	0.02	5.52	0.02	2.19	0.06	3.28	0.06	5.24	0.04				
$\alpha$ -TOC	288	11	286	3	279	19	141	3	212	11	177	5				
<i>o</i> -DIPH	74	3	46	3	57	5	92	4	67	3	55	3				
FRUITY		3.0		2.5		3.5		4.0		4.5		4.0				
BITTER		3.0		2.5		3.0		4.0		4.0		4.0				
PUNGENT		3.5		2.5		3.5		4.0		4.0		4.0				
MP DEF		2.0		0.0		0.0		2.0		0.0		0.0				

FA, free acidity (expressed as g of oleic acid per 100 g of oil); PV, peroxide value (expressed as mEq of active oxygen per kg of oil);  $K_{232}$ ,  $K_{270}$ , specific extinction coefficients at 232 and 270 nm. Contents, expressed as mean values in mg per kg of oil, of individual carotenoids (LYCOP, lycopene; LUT, lutein;  $\beta$ -CAR,  $\beta$ -Carotene),  $\alpha$ -tocopherol ( $\alpha$ -TOC) (expressed as mg of  $\alpha$ -tocopherol per kg of oil) and total *o*-diphenols (*o*-DIPH) (expressed as mg of gallic acid per kg of oil).

Median values relative to the intensities of sensory positive attributes such as fruitiness, bitterness and pungency (FRUITY, BITTER, PUNGENT) and to the main perceived defect (MP DEF).

Experiment 1: olives *cv.* Correggiolo co-milled with tomato by-product using defrosted (TB1) and freeze-dried (TBL1) tomato by-product; Experiment 2: olives *cv.* Correggiolo, Leccino and Moraiolo co-milled with tomato by-product using defrosted (TB2) and freeze-dried (TBL2) tomato by-product. C1 and C2 are control samples.

For each parameter and within the same experiment, different letters indicate statistically significant differences between the mean values (LSD Fisher,  $p < 0.05$ ).

Table 2. Mean values of the main volatile classes and of the sum of volatile compounds responsible for the sensory defect of winey.

	Experiment 1						Experiment 2											
	C1		TB1		TBL1		C2		TB2		TBL2							
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD						
ALD C <sub>6</sub>	1.06	0.15	C	5.62	0.33	B	6.69	0.79	A	3.84	0.41	B	9.40	0.35	A	4.06	0.28	B
ALC C <sub>6</sub>	3.49	0.11	A	0.67	0.05	C	0.96	0.13	B	4.54	0.51	A	1.24	0.07	C	3.42	0.25	B
EST C <sub>6</sub>	0.04	0.00	A	0.00	0.00	B	0.00	0.00	B	0.00	0.00	C	0.04	0.00	A	0.00	0.00	C
KET C <sub>5</sub>	0.60	0.02	A	0.13	0.02	C	0.19	0.02	B	0.18	0.03	A	0.16	0.01	A,B	0.11	0.00	C
P-DIM	0.05	0.00	A	0.09	0.01	A	0.06	0.01	A	0.13	0.02	C	0.20	0.01	A	0.17	0.02	A,B
ALC C <sub>5</sub>	0.11	0.01	B	0.12	0.01	B	0.15	0.01	A	0.10	0.01	B	0.11	0.00	A,B	0.08	0.00	C
WINEY	0.34	0.01	B	0.37	0.03	B	0.49	0.00	A	4.26	0.58	A	0.66	0.04	C	2.79	0.01	B

Mean values (expressed as mg of 4-methyl-2-pentanone per kg of oil) of the main volatile classes: aldehydes (ALD C<sub>6</sub>), alcohols (ALC C<sub>6</sub>) and esters (EST C<sub>6</sub>) with six carbon atoms originating from the LOX pathway; ketones (KET C<sub>5</sub>), alcohols (ALC C<sub>5</sub>) with five carbon atoms and pentene dimers (P-DIM) originating from the secondary pathway of LOX.

Mean values of the sum of volatile compounds considered to be responsible for the main perceived sensory defect of WINEY (methyl acetate, ethyl acetate, methanol, ethanol and acetic acid).

Experiment 1: olives *cv.* Correggiolo co-milled with tomato by-product using defrosted (TB1) and freeze-dried (TBL1) tomato by-product; Experiment 2: olives *cvs.* Correggiolo, Leccino and Moraiolo co-milled with tomato by-product using defrosted (TB2) and freeze-dried (TBL2) tomato by-product. C1 and C2 are control samples.

For each parameter and within the same experiment, different letters indicate statistically significant differences between the mean values (LSD Fisher,  $p < 0.05$ ).

Table 3. Contents of individual phenolic compounds and mean values of the sum of all phenolic compounds.

	Experiment 1						Experiment 2											
	C1		TB1		TBL1		C2		TB2		TBL2							
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD						
HYTY	6.41	1.06	A	4.17	0.66	B	4.73	0.63	B	4.18	0.93	C	4.83	0.37	C	17.36	0.13	A
p-CUM	6.49	0.60	A	6.71	0.77	A	6.25	0.31	A	5.55	0.72	A	4.73	0.31	A,B	4.48	0.10	B
ox-DOA	7.15	0.44	C	16.59	0.39	A	12.25	0.71	B	16.05	1.30	B	17.25	0.07	B	6.00	0.17	C
DOA	34.28	7.68	A,B	43.42	8.98	A	28.74	2.20	B	60.57	8.15	B	45.17	3.38	B,C	36.59	4.06	C
TY-DER	9.42	0.53	B	8.61	0.20	B	16.79	3.68	A	13.02	2.42	C	55.96	4.89	A	30.84	2.19	B
DLA	35.57	4.07	B	17.18	3.55	C	42.54	0.33	A	22.38	2.89	C	15.50	1.89	D	60.17	3.74	B
OA	42.95	5.26	A	32.11	0.37	B	38.26	5.90	A,B	17.36	1.65	B	15.27	2.15	B	16.53	1.06	B
LA	10.67	1.70	B	41.04	0.53	A	12.16	1.28	B	14.09	0.90	B	28.30	5.07	A	9.87	1.28	B
TOT PH	153	18	A	170	13	A	162	12	A	153	15	C	187	16	B	182	3	B

Contents, expressed as mean values in mg of tyrosol per kg of oil, of individual phenolic compounds: hydroxytyrosol (HYTY), *p*-cumic acid (p-CUM); oxidized form of decarboxymethyl oleuropein aglycone (ox-DOA), derivative of tyrosol (TY-DER), decarboxymethyl ligstroside aglycone (DLA), oleuropein aglycone (OA), ligstroside aglycone (LA).

Mean values of the sum of all phenolic compounds (TOT PH).

Experiment 1: olives *cv.* Correggiolo co-milled with tomato by-product using defrosted (TB1) and freeze-dried (TBL1) tomato by-product; Experiment 2: olives *cvs.* Correggiolo, Leccino and Moraiolo co-milled with tomato by-product using defrosted (TB2) and freeze-dried (TBL2) tomato by-product. C1 and C2 are control samples.

For each parameter and within the same experiment, different letters indicate statistically significant differences between the mean values (LSD Fisher,  $p < 0.05$ ).

acid) and overripe olives (methanol and methylacetate). There was no clear evidence of a predominance of specific molecules or of a class of compounds in the volatile profiles of samples produced by co-milling of olives and tomato by-product.

Table 3 includes the polar phenolic compounds identified and quantified in all samples by HPLC-DAD-MS. A total of eight compounds belonging to phenolic acids, phenolic alcohols and secoiridoids were tentatively identified. For Experiment 1, the co-milling process did not affect the total phenolic content (TOT PH), but the behavior of selected individual polar phenols showed significant differences depending on the type of sample. The highest concentrations of the oxidized form of decarboxymethyl oleuropein aglycone (ox-DOA) were detected in both the co-milled samples, whereas the content of ligstroside aglycone (LA) was particularly high in TB1. In contrast, the amounts of decarboxymethyl ligstroside aglycone (DLA) and tyrosol

derivative (TY-DER) appeared to increase after the addition of freeze-dried tomato by-product (TBL1).

C2 resulted particularly rich in DOA also if the TOT PH was equal to C1 and the co-milling for Experiment 2 showed an increase in the phenolic content more evident for TY-DER and DLA, respectively, for TB2 and TBL2. The total content in *o*-DIPH (Table 1) showed a significant decrease for both the experiments that was justified by the tendency towards lowering of the main *o*-diphenols DOA and OA (Table 3) when olives were co-milled with tomato by-product. It is possible that there is an interaction of the enzymatic fraction of the tomato by-product on the hydrolytic and oxidative reactions of the phenolic fraction.

Other antioxidant compounds with lipophilic characteristics such as  $\alpha$ -TOC and carotenoids were identified and quantified by HPLC (Table 1). In Experiment 1, the content of  $\alpha$ -TOC, the most abundant tocopherol in OO, did not change, while in Experiment

2 an increasing trend was registered when tomato by-product was added (TB2, TBL2). The content in  $\beta$ -CAR increased significantly in TB1 and TBL1 compared to the control (Experiment 1) as well as in TB2 and TBL2 with respect to C2 (Experiment 2). A clear transfer of LYCOP from tomato by-product to the produced oils was also detected. In Experiment 1, a high percentage of lycopene passed from the by-product to the oils, with recoveries of 80.3% (TB1) and 92.6% (TBL2). Lower percentages were found in Experiment 2, in which the recoveries were 66.3% and 69.8% for TB2 and TBL2, respectively.

In general, both the experiments performed by co-milling between olive paste and freeze-dried tomato by-product (TBL1 and TBL2) produced the highest contents of all carotenoids. In this regard, the use of tomato by-product in freeze-dried form, in comparison to the one that was simply de-frosted, may represent a better way to produce a “naturally enriched OO” with a higher concentration of lycopene.

On the other hand, differences in terms of quality parameters, volatiles and phenolic compounds could be highlighted between samples in Experiments 1 and 2; this might be related to the quality of the olives themselves and, in particular, to the characteristics that each specific cultivar gave to the OO.

## Conclusions

Different factors, mainly the cost of disposing of waste, the appeal of natural additives for the food industry and increased legislative restrictions to protect the environment have contributed over the last few years to the development of improved waste-handling technology. Concerning agro-industrial tomato by-products, many applications for their re-use and valorization have already been proposed, for example, in animal feed thanks to the considerable content of protein and carotenoid (Knoblich et al., 2005; Toor & Savage, 2005) and for enrichment of low-quality edible oils (Benakmoum et al., 2008).

The present investigation suggests the possibility to use the industrial tomato by-product (skin and seeds) for co-milling with olives to obtain a vegetable oil that is naturally rich in antioxidants, especially in carotenoids. Specifically, the presence of lycopene in this functional food takes origin from the tomato by-product thanks to transfer of this lipophilic molecule into the lipid matrix only through a mechanical process, different from maceration and avoiding the use of solvents or chemicals. This new product might be marketed as a “condiment produced using olives and tomato by-products” or “OO dressing enriched in lycopene”. Further research should be carried out to evaluate if the freeze-dried form of tomato by-products is more suitable than the defrosted one considering both the efficacy of antioxidant transfer and economic viewpoints.

## Declaration of interest

The authors declare no conflict of interest.

IQ2

**SISTEMA PARA PERFECCIONAR, APRESTAR E INNOVAR  
NUTRICIONALMENTE LOS ACEITES DE USO ALIMENTARIO**

**CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN**

5 La presente invención se encuadra dentro del sector de la industria alimentaria, en particular en la obtención de aceites enriquecidos destinados a uso alimentario humano.

La novedad reside en la obtención de aceites suplementados en productos naturales y nutracéuticos mediante un proceso  
10 de producción que adiciona dichos productos a los aceites tratados. Este proceso consiste en tres etapas que comprenden la preparación de los productos naturales y/o provenientes de agricultura biológica, la preparación de los nutracéuticos escogidos y la preparación del producto  
15 final adicionando los productos anteriores al aceite o coupage deseado y macerando la mezcla. Conseguimos aceites con unas características nutricionales añadidas y superiores a los aceites actualmente comercializados.

20 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

Una leyenda cuenta que un cedro, un ciprés y un olivo nacieron sobre el sepulcro de Adán en las praderas del monte TABOR.

En el Génesis, la paloma que regresó al Arca para anunciar  
25 a Noé el final del diluvio universal portaba en el pico una rama de olivo.

La mitología griega narra la promesa realizada por Zeus de conceder la posesión de la Ática a la divinidad que diera a sus habitantes el don más útil. Fue Atenea, diosa de la  
30 sabiduría y de la paz que triunfó ofreciendo como regalo el olivo y su aceite, convirtiéndose así en la protectora de la ciudad y el olivo quedó plantado sobre la roca de la Acrópolis.

Los griegos lo introdujeron en Italia, se extendió por el  
35 norte de África y posteriormente a España y Portugal.

A los romanos debemos el avance de la olivicultura y su extensión por todo el mundo.

El sistema de obtención del aceite de oliva es único entre los aceites vegetales, pues se extrae mediante métodos puramente mecánicos de la carne fresca del fruto.

Desde tiempos inmemoriales al aceite de oliva se le ha dado sabor con la introducción de especias y vegetales, así como con la maceración de ciertos productos exquisitos y singulares como la trufa.

10

El documento más cercano del estado de la técnica es la patente Española ES 2169990, que describe el añadido de Vitamina E al aceite receptor. El resultado es un aceite final efectivamente enriquecido en este elemento, que se limita a añadirlo mecánicamente en la cuba del aceite una vez elaborado. La principal diferencia con la presente invención es que esta última trata de unos productos que ha sido necesario meclar, homogeneizar y macerar con el aceite de partida siendo necesarios un control de proceso y unos resultados compatibles con cada tipo de aceite. La presente invención mezcla frutas por primera vez con el aceite manteniendo los usos y unas características organolépticas similares a este último.

Otras publicaciones que forman parte del estado de la técnica son la solicitud de patente ES 2017551, que describe un aceite de pescado adicionado con distintos componentes para ser consumido como suplemento nutricional, o la ES 2023544, que describe la fabricación también de un producto alimenticio conseguido a partir de aceite de germen de trigo.

30

#### REFERENCIAS

- UNE-EN ISO 14644: "Salas limpias y locales anexos.
- ES 2169990: NARANJO M, "Procedimiento para obtención de aceite virgen extra enriquecido con vitamina E".

35

- ES 2017551: AVIV H, "Producto comestible a base de aceite de pescado, lecitina, aceite insaturado y agente de solidificación tipo cacao o similar".

- ES 2023544: MARCHÁN S, "Procedimiento de fabricación de un producto alimenticio a base de aceite de germen de trigo".

### DESCRIPCIÓN

La presente invención consiste en un procedimiento para obtener aceite enriquecido con productos naturales y nutracéuticos escogidos, de gran calidad y altamente beneficioso para el ser humano.

Este procedimiento consta de las siguientes fases:

FASE A: concentración de los productos naturales que se van a adicionar.

Se preparan los productos naturales y/o provenientes de agricultura biológica para lo que se dispone de unas "salas limpias" (UNE-EN ISO 14644) especialmente equipadas y acondicionadas para el proceso. En ellas se procede a seleccionar y preparar el producto natural y/o de agricultura biológica que se desee utilizar; entre otros, vegetales, frutas, especias, hierbas, frutos secos oleaginosos, café, cacao, chocolate, oleoresinas de especias, productos de la colmena, pescados y mariscos, y sus correspondientes coupages.

Una realización preferente de la invención es que dichos vegetales o frutas, o las oleoresinas de especias provengan de agricultura biológica.

Otra realización preferente de la invención es que dichas hierbas sean té, mate o hierbabuena.

Una vez seleccionado se realiza la pesada del mismo y se determina el porcentaje deseado en producto final. A continuación se introduce en un depósito de acero inoxidable adecuado y se realiza la función escogida

necesaria para el procesamiento y concentración de cada alimento. Este procesamiento puede ser molturación, prensado, concentrado, maceración, filtrado, o cualquier otro que consiga tal fin.

5 Una vez obtenido el concentrado del alimento escogido se continúa el proceso introduciéndolo en la tolva de acero inoxidable del aparato de ultrasonidos de acero inoxidable especialmente preparado para ello, y se hace pasar por circuito cerrado durante un tiempo de 20 a 65 minutos y a  
10 una temperatura entre 10°C y 30°C.

Una realización preferente es hacerlo pasar por circuito cerrado durante 20 a 45 minutos y a una temperatura entre 15°C y 30°C.

Una vez finalizado este paso de fractura ultrasónica, se  
15 inicia el filtrado del producto obtenido con un filtro especial de cerámica tangencial, teniendo en cuenta los diferentes procedimientos según convenga al alimento seleccionado. Se utilizará microfiltrado, ultrafiltrado, nanofiltrado u ósmosis inversa.

20

FASE B: Preparación de los productos nutracéuticos escogidos.

A continuación se preparan los nutracéuticos escogidos y seleccionados para los diferentes tipos de aceites o  
25 coupages del proceso, que se pesan y se mezclan hasta su completa homogeneización.

Diferentes realizaciones de la invención comprenden como nutracéuticos pasas sultanas, quinoa en grano, semillas de lino dorado, trigo sarraceno, espelta en grano, bulgur  
30 fino, proteína texturizada de soja, semillas de calabaza estiria, aminoácidos esenciales y vitaminas.

Una realización preferente es que el bulgur fino sea de 1-1,8 mm.

Otra realización preferente de la invención es que las  
35 vitaminas sean vitamina C o vitamina E.

FASE C: adición de dichos productos naturales y nutracéuticos al aceite o coupage hasta su completa homogeneización, seguido de mezcla y maceración.

5 Se prepara el aceite o coupage seleccionado y se introduce en un depósito de acero inoxidable preparado para la mezcla y maceración. Se añade el concentrado del alimento preparado en la FASE A hasta su completa homogeneización en un volumen aproximado del 5% del total de fabricación. A  
10 continuación se añaden los nutracéuticos y se mezcla todo durante 10 a 30 min.

Una realización preferente es mezclar entre 10 y 50 min. Se pone a macerar durante un tiempo de 30 a 40 días a una temperatura de entre 5°C y 25°C.

15 Diferentes realizaciones de la invención comprenden escoger el aceite a enriquecer entre aceite de girasol, aceite de cacahuete, de cártamo, de soja, de germen de maíz, de algodón, de pepita de uva, de oliva, de cáñola, de almendra, de nuez, de sésamo y de pepitas de calabaza, y  
20 sus correspondientes coupages.

Una realización preferente comprende que dicho aceite de oliva esté seleccionado entre el grupo comprendido por aceite refinado, virgen extra o de orujo refinado.

Otra realización preferente de la invención comprende que  
25 dicho aceite de oliva virgen extra sea de agricultura biológica.

La realización más preferente de la presente invención es el aceite final enriquecido por el proceso anterior.

### 30 **EJEMPLOS**

#### **Ejemplo 1**

Se selecciona la fruta del mango y se procede a la preparación de la fabricación de 500 kg. De producto terminado realizando los siguientes pasos:

FASE A: Se prepara el concentrado de mango en una sala blanca especialmente acondicionada para el proceso según unos criterios de limpieza. Se mezclan 3,5 kg de concentrado en 25 kg (5% del total) de aceite de girasol.

5 FASE B: Una vez la mezcla está homogénea se le añaden los nutracéuticos siguientes: 1,5 kg de aminoácidos esenciales, 12 kg de pasas sultanas y 6 kg de semillas de calabaza hasta su completa homogeneización.

FASE C: Se mezclan en el depósito de acero inoxidable con  
10 475 Kg de aceite de girasol durante un tiempo de mezcla entre 10 y 30 min. Se macera durante un tiempo de 30 y 40 días a una temperatura entre 5°C y 25°C.

Seguidamente se procede a su envasado para su distribución y venta.

15

### **Ejemplo 2**

Coupage (nutracéuticos, fruta y aceite).

Se selecciona fruta de la pasión (maracuyá) y se procede a la preparación de 100 kg de producto terminado realizando  
20 los siguientes pasos:

FASE A: Se prepara el concentrado de fruta de la pasión en una sala blanca especialmente acondicionada para el proceso según unos criterios de higiene. Se mezclan 10 kg de concentrado de maracuyá en 50 kg de aceite de aguacate  
25 virgen extra premium.

FASE B: Una vez la mezcla está homogénea se le añaden los nutracéuticos siguientes: 1,67 kg de Aloe Vera y 100 gramos de Zn hasta homogeneización.

FASE C: Se mezclan en el depósito de acero inoxidable con  
30 10 kg de aceite de oliva virgen extra bio durante su tiempo de mezcla (entre 12 y 25 minutos). Se macera durante un tiempo de 10 días a una temperatura de entre 5 y 25°C.  
Seguidamente se procede a su envasado para distribución y venta.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la obtención de aceite enriquecido, caracterizado porque comprende:
  - concentrar los productos naturales que se van a  
5 adicionar,
  - preparar los productos nutracéuticos escogidos, y
  - adicionar dichos productos naturales y nutracéuticos al aceite o coupage hasta su completa homogeneización, seguido de mezcla y maceración.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el preparado de los productos naturales se hace mediante
  - obtención del concentrado,
  - sometimiento a fractura ultrasónica,
  - 15 - filtrado del producto obtenido.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicha obtención del concentrado se realiza mediante molturación, prensado, concentrado, maceración o filtrado.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha fragmentación ultrasónica se realiza durante un tiempo de 20 a 65 min.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha fragmentación ultrasónica se  
25 realiza durante un tiempo de 20 a 45 min.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicha fragmentación ultrasónica se realiza a una temperatura entre 15°C y 30°C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5,  
30 caracterizado porque dicha fragmentación ultrasónica se realiza a una temperatura entre 10°C y 30°C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho filtrado está seleccionado entre microfiltrado, ultrafiltrado, nanofiltrado u ósmosis  
35 inversa.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dichos productos naturales están escogidos entre el grupo comprendido por vegetales, frutas, especias, hierbas, frutos secos oleaginosos, café, cacao, chocolate, oleoresinas de especias, productos de la colmena, pescados y mariscos, y sus correspondientes coupages.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dichos vegetales provienen de agricultura biológica.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dichas frutas provienen de agricultura biológica.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dichas oleoresinas de especias provienen de agricultura biológica.
- 15 13. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dichas hierbas están escogidas entre el grupo comprendido por té, mate o hierbabuena.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dichos productos nutraceuticos están seleccionados entre el grupo comprendido por pasas sultanas, quinoa en grano, semillas de lino dorado, trigo sarraceno, espelta en grano, bulgur fino, proteína texturizada de soja, semillas de calabaza estiria, aminoácidos esenciales y vitaminas.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho bulgur fino es de 1-1,8 mm.
16. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dichas vitaminas son vitamina C o vitamina E.
- 30 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho aceite está escogido entre el grupo comprendido por aceite de girasol, de cacahuete, de cártamo, de soja, de germen de maíz, de algodón, de pepita de uva, de oliva, de cánola, de almendra, de nuez, de

sésamo y de pepitas de calabaza, y sus correspondientes coupages.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho aceite de oliva está seleccionado entre el grupo comprendido por aceite refinado, virgen extra y de orujo refinado.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicho aceite de oliva virgen extra proviene de agricultura biológica.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque dicha mezcla está comprendida en un tiempo de 10 a 30 min.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque dicha mezcla está comprendida en un tiempo de 10 a 50 min.

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque dicha maceración se realiza en un tiempo entre 30 y 40 días.

23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque dicha maceración se realiza a una temperatura de 5°C a 25°C.

24. Aceite enriquecido caracterizado porque ha sido obtenido según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.

**IQ3**

## DESCRIPCIÓN

### **Aceite vegetal de uso alimentario fortificado con vitamina D3**

#### 5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

Alimentación. La presente invención se refiere a un aceite vegetal de uso alimentario, habitualmente aceite de oliva, fortificado con vitamina D3 (colecalfiferol), a una concentración sencilla, identificable y significativa, siendo la fuente de vitamina D3  
10 variable y también apta para veganos.

#### **ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

El déficit de vitamina D es una epidemia a nivel mundial, y ha sido descrito en niños,  
15 jóvenes, adultos, mujeres gestantes y postmenopáusicas, ancianos y por supuesto, en sujetos con osteoporosis.

El déficit clínico de vitamina D caracterizado por hipocalcemia y/o hipofosfatemia, raquitismo y osteomalacia en niños, y osteomalacia en adultos es raro en países  
20 desarrollados. Sin embargo, la deficiencia subclínica es muy frecuente. El grupo de trabajo de Osteoporosis y Metabolismo mineral de la Sociedad Española de Endocrinología y Nutrición (informe del año 2017) reporta que “en individuos mayores de 65 años se han descrito concentraciones de vitamina D (25OH vitamina D) por debajo de 20 ng/mL en un 80-100% de las personas y en población menor de 65 años el déficit  
25 alcanza a un 40 % de la población española”.

La carencia de vitamina D se asocia a osteoporosis, debilidad muscular con aumento del riesgo de caídas y posibilidad de fracturas. A día de hoy, también se están estudiando posibles efectos beneficiosos sobre la inmunidad, el cáncer y el sistema  
30 cardiovascular.

Desde hace unos años, los niveles de vitamina D (25OH vitamina D) son fácilmente cuantificables con una analítica de rutina. Se considera que existe déficit por debajo de 20-30 ng/mL y la evidencia científica muestra que hay que tener un mínimo de 20 ng/mL  
35 para garantizar la salud ósea.

La ingesta diaria recomendada por las distintas sociedades científicas es de 600 unidades internacionales (UI) de vitamina D en menores de 70 años y de 800 UI para mayores de 70 años. Es importante recalcar que esta ingesta es la recomendada para personas sanas, y probablemente sea mayor en sujetos con enfermedades que asocien  
5 déficit. El límite superior de seguridad es de 4000 UI al día (Institute of Medicine, 2010).

En el ser humano, el principal aporte proviene de la transformación cutánea del 7-dehidrocolesterol en colecalciferol por acción de los rayos ultravioleta solares. La vitamina D también puede obtenerse a partir de los alimentos, tanto de origen animal  
10 (colecalciferol o vitamina D3) como de origen vegetal (ergocalciferol o vitamina D2). No obstante, la mayoría de los alimentos tienen escasas cantidades.

Resulta paradójico que en países soleados como España exista tal grado de insuficiencia/deficiencia de “la vitamina del sol”, pero la mayor parte de nuestro país está  
15 por encima del paralelo 35 norte, donde la posibilidad de sintetizar vitamina D es escasa durante la mayor parte del año. En verano, las altas temperaturas limitan la exposición solar, especialmente en personas mayores. El necesario empleo de fotoprotectores asimismo también limita la producción cutánea. El resultado es que la carencia dietética no se compensa con la síntesis cutánea como cabría esperar, con lo que con relativa  
20 frecuencia se precisa la suplementación.

El problema de dicha suplementación farmacológica reside en las altas tasas de abandono. El sujeto a menudo es reacio a tomar una pastilla casi de por vida “sin estar  
25 enfermo” -el escollo de la prevención primaria-.

Una manera de mejorar el estado de salud sería a través de la fortificación de alimentos de consumo habitual, como ocurrió en su día con la sal yodada para la prevención del bocio.

30 En nuestro país el aceite de oliva es de consumo habitual y no se asocia con alergias o intolerancias alimentarias a diferencia de los lácteos, principal fuente de enriquecimiento de vitamina D en la dieta. Además, este alimento ha demostrado numerosas propiedades beneficiosas para la salud. El aceite de oliva no tiene vitamina D sino se adiciona. (Moreiras O, Carbajal A, Cabrera L, Cuadrado C. Tablas de composición de  
35 alimentos. Ediciones Pirámide (Grupo Anaya, SA). 18a edición. 2016.)

La vitamina D es liposoluble, por lo que presenta compatibilidad bioquímica con los aceites (grasas).

5 La fortificación del aceite vegetal de uso alimentario de modo que la concentración de vitamina D3 por mL de aceite sea significativa, evidente y entendiéle por el consumidor es necesaria, podría eliminar las barreras anteriormente nombradas y facilitaría el mantenimiento de unas concentraciones de vitamina D estables en el tiempo. De este modo, también se facilitaría el ajuste de dosis por el facultativo que solicita los niveles sanguíneos de este micronutriente.

10

La vitamina D3 se obtiene habitualmente a partir de la lana de las ovejas. Este producto no es aceptable para un vegano, ni tampoco para un vegetariano si el animal ha sido sacrificado. Es posible obtener vitamina D3 de los líquenes. Estos organismos consisten tradicionalmente en la asociación, simbiosis, entre un hongo y un alga, por lo que son  
15 aptos para veganos y vegetarianos. La vitamina D3 obtenida a partir de líquenes es también un producto Kosher, y válido para la religión musulmana. No contiene gluten, ni lactosa ni fructosa.

20 En la literatura, existen patentados varios aceites funcionales que contienen una mezcla de vitaminas, grasas y otros compuestos. No se han encontrado publicaciones de aceites comestibles sólo con vitamina D3 y apta para todos los públicos.

25 En la patente WO 2004/066754 se añade a un aceite comestible un preparado multivitamínico consistente en vitamina D3, vitamina K1 y vitamina B6. No se cita la fuente de vitamina D3 (animal/vegetal) y respecto a la cantidad, tan solo se concreta “no menos de 0.5 pg por cada 1000 mL de aceite”, cantidad “homeopática” de 20 UI/ 1000 mL de aceite.

30 La P200930364 se refiere a una mezcla de aceites funcionales a base de aceite de oliva, a los que se añaden compuestos bioactivos: isoflavonas de soja; coenzima Q- 10 (ubiquinona); vitamina E; vitamina D; licopeno; vitamina K; vitamina A; omega 3 EPA, omega 3 DHA y sus mezclas. Se refiere que puede contener vitamina D, colecalciferol, sin especificar su origen en cantidades entre 0-5 pg/100 mL (máximo 200 UI/100 mL), escasas como suplemento dietético requerido para cubrir las necesidades diarias en  
35 sujetos con carencia de esta vitamina. Posteriormente, se hace referencia a una dosis

de vitamina D (colecalfiferol) de 2.4 pg, se desconoce en qué volumen.

## EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

5 Partiendo de un aceite vegetal comestible, preferiblemente de las mejores propiedades para la salud, como, por ejemplo, el aceite de oliva virgen extra, se le añade vitamina D3 apta para vegetarianos, y con posibilidad de emplear en su lugar vitamina D3 apta para veganos (obtenida a partir de líquenes).

10 1 microgramo (pg) de vitamina D3 equivale a 40 unidades internacionales (UI).  
Se establece una concentración sencilla: **“cada 10 mL de aceite contienen 100 UI de vitamina D3”**.

15 Tradicionalmente, la equivalencia de volúmenes en recipientes es: 1 cucharada = 1 cucharada de las soperas = 15 mL y 1 cucharadita = 1 cucharada de las de postre = 5 mL. De manera que 30 mL de aceite (2 cucharadas “soperas”) cubren el 50% de los requerimientos diarios de vitamina D en población sana (el consumo de aceite de oliva per cápita medio de un español es de 8-10 L/año, de 22 mL a 27 mL al día). Se pueden necesitar mayores dosis de vitamina D3 para sujetos con osteoporosis, malabsorción,  
20 obesidad, muy poca exposición solar, etc.

La vitamina D forma parte de las vitaminas liposolubles, naturaleza que garantiza el buen comportamiento químico en la mezcla. Además, comparte con el aceite las mismas injurias en cuanto a exposición a la luz y agentes oxidantes. El packaging y  
25 almacenamiento será el más conveniente para el aceite de oliva.

## REIVINDICACIONES

1. Aceite vegetal de uso alimentario fortificado exclusivamente con vitamina D3 o colecalciferol.  
5
  2. La vitamina D3 es apta para vegetarianos, pudiendo ser apta para veganos si la fuente escogida es de origen vegetal, a partir del cultivo de líquenes.
  3. La concentración de vitamina D3 por mL de aceite es significativa y sencilla para el consumidor. Por ejemplo, cada 10 mL de dicho aceite contiene 100 UI (2.5 µg) de vitamina D3.  
10
  4. El aceite puede ser de oliva.
- 15