



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 150**

51 Int. Cl.:  
**C08L 3/02** (2006.01)  
**C08J 3/05** (2006.01)  
**C08J 3/12** (2006.01)  
**C08J 3/215** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05822661 .4**  
96 Fecha de presentación : **28.11.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1838777**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Emulsión seca, método para producir la misma y emulsión o/w obtenida por dispersión de la emulsión seca en agua.**

30 Prioridad: **18.01.2005 GB 0500956**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.05.2011**

73 Titular/es: **UNILEVER plc.**  
**Unilever House 100 Victoria Embankment**  
**London EC4Y 0DY, GB**  
**UNILEVER N.V.**

72 Inventor/es: **Barraza, Harry Javier**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 359 150 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Emulsión seca, método para producir la misma y emulsión o/w obtenida por dispersión de la emulsión seca en agua.

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a mejoras relativas a emulsiones y, en particular a emulsiones secas que pueden ser re-dispersadas en agua.

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

15 Las emulsiones son a menudo termodinámicamente inestables. Exhiben todos los comportamientos clásicos de los coloides metaestables que incluyen las transiciones tanto reversibles como irreversibles que pueden conducir a su destrucción. Dado que muchas aplicaciones en la industria incluyen el uso de emulsiones, se han dedicado esfuerzos a evitar o al menos minimizar las fuerzas desestabilizantes anteriormente mencionadas.

20 El secado de las emulsiones es una de las alternativas posibles para extender su tiempo de vida eficaz. Por ejemplo, en emulsiones de aceite en agua (emulsiones "o/w"), la fase acuosa continua puede ser separada de la emulsión original mediante un procedimiento térmico y/o mecánico adecuado. Igualmente, el otro componente de la emulsión, la fase de aceite dispersada, está habitualmente encapsulado con una corteza o barrera protectora que dificulta su coalescencia. El principal requisito para un funcionamiento satisfactorio del secado de una emulsión es que el material resultante pueda ser restaurado a un estado emulsionado por contacto con agua.

25 El secado por aspersión es un procedimiento conocido para secar emulsiones o/w, aunque están disponibles también otros procedimientos de secado. Es conocido proteger las gotitas de aceite en una emulsión seca con una corteza compuesta por un material soluble en agua que se hace insoluble una vez que comienza la separación del agua. Algunos ejemplos de estos materiales son gelatina, glicina, caseína, maltodextrina, sacarosa y polímeros solubles en agua como poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona. Ejemplos de estos procedimientos se pueden encontrar en el documento de Frensch y otros US 4.244.836.

30 Aunque es eficaz, el uso de tan solo compuestos solubles en agua como el único componente de la corteza limita el procedimiento de encapsulación. Por ejemplo, algunos de los materiales anteriormente mencionados son sensibles al calor y se hacen inestables a las temperaturas habitualmente encontradas en el secado por aspersión (por ejemplo, temperaturas de entrada de 250-280°C).

35 Algunos autores han reconocido este inconveniente y sugirieron aplicaciones que incluían la adición de materiales insolubles para ayudar a formar una matriz que encapsule las gotitas de aceite durante la fase de secado y posteriormente. En la mayoría de los casos, el componente insoluble formador de la matriz era sílice coloidal. Las mezclas de un polímero soluble (por ejemplo, poli(alcohol vinílico)) y un material en forma de partículas insoluble seleccionado entre arcillas (por ejemplo, atapulgita, caolín y montmorillonita) o sílices (precipitada o de pirólisis) se mencionan en el documento WO 96/01048 como una forma de reforzar la pared encapsulante.

45 En otro ejemplo (documento WO 97/15617) las concentraciones elevadas de un tensioactivo que se conoce que forman una fase cristalina líquida se usan como un soporte sólido en combinación con polímero formador de película.

Estos materiales son parte de una emulsión parental, que después del secado produce una composición de polímero redispersable en agua.

50 En un artículo de GEJL-HANSEN F. y otros ("Microstructure of freeze dried emulsions: effect of emulsion composition", Journal of Food Processing and Preservation, nº 2, 1978, páginas 205-228), se prepara una emulsión seca de aceite en agua que comprende gránulos de almidón (tipo y tamaño no especificados) y aceite (ácido linoleico, 20% sobre una base en seco) liofilizando una emulsión de nueva aportación que contiene 20% de gránulos de almidón y 5% de ácido linoleico.

### 55 **Breve descripción de la invención**

60 Se ha determinado que se pueden fabricar emulsiones mejoradas usando intervalos específicos de agua, aceite y un polisacárido de almidón de amaranto insoluble en agua.

Consecuentemente, la presente invención proporciona una emulsión seca que comprende menos de 20% p de agua, al menos 50% p de un polisacárido insoluble en agua en forma de partículas, que tiene un tamaño medio de partículas de menos de 3 micrómetros y al menos 30% p de aceite hidrófobo, en la que el polisacárido es almidón de amaranto.

65 Normalmente, las emulsiones según la invención comprenden:

- a) 5-15% p de agua,
- b) 50-60% p de polisacárido de almidón de amaranto,

5 c) 30-40% p de aceite hidrófobo.

Preferentemente, el aceite hidrófobo se selecciona entre el grupo que comprende hidrocarburos, aceites de siliconas, lípidos y sus mezclas. Más preferentemente, el aceite hidrófobo comprende un mono- o di-éster de un poliol. Lo más preferentemente, el aceite hidrófobo comprende un glicérido, un éster de un dimeticona-copoliol o una mezcla de los mismos. Preferentemente, el aceite hidrófobo comprende un ingrediente de perfume.

Los componentes aceitosos son de interés particular cuando la emulsión seca es incorporada en un producto de lavado, limpieza o lavandería, ya que muchos de los componentes aceitosos anteriormente expuestos tienen propiedades funcionales importantes en estas clases de productos.

Es ventajoso que las composiciones según la invención comprendan un aglutinante soluble. Preferentemente, el aglutinante se selecciona entre el grupo que comprende un péptido, un azúcar y sus mezclas.

Una realización preferida de la invención proporciona una emulsión seca, que comprende:

- a) 5-15% p de agua,
- b) 50-60% p de almidón de amaranto que tiene un tamaño de partículas de menos de 2 micrómetros, y
- c) 30-40% p de un glicérido y/o un éster de un polímero de silicona.

Las composiciones preferidas son las que, a un contenido de agua de 9% p, no tienen una temperatura de transición vítrea entre 100-150°C, más preferentemente 100-180°C.

La invención proporciona también un método para la fabricación de una emulsión seca, que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una dispersión del polisacárido insoluble en agua,
- b) formar una emulsión de dicha dispersión y el aceite hidrófobo,
- c) secar dicha emulsión hasta un nivel de agua de menos de 20% de agua.

Preferentemente, la etapa b) comprende el uso de un mezclador rotatorio. Un impulsor de tipo turbina que tenga un rotor de 2-4 cm que funcione entre 1.200 y 1.600 rpm, es adecuado para una fabricación a pequeña escala.

Preferentemente, la emulsión formada en la etapa (b) comprende 0,5-2% p de "sólidos" insolubles (es decir, aceite y polisacárido). La relación en peso preferida de aceite a polisacárido en esta emulsión parental es tal que un 40-50% p de los sólidos totales son aceite y un 50-60% p son polisacárido.

Preferentemente, la etapa (c) comprende secar por aspersion. Las temperaturas de entrada típicas para el cabezal de pulverización de 120 a 250°C.

La etapa de secado reduce preferentemente el contenido de agua de la emulsión de alimentación desde más de 95% hasta menos de 20%, preferentemente menos de 15% p y, lo más preferentemente, 12% p o menos.

En un aspecto adicional, la invención proporciona una emulsión que puede ser obtenida mediante la dispersión de la emulsión seca descrita en la presente memoria descriptiva en agua.

## 55 Descripción detallada de la invención

Se describen más en detalle a continuación diversas características preferidas y/u opcionales de aspectos del producto y el método de la presente invención. Como se usa en cualquier lugar en la memoria descriptiva, todos los porcentajes son porcentajes en peso salvo que el contexto indique otra cosa.

Las composiciones normalmente acabadas, así como la emulsión seca, comprenderán adicionalmente uno o más de un tensioactivo, mejorador de la detergencia, suavizante de telas y/o acondicionador y otros componentes opcionales que se encuentran en las composiciones de lavandería.

Tensioactivos

El tensioactivo puede ser escogido entre compuestos activos como detergentes jabonosos y no jabonosos, aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y de iones híbridos, y sus mezclas.

- 5 Muchos tensioactivos adecuados están disponibles y se describen en detalle en la bibliografía, por ejemplo en "Surface-Active Agents and Detergents", volúmenes I y II, de Schwartz, Perry y Berch (publicado por Interscience).

Los tensioactivos preferidos que pueden ser usados son compuestos aniónicos y no iónicos jabonosos y no jabonosos sintéticos.

- 10 Los tensioactivos aniónicos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos incluyen alquilbenceno-sulfonatos, particularmente alquilbenceno-sulfonatos lineales que tienen una longitud de la cadena alquílica de C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>; alquilsulfatos primarios y secundarios, particularmente alquilsulfatos primarios de C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>; alquiléter-sulfatos; olefeno-sulfonatos, alquil-xileno-sulfonatos; dialquil-sulfosuccinatos y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos.
- 15 Generalmente son preferidas las sales de sodio.

- Los tensioactivos no iónicos que pueden ser usados incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> etoxilados con una media de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios de C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos y no etoxilados adecuados incluyen alquil-políglucósidos, glicerol-monoéteres y polihidroxiamidas (glucamida).
- 20

- Los tensioactivos catiónicos que pueden ser usados incluyen las sales de amonio cuaternario de fórmula general R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> en la que los grupos R son independientemente cadenas de hidrocarbilo de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> de longitud, normalmente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilado y X es un catión solubilizante (por ejemplo compuestos en los que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferentemente un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, R<sub>2</sub> es un grupo metilo y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos metilo o hidroxietilo) y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina y sales de piridinio).
- 25

- 30 La cantidad total de tensioactivo detergente en la composición es adecuadamente de 0,1 a 60% p, por ejemplo, 0,5-55% p, como 5-50% p.

- Preferentemente, la cantidad de tensioactivo aniónico (cuando está presente está en el intervalo de 1 a 50% en peso de la composición total. Más preferentemente, la cantidad de tensioactivo catiónico está en el intervalo de 3 a 35% en peso, por ejemplo, 5 a 30% en peso.
- 35

Preferentemente, la cantidad de tensioactivo no iónico, cuando está presente está en el intervalo de 2 a 25% en peso, más preferentemente de 5 a 20% en peso.

- 40 Pueden ser usados también tensioactivos anfóteros, por ejemplo, óxidos de aminas o betaínas.

Mejoradores de la detergencia

- 45 Las composiciones pueden contener adecuadamente de 10 a 70%, preferentemente de 15 a 70% en peso de un mejorador de la detergencia. Preferentemente, la cantidad de mejorador de la detergencia está en el intervalo de 15 a 50% en peso.

La composición detergente puede contener como mejorador de la detergencia un aluminosilicato cristalino, preferentemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferentemente un aluminosilicato de sodio.

- 50 El aluminosilicato puede ser incorporado generalmente en cantidades de 10 a 70% en peso (base anhidra), preferentemente de 25 a 50%. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



- 55 en la que M es un catión monovalente, preferentemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> en la fórmula anterior. Pueden ser preparados fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminatos de sodio, como está ampliamente descrito en la bibliografía.
- 60

Alternativa o adicionalmente a los mejoradores de la detergencia de aluminosilicatos, pueden ser usados mejoradores de la detergencia de fosfatos.

Compuestos suavizantes y/o acondicionadores textiles

Si la composición de la presente invención está en la forma de una composición acondicionadora textil, el tensioactivo será un compuesto suavizante y/o acondicionador textil (denominado en lo sucesivo "compuesto suavizante textil") que puede ser un compuesto catiónico o no iónico.

5 Los compuestos suavizantes y/o acondicionadores pueden ser compuestos de amonio cuaternario insolubles en agua. Los compuestos pueden estar presentes en cantidades hasta 8% en peso (basado en la cantidad total de la composición) en cuyo caso las composiciones se consideran diluidas o a niveles de 8% a aproximadamente 50% en peso, en cuyo caso las composiciones se consideran concentradas.

10 Las composiciones adecuadas para un suministro durante el ciclo de aclarado pueden ser suministradas también a la materia textil en el tambor del secador si son usadas en una forma adecuada. Por tanto, otra forma del producto es una composición (por ejemplo, una pasta) adecuada para ser adecuada como revestimiento y suministrada a partir de un sustrato, por ejemplo, una lámina flexible o esponja o un dispositivo de suministro adecuado durante un ciclo en el secador de tambor.

20 Los compuestos suavizantes textiles catiónicos adecuados son materiales de amonio cuaternario sustancialmente insolubles en agua que comprenden una única cadena larga de alquilo o alquenilo que tiene una longitud media de la cadena mayor o igual a  $C_{20}$ . Más preferenteente, los compuestos suavizantes comprenden un grupo de cabeza polar y dos cadenas de alquilo o alquenilo que tienen una longitud media de la cadena mayor o igual a  $C_{14}$ . Preferentemente, los compuestos suavizantes de telas tienen dos cadenas de alquilo o alquenilo de cadena larga, que tienen, cada una, una longitud media de la cadena mayo o igual a  $C_{16}$ .

25 Los más preferentemente, al menos un 50% de los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga tienen una longitud de la cadena de  $C_{18}$  o más. Es preferido que los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga del compuesto suavizante textil sean predominantemente lineales.

30 Los compuestos de amonio cuaternario que tienen dos grupos alifáticos de cadena larga, por ejemplo cloruro de diestearildimetil-amonio y cloruro de di(sebo hidrogenado-alquil)-dimetil-amonio, son ampliamente usados en composiciones acondicionadoras del aclarado disponibles en el comercio. Otros ejemplos de estos compuestos catiónicos se pueden encontrar en la publicación "Surface-Active Agents and Detergents", volúmenes I y II, de Schwartz, Perry y Berch. Puede ser usado cualquiera de los tipos convencionales de estos compuestos en las composiciones de la presente invención.

35 Los compuestos suavizantes textiles son preferentemente compuestos que proporcionan una excelente suavidad y se caracterizan por una temperatura de transición  $L\beta$  a  $L\alpha$  de fusión de las cadenas de más de 25°C, preferentemente más de 35°C, lo más preferentemente más de 45°C. Esta transición de  $L\beta$  a  $L\alpha$  puede ser medida mediante DSC como se define en la publicación "Handbook of Lipid Bilayers", D. Marsh, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990 (páginas 137 y 337).

40 Los compuestos suavizantes textiles sustancialmente insolubles en agua se definen como compuestos suavizantes textiles que tienen una solubilidad de menos de  $1 \times 10^{-3}$  % p en agua desmineralizada a 20°C. Preferentemente, los compuestos suavizantes textiles tienen una solubilidad de menos de  $1 \times 10^{-4}$  % p, más preferentemente menos de  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-6}$  % p.

45 Son especialmente preferidos los compuestos suavizantes textiles catiónicos que son materiales de amonio cuaternario insolubles en agua que tienen grupos alquilo o alquenilo de  $C_{12-22}$  conectados a la molécula a través de al menos un enlace éster, preferentemente dos enlaces éster. El cloruro de di(sebo-oxiloxietil)-dimetil-amonio y/o su análogo de sebo hidrogenado son especialmente preferidos entre los compuestos de este tipo. Otros materiales preferidos incluyen cloruro de 1,2-bis (seboiloxi hidrogenado)-3-trimetilamonio. Sus métodos de preparación se describen, por ejemplo, en el documento US 4.137.180 (Lever Brothers Co). Preferentemente, estos materiales comprenden pequeñas cantidades del correspondiente monoéster, como se describe en el documento US 4.137.180, por ejemplo propano-cloruro de 1-(seboiloxi hidrogenado)-2-hidroxi-3-trimetilamonio.

50 Otros agentes suavizantes catiónicos útiles son sales de alquil-piridinio y especies de imidazolina sustituida. También son útiles las aminas primarias, secundarias y terciarias, y los productos de condensación de ácidos grasos con alquil-poliaminas.

60 Las composiciones pueden contener de forma alternativa o adicional suavizantes textiles catiónicos solubles en agua, como se describe en el documento GB 2.039.556B (Unilever).

Las composiciones pueden comprender un compuesto suavizante textil catiónico y un aceite como se describe, por ejemplo en el documento EP-A-0829531.

65 Los suavizantes no iónicos incluye ésteres de azúcares formadores de fase  $L\beta$  (como se describe por M. Hato y

otros, Langmuir 12, 1659, 1666, (1996)) y materiales relacionados como monoestearato de glicerol o ésteres de sorbitán. A menudo estos materiales son usados conjuntamente con materiales catiónicos para ayudar al depósito (véase, por ejemplo, el documento GB 2.202.244). Las siliconas se usan de una forma similar como co-suavizante con un suavizante catiónico en tratamiento de aclarado (véase, por ejemplo, el documento GB 1.549.180).

5 Las composiciones pueden contener también adecuadamente un agente estabilizante no iónico. Los agentes estabilizantes no iónicos adecuados son alcoholes de C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> lineales alcoxilados con 10 a 20 moles de óxido de alquileo, alcoholes de C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> o sus mezclas.

10 Ventajosamente, el agente estabilizante no iónico es un alcohol lineal de C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> alcoxilado con 10 a 20 moles de óxido de alquileo. Preferentemente el nivel de estabilizador no iónico está en el intervalo de 0,1 a 10% en peso, más preferentemente de 0,5 a 5% en peso, lo más preferentemente de 1 a 4% en peso. La relación en moles del compuesto de amonio cuaternario y/o otro agente suavizante catiónico respecto al agente estabilizante no iónico está adecuadamente en el intervalo de 40:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente en el intervalo de 18:1 a aproximadamente 3:1.

15 La composición puede contener también ácidos grasos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos de alquilo o alqueno de C<sub>8</sub> a C<sub>24</sub> o sus polímeros. Preferentemente se usan ácidos grasos saturados, en particular ácidos grasos de C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> de cebo hidrogenado. Preferentemente, el ácido graso está sin saponificar, más preferentemente el ácido graso es libre, por ejemplo ácido oleico, ácido láurico o ácido graso de sebo. El nivel de material de ácido graso es preferentemente de más de 0,1% en peso, más preferentemente de más de 0,2% en peso. Las composiciones concentradas pueden comprender de 0,5 a 20% en peso de ácido graso, más preferentemente 1% a 10% en peso. La relación en peso de material de amonio cuaternario u otro agente suavizante catiónico respecto a material de ácido graso es preferentemente de 10:1 a 1:10.

25 Otros componentes

La composición según la invención pueden comprender polímeros supresores de la suciedad como copolímeros de bloques de poli(óxido y tereftalato de etileno).

30 Otros ingredientes opcionales incluyen emulsionantes, electrolitos (por ejemplo, cloruro de sodio o cloruro de calcio), preferentemente en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, agentes tamponantes del pH y perfumes (preferentemente de 0,1 a 5% en peso).

35 Otros ingredientes opcionales incluyen disolventes no acuosos, agentes de contraste, colorantes, hidrotropos, agentes antiespumantes, enzimas, agentes abrillantadores ópticos y agentes de opacidad.

40 Los blanqueadores adecuados incluyen blanqueadores de peróxido. Los agentes blanqueantes de peróxido inorgánicos, como los perboratos y percarbonatos, son combinados preferentemente con activadores de blanqueo. Cuando están presentes agentes blanqueantes de peróxido inorgánicos, son típicos y preferidos los activadores de nonanoiloxibenceno-sulfonato (NOBS) y tetraacetil-etileno-diamina (TAED).

Las enzimas adecuadas incluyen proteasas, amilasas, lipasas, celulasas, peroxidases y sus mezclas.

45 Además, las composiciones pueden comprender uno o más agentes anti-encogimiento, agentes anti-arrugas, agentes anti-manchas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, absorbedores UV (protectores solares), secuestrantes de metales pesados, depuradores de cloro, fijadores de colorantes, agentes anti-corrosión agentes para conferir caída, agentes antiestáticos y adyuvantes de planchado. Las listas de componentes opcionales no está previsto que sean exhaustivas.

50 Los lubricantes y otros agentes para "suprimir arrugas" son un componente opcional particularmente preferido de las composiciones según la invención.

55 Con el fin de que la invención se comprenda de forma adicional y mejor, se describirá seguidamente con referencia a varios ejemplos no limitativos.

## Ejemplos

### Ejemplo 1: Preparación de almidón de amaranto hidrolizado

60 El tratamiento hidrolítico del almidón de amaranto se llevó a cabo para mejorar la dispersabilidad y aumentar las propiedades coloidales del almidón de amaranto nativo.

65 En un recipiente Nalgene® se mezclaron 30 g de almidón de amaranto orgánico de calidad alimenticia (Nu-World Arnarant Inc., Earlville, IA, EE.UU.) con 500 ml de ácido clorhídrico diluido 2,2 N. La mezcla completa se agitó vigorosamente para dispersar el almidón y posteriormente se ajustó en un baño de temperatura controlada a 36°C

durante cinco horas. La mezcla de ácido-almidón se volvió a dispersar de vez en cuando agitando suavemente el recipiente de forma manual para favorecer un ataque ácido adicional sobre los materiales solubles en el almidón.

5 Para detener el tratamiento hidrolítico, se añadió un volumen igual de agua destilada (es decir, 500 ml) al recipiente de la reacción después de un período de 5 horas. La neutralización del almidón se llevó a cabo mediante etapas sucesivas de redispersión en agua destilada seguidas de centrifugación a 4.500 rpm hasta que el pH de la materia sobrenadante estuvo por encima de 5. Finalmente, el producto neutralizado se secó en un liofilizador durante un período de 3-5 días. El contenido de humedad del almidón hidrolizado seco preparado de esta forma era de 9,0%.

#### 10 Ejemplo 2: Preparación de una emulsión

Se mezclaron a fondo 28 g de monoisoestearato de glicerol (Prisorine® 2040, Uniquema, Wirral, Reino Unido) con 12 g de combinación de polidimetilsiloxano-PEG-isoestearato (Silwax® DMC-IS, Siltech, Ontario, Canadá). Esta mezcla es completamente transparente; tiene una viscosidad de 300 mPa.s a temperatura ambiente; tiene una  
15 tensión interfacial con agua de 0,3 nM/m también a temperatura ambiente y bajo el microscopio muestra una fase única.

Se dispersan 4 g de almidón de amaranto tratado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 en 1.000 ml de agua destilada a través de un mezclador eléctrico (Silverson SL2, Silverson Machines, Chesham, Reino Unido). Se  
20 vierten 30 ml de dispersión que contiene 0,004 g/l de almidón en un vial de vidrio de 50 ml. Se añaden gota a gota a 30 ml de la dispersión de amaranto. Durante la adición gota a gota, el contenido completo se agita a aproximadamente 500 rpm por medio de un agitador electrónico universal (Heidolph RZR 2051, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Alemania).

25 Una vez que se añade el sistema de aceite total, la velocidad del mezclador se aumenta hasta aproximadamente 1.500 rpm y se mantiene a este nivel durante 10 minutos. Este mismo procedimiento se repitió siete veces para obtener 7 emulsiones diferentes que contienen partículas con 0,5 ml de cada aceite. Seguidamente se añadieron la totalidad de los siete recipientes a la dispersión de amaranto original (790 ml) para formar una emulsión parental que consistía en 1.000 ml de agua, 4 g de almidón de amaranto y 3,5 ml de poliol en silicona (aceite).

30 Un análisis por microscopía de la emulsión parental mostró partículas coloidales individuales de amaranto libremente en suspensión y que no interactuaban con las gotitas de aceite emulsionado. Las gotitas de aceite eran polidispersadas en tamaño y tenían diámetros que variaban en el intervalo entre 5-10 micrómetros. No hubo evidencia de interacciones entre las gotitas, como coalescencia, a partir del análisis microscópico durante hasta dos  
35 semanas después de que se prepararon las emulsiones.

#### Ejemplo 3: Liofilización de la emulsión

40 La liofilización del modelo de emulsión de partículas de poliol en silicona/almidón se llevó a cabo en un liofilizador a escala de laboratorio (Lab-plant SD-04, LabPlant Laboratory Equipment, Huddersfield, Reino Unido). Los procedimientos de funcionamiento estándar para esta instalación son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se pueden encontrar detalles adicionales en el manual de funcionamiento de la instalación.

45 Una emulsión parental con las mismas características que la descrita en el ejemplo 2 se mezcló con 50 ml de solución de amilopectina soluble (concentración = 4 g/l). Se hizo funcionar un agitador magnético en todos los momentos para evitar gradientes de concentración en la mezcla de emulsión parental/amilopectina. Seguidamente la mezcla completa se alimentó a la boquilla superior por medio de una bomba rotatoria.

50 La temperatura de entrada a la cámara de pulverización superior se ajustó seguidamente en todos los experimentos a  $250 \pm 1^\circ\text{C}$ . Mediante el control del caudal del líquido de entrada fue posible mantener una temperatura de entrada óptima al ciclón en el intervalo de  $110 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Una vez que la instalación alcanzó un funcionamiento de estado estacionario, comenzó a formarse un material en polvo de color blanco apagado y se extrajo del ciclón en una botella de recogida de muestras.

55

#### Ejemplo 4: Relación de matriz/encapsulado

Se realizaron varios ensayos según procedimientos descritos en los ejemplos 2 y 3. Se usaron diferentes relaciones de almidón insoluble a aceite. Una descripción de las variables, tipos de productos obtenidos y sus características de re-dispersabilidad se recogen en la tabla 1.

60

Tabla 1 - Descripción de las variables de liofilización y características de los productos

Muestra	Sólidos (% p)	Aceite (% p)	Almidón (% p)	Calidad del producto	Re-disp.	Aceite encaps. (%)
1	0,36	48,80	51,20	++	++	N/A
2	0,53	65,60	34,40	--	--	N/A
3	0,44	58,90	41,10	-	-	N/A
4	0,40	54,40	45,60	-	-	N/A
5	0,30	43,30	56,70	+	+	N/A
6	1,30	45,50	54,50	+++	+++	32,50
7	1,30	45,50	54,50	+++	+++	32,80
8	1,30	45,50	54,50	+++	+++	37,10
En blanco (ejemplo 1)	N/A	N/A	N/A	+++	+++	0,90

5 En la tabla "sólido" es el % p/p de sólidos totales (aceites + almidón) en la emulsión antes de secar. "Aceite" es el % p/p de aceite en la fracción de sólidos de la emulsión parental (es decir, aceite como % en peso de aceite más almidón). "Almidón" es el % p/p de almidón en la fracción de sólidos de la emulsión antes de secar. El % p de "aceite" y "almidón" asciende a 100%. El aceite encapsulado es medido por triplicado mediante la técnica de extracción acelerada en disolventes (ASE) usando 0,5 g de muestra secada por aspersión.

10 Para la calidad del polvo se usan las siguientes indicaciones:

- + Polvo fluido todavía con agregados grandes
- ++ Polvo fluido, agregados más pequeños
- +++ Polvo fluido, propiedades óptimas
- Polvo pegajoso complicado de liofilizar
- Polvo muy pegajoso, liofilización inestable

#### Ejemplo 5. Caracterización del producto

15 Se valoraron la densidad verdadera y el comportamiento termogravimétrico del polvo de la emulsión en seco que contenía el sistema encapsulado de polioli en silicona.

20 La densidad verdadera del polvo se midió mediante picnometría en helio. La instalación usada fue un dispositivo Quantachrome Ultrapycnometer (Quantachrome Instruments, Boyton Beach, Florida, EE.UU.); que está diseñado para medir el volumen y la densidad verdadera de sólidos usando el principio de Arquímedes de desplazamiento de fluidos, combinado con la ley de Boyle para determinar el volumen.

25 La tabla 2 resume los resultados de la densidad verdadera. Como se deduce de los datos en la tabla, hay una fuerte relación entre el nivel de aceite encapsulado y la densidad verdadera del material compuesto de matriz/aceite.

Tabla 2 – Medición de la densidad verdadera de emulsiones secas

Nivel de aceite encapsulado (%)	Densidad verdadera (g/cm <sup>3</sup> )
0	1.542 ± 0.0016
32,8	1.8053 ± 0.2201
37,1	2.115 ± 0.1236

30 Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en un analizador termogravimétrico Perkin Elmer TGA7 (Perkin Elmer, Wellesley, Massachusetts, EE.UU.) bajo las siguientes condiciones experimentales: peso de la muestra, 10 mg; intervalo de temperatura, 20-400°C; velocidad de calentamiento, 5°C/min; atmósfera de flujo de nitrógeno.

Un termograma típico para una muestra que contiene 37,1% en peso de aceite encapsulado muestra la presencia de dos acontecimientos distintos de pérdida de peso. La primera transición, que es debida a la liberación de agua

físicamente adsorbida (es decir humedad) y que se extiende hasta aproximadamente 80°C. La pérdida de peso total en esta primera transición es normalmente de aproximadamente 9%, un valor comparable con los niveles de humedad encontrados en el almidón hidrolizado del ejemplo 1.

- 5 La segunda transición se produce normalmente a una temperatura de 180-200°C y corresponde a la descomposición térmica tanto del aceite encapsulado como de la matriz. Está claro que la segunda transición no es un acontecimiento único, como en el caso de la primera transición y, por lo tanto, es imposible distinguir el comienzo de la degradación para cada componente individual a partir de los datos en el termograma. Sin embargo, es destacable que el material compuesto de matriz/aceite permanece estable (es decir, sin pérdida de peso) cuando la temperatura se eleva hasta aproximadamente 200°C.
- 10

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una emulsión seca que comprende menos de 20% p de agua, al menos 50% p de un polisacárido insoluble en agua en forma de partículas que tiene un tamaño medio de partículas de menos de 3 micrómetros y al menos 30% p de aceite hidrófobo, en la que el polisacárido es almidón de amaranto.
- 10 2. Una emulsión seca según la reivindicación 1, que comprende:  
 a) 5-15% p de agua,  
 b) 50-60% p de polisacárido de almidón de amaranto,  
 c) 30-40% p de aceite hidrófobo.
- 15 3. Una emulsión seca según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el aceite hidrófobo se selecciona entre el grupo que comprende hidrocarburos, aceites de siliconas, lípidos y sus mezclas.
- 20 4. Una emulsión seca según la reivindicación 3, en la que el aceite hidrófobo comprende un mono- o di-éster de un poliol.
5. Una emulsión seca según la reivindicación 3, en la que el aceite hidrófobo comprende un glicérido, un éster de un dimeticona-copolíol o una mezcla de los mismos.
- 25 6. Una emulsión seca según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un aglutinante soluble.
7. Una emulsión seca según la reivindicación 6, en la que el aglutinante se selecciona entre el grupo que comprende un péptido, un azúcar y sus mezclas.
- 30 8. Una emulsión seca según la reivindicación 2, que comprende:  
 a) 5-15% p de agua,  
 b) 50-60% de polisacárido de almidón de amaranto que tiene un tamaño de partículas de menos de 2 micrómetros, y  
 35 c) 30-40% p de un glicérido y/o un éster de un polímero de silicona.
9. Una emulsión seca según la reivindicación 2, en la que el aceite hidrófobo comprende un ingrediente de perfume.
- 40 10. Una emulsión seca según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que, a un contenido de agua de 9% p, no tiene ninguna temperatura de transición vítrea entre 100 y 200°C.
- 45 11. Un método para fabricar una emulsión seca según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende las etapas de:  
 a) proporcionar una dispersión del polisacárido insoluble en agua,  
 b) formar una emulsión de dicha dispersión y el aceite hidrófobo,  
 50 c) secar dicha emulsión hasta un nivel de agua de menos de 20% de agua.
12. Un método según la reivindicación 11, en la que la etapa (c) comprende un secado por aspersion.
- 55 13. Un método según la reivindicación 11, en la que la etapa (b) comprende el uso de un mezclador rotatorio.
14. Una emulsión obtenible mediante dispersión de la emulsión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en agua.