

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 749**

51 Int. Cl.:  
**A23L 1/035** (2006.01)  
**A23L 1/0524** (2006.01)  
**A23L 1/0532** (2006.01)  
**A23L 1/0562** (2006.01)  
**A61K 9/10** (2006.01)  
**A61K 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804605 .7**  
96 Fecha de presentación: **23.09.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2194798**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **Composición de emulsión estabilizada con partículas**

30 Prioridad:  
**28.09.2007 EP 07117503**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.10.2012**

73 Titular/es:  
**UNILEVER N.V. (100.0%)**  
**Weena 455**  
**3013 AL Rotterdam , NL**

72 Inventor/es:  
**HEDGES, NICHOLAS DAVID**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 389 749 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

Composición de emulsión estabilizada con partículas

5 La presente invención se refiere a una composición en emulsión que comprende partículas gelificadas derivadas de polímeros naturales de calidad alimentaria, composición en emulsión que se selecciona del grupo que consiste en productos alimentarios, productos de limpieza, productos de higiene personal y productos farmacéuticos.

Los emulsionantes tienen un uso limitado debido las reacciones alérgicas que provocan en algunas personas. Así pues, existe una constante necesidad por emulsionantes alternativos. El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una composición en emulsión estable que se pueda usar en una amplia selección de aplicaciones.

10 La expresión "de calidad alimentaria" significa compuestos que son seguros para su uso en alimentación según lo definido por organismos gubernamentales tales como la FDA de EE.UU. o la OMS. En Europa, la calidad alimentaria se puede definir como un ingrediente que tenga un número precedido de la letra E. Por ejemplo, agar es E406, la goma gellan es E418 y las pectinas son E440.

**Resumen de la invención**

15 Por lo tanto, la invención proporciona una composición en emulsión que comprende como emulsionante partículas gelificadas al 0,5-25,0 % en peso de la composición, en la que las partículas gelificadas tienen una dimensión mayor de 3-1000 nm, preferentemente, 5-500 nm y, lo más preferentemente, de 10-200 nm, en la que las partículas gelificadas comprenden al menos un polisacárido gelificable seleccionado entre agar, agarosa y goma gellan.

20 La expresión "dimensión mayor" pretende significar la dimensión lineal más larga que se puede medir en la partícula. La dimensión mayor de las partículas gelificables se puede determinar mediante cualquier procedimiento comúnmente conocido tal como microscopía electrónica o procedimientos de difusión de la luz. Lo común es que la proporción entre la dimensión mayor de las gotas que forman la fase dispersada de la composición en emulsión y la dimensión mayor de las partículas gelificadas esté en el intervalo de 10:1-10.000:1, preferentemente, 10:1-1.000:1. Se ha observado que la estabilidad de la emulsión superior proporcionada por las partículas gelificables de la invención permite la estabilización de las gotas de mayor tamaño hasta una dimensión mayor de aproximadamente 25 100 micrómetros.

Las partículas gelificadas tienen, cuando están en uso, un contenido de agua del 30-99,95 %, comúnmente, del 90-95 % en peso en base al peso total de las partículas gelificadas. Así pues, las partículas gelificadas son más suaves y menos abrasivas y, por tanto, las composiciones en emulsión de la invención se pueden usar en aplicaciones en las que no se prefieran partículas abrasivas de mayor dureza.

30 Se ha señalado que los polisacáridos, la mayoría de los cuales son polímeros naturales de calidad alimentaria, se usan normalmente para formar extensas redes de gel abiertas para su uso, por ejemplo, como espesantes y agentes gelificantes, en lugar de partículas gelificadas. Por lo tanto, los polisacáridos deben someterse a un procesamiento para formar las partículas gelificadas como se explica detalladamente más adelante en la presente memoria.

35 Preferentemente, la composición en emulsión comprende como emulsionante partículas gelificadas al 0,5-10,0 % y, más preferentemente, al 0,5-5,0 % en peso de la composición.

Las partículas gelificadas pueden tener una relación entre dimensiones en el intervalo de 1:1 a 10:1. Preferentemente, las partículas gelificadas están en forma de esferas, discos o varillas.

40 El polisacárido gelificable se selecciona del grupo que consiste en agar, agarosa y goma gellan. Los polisacáridos gelificables preferidos son polímeros neutros o de carga débil, tales como agar o agarosa, aunque se pueden usar polímeros cargados en función del pH y de la fuerza iónica.

Preferentemente, la composición en emulsión no comprende otro emulsionante.

45 Las partículas gelificadas se pueden formar mediante cualquier procedimiento que proporcione partículas del tamaño correcto y propiedades superficiales correctas. El procedimiento comenzará comúnmente con la formación de una solución de polímero seguida por una o más etapas del procedimiento que incluyen el tratamiento químico o el tratamiento enzimático del polímero, y el enfriamiento, la mezcla, el secado, la congelación y la concentración. En un procedimiento, se prepara una solución caliente de polímero y se hidrolizan las cadenas poliméricas de modo que al enfriar, se forma una suspensión de partículas en lugar de un gel. La hidrólisis se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento adecuado tal como hidrólisis ácida o enzimática.

50 La composición en emulsión se puede seleccionar del grupo que consiste en productos alimentarios, productos de limpieza, productos de higiene personal y productos farmacéuticos. La emulsión está en forma de emulsión de aceite en agua, emulsión de agua en aceite o múltiples emulsiones tales como emulsiones de aceite en agua o emulsiones de agua en aceite. Una forma preferida es una emulsión de aceite en agua o una emulsión múltiple. Se ha observado que las emulsiones estabilizadas con partículas son muy estables. En particular, las partículas no parecen migrar de la interfase de aceite-agua y, por tanto, son particularmente útiles cuando se emplean para

estabilizar múltiples emulsiones en las que haya una pluralidad de interfases de aceite-agua.

**Resumen de las figuras**

A continuación, se ilustra la invención con referencia a las siguientes figuras:

- 5      Figura 1      distribución del tamaño de las partículas gelificadas de agar del Ejemplo 1 obtenida mediante la dispersión de luz;
- Figura 2      imagen de MFA de las partículas gelificadas de agar del Ejemplo 1 no sometidas a tratamiento de ultrasonido;
- 10     Figura 3      distribución del tamaño de las gotas de aceite de la composición en emulsión de dodecano en agua estabilizada mediante partículas gelificadas de agar según el Ejemplo 2 obtenida mediante dispersión de luz tras el almacenamiento a 4 grados centígrados durante 8 (Figura 3a) y 75 días (Figura 3b), respectivamente;
- Figura 4      imagen de crio-MBE de una gota de aceite de dodecano de la emulsión del Ejemplo 2 de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de diámetro rodeada por una capa de 20 nm de partículas gelificadas de agar;
- 15     Figura 5      distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida mediante dispersión de luz con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 tras el almacenamiento a 4 grados centígrados durante 1 (Figura 5a) y 69 días (Figura 5b), respectivamente;
- Figura 6      distribución del tamaño de las partículas gelificadas de agarosa del Ejemplo 4 en ausencia de tratamiento de ultrasonidos obtenida mediante dispersión de luz;
- 20     Figura 7      distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión de dodecano en agua estabilizada mediante partículas gelificadas de agarosa del Ejemplo 4 obtenida mediante dispersión de luz tras el almacenamiento a 4 grados centígrados durante 3 (Figura 7a) y 25 días (Figura 7b), respectivamente;
- Figura 8      distribución del tamaño de las partículas gelificadas de agarosa marcadas fluorescentemente del Ejemplo 5 en ausencia de tratamiento de ultrasonidos obtenida mediante dispersión de luz;
- 25     Figura 9      distribución del tamaño de las gotas de aceite de una emulsión de dodecano en agua estabilizada mediante partículas gelificadas de agar marcadas fluorescentemente del Ejemplo 5 obtenida mediante dispersión de luz;
- Figura 10     imágenes de fluorescencia confocal de las partículas gelificadas de agar marcadas fluorescentemente que cubren las gotas de aceite de dodecano (Figura 10a) y rodean una sección a través de las gotas de dodecano (Figura 10b) de la emulsión del Ejemplo 5 (anchura de la imagen de 160 micrómetros);
- 30     Figura 11     distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión de prueba del Ejemplo 6 obtenida mediante dispersión de luz tras el almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 (Figura 11a) y 170 días (Figura 11b) respectivamente que indica una buena estabilidad de la emulsión;
- Figura 12     imágenes de fluorescencia confocal de las emulsiones control (Figura 12a) y de prueba (Figura 12b) del Ejemplo 6 respectivamente (la barra es de 500 micrómetros);
- 35     Figura 13     imágenes de fluorescencia confocal de las emulsiones control (Figura 13a) y de prueba (Figura 13b) del Ejemplo 6 respectivamente aplicadas a piel porcina tras frotar vigorosamente (misma ampliación que para la Figura 12);
- Figura 14     imagen de crio-MBE de una gota de aceite de dodecano estabilizada mediante partículas gelificadas de goma gellan según el Ejemplo 7;
- 40     Figura 15     distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión de dodecano en agua estabilizada con la emulsión de partículas gelificadas de goma gellan del Ejemplo 7 obtenida mediante dispersión de luz tras el almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 (Figura 15a) y 42 días (Figura 15b), respectivamente.
- 45     Figura 16     imagen de crio-MBE obtenida mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 de una gota de aceite de dodecano estabilizada mediante partículas gelificadas de pectina del Ejemplo 8;
- Figura 17     distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión de dodecano en agua estabilizada con la emulsión de partículas gelificadas de pectina del Ejemplo 8 obtenida mediante dispersión de luz tras el almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 (Figura 17a) y 10 días (Figura 17b), respectivamente.
- 50

Figura 18 distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión de dodecano en agua estabilizada con la emulsión de partículas gelificadas de pectina del Ejemplo 9 obtenida mediante dispersión de luz tras el almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 (Figura 18a) y 17 días (Figura 18b), respectivamente.

## 5 **Descripción detallada de la invención**

### **Ejemplo 1: Preparación de las partículas gelificadas de agar**

Se calentó agua desionizada hasta más de 95 °C, se añadió agar en polvo al 1 % en peso (agar Luxara (código: 1253) de Arthur Branwell Ltd) y se calentó la mezcla hasta que todo el agar se hubo disuelto. Se enfrió la solución resultante hasta 70 °C, se ajustó el pH hasta 3,0 con ácido cítrico, y se mantuvo la solución a 70 °C durante 150 minutos bajo agitación. Luego se redujo el pH hasta 1,0 con HCl diluido y se mantuvo a 70 °C durante otros 15 minutos más. Finalmente, se enfrió la mezcla hasta una temperatura fría (alrededor de 5 °C)) y se almacenó hasta que se la necesitó.

Se dejó sedimentar el hidrolizado durante una noche y se decantó el sobrenadante. Se agitó la capa inferior para mezclar bien y se transfirió a tubos de centrifugación de 50 ml. Se separó el hidrolizado mediante centrifugación durante 10 minutos a 3.000 rpm en una centrifugadora de mesa Centaur 2 de MSE y se decantó el sobrenadante. Se volvió a suspender el sedimento del hidrolizado resultante en aproximadamente cinco veces su volumen de agua desionizada y se centrifugó una vez más, y se repitió el procedimiento dos veces más. Se almacenó el hidrolizado a temperatura fría en una solución 0,025M de ácido cítrico hasta su uso.

Se determinó el tamaño de las partículas usando el Mastersizer 2000 de Malvern dotado de una unidad de dispersión de muestras de poco volumen en agua desionizada a temperatura ambiente. Los índices de refracción del medio de dispersión y de las partículas dispersadas fueron de 1,33 y 1,335 respectivamente, y el modelo de análisis fue el modelo esférico de propósito general. Se sometió la muestra a ultrasonidos en un baño durante 1 minuto antes de medir, mostrándose los resultados en la Figura 1. El resultado indica que el tamaño de partícula pertenece al intervalo de 33-1.000 nm. Se obtuvo una imagen de microscopía de fuerza atómica (MFA) en un instrumento MFP-3D-IO (Asylum Research, California) colocando una gota de dispersión de partículas gelificadas de agar al 0,1 % (p/p) sobre un sustrato de mica y dejándolo adsorberse durante un período de 5 minutos. Luego se aclaró la muestra para eliminar el material en exceso no unido a la superficie y se secó. La Figura 2 muestra una imagen de MFA de las partículas gelificadas de agar no sometidas a un tratamiento de ultrasonidos que indica que los agregados son del orden de 1.000 nm de diámetro y tienen un espesor de aproximadamente 25 nm.

### **Figura 2: Preparación de una composición en emulsión de dodecano en agua estabilizada con partículas gelificadas de agar**

Se volvió a suspender 1 gramo de las partículas gelificadas de agar del Ejemplo 1 en 99 gramos de solución de ácido cítrico al 0,1 %, y se mezclaron 90 g de esta suspensión con 10 g de dodecano y se sometieron a emulsión usando un mezclador L4R de Silverson. El pH de la emulsión fue de 3,0. Las Figuras 3a y 3b muestran la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 (el índice de refracción de las gotas de dodecano se fijó en 1,421) tras un almacenamiento a 4 grados centígrados durante 8 y 75 días respectivamente, indicando una buena estabilidad de la emulsión. El tamaño de las gotas de aceite producido fue de aproximadamente 10-20 µm. Se tomó una imagen de microscopía de barrido electrónico criogénica (crio-MBE) en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL 63/OF mediante la congelación rápida de una mezcla usando un hielo viscoso de nitrógeno líquido seguida de la evaporación del agua. La Figura 4 muestra la imagen de crio-MBE de una gota de aceite de dodecano de aproximadamente 20 µm de diámetro rodeada de una capa de 20 nm de partículas gelificadas de agar;

### **Figura 3: Preparación de una emulsión de aceite de silicona en agua estabilizada con partículas gelificadas de agar**

Se preparó una emulsión de aceite de silicona en agua estabilizada con partículas gelificadas de agar del mismo modo que para el Ejemplo 2 a excepción de que se substituyó el dodecano con aceite de silicona DC200-50cs de Dow Corning. El pH de la emulsión fue de 3,0. Las Figuras 5a y 5b muestran la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 (el índice de refracción de las gotas del aceite de silicona se fijó en 1,403) tras un almacenamiento a 4 grados centígrados durante 1 y 69 días respectivamente, indicando una buena estabilidad de la emulsión.

### **Figura 4: Preparación de una emulsión de dodecano en agua estabilizada con partículas gelificadas de agarosa**

Las partículas gelificadas de agarosa se prepararon adaptando el procedimiento del Ejemplo 1 mediante la sustitución del agar con agarosa de baja EEO de tipo I Sigma. La Figura 6 muestra la distribución del tamaño de las partículas gelificadas de agarosa en ausencia de tratamiento de ultrasonidos medida mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El resultado indica que el tamaño de partícula pertenece al intervalo de 33-1.000 nm. Se

preparó una emulsión de dodecano en agua estabilizada con partículas gelificadas de agarosa del mismo modo que para el Ejemplo 2 a excepción de que se sustituyeron las partículas gelificadas de agar con partículas gelificadas de agarosa. El pH de la emulsión fue de 3,0. Las Figuras 7a y 7b muestran la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 tras un almacenamiento a 4 grados centígrados durante 3 y 25 días respectivamente, indicando una buena estabilidad de la emulsión.

**Figura 5: Preparación de una emulsión de dodecano en agua estabilizada con partículas gelificadas de agar marcadas fluorescentemente**

Se disolvió 1 g de agar (agar Luxara (código: 1253) de Arthur Brandwell Ltd) en 10 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) que contenía 2 gotas de piridina. Se añadieron 0,10 g de isotiocianato de fluoresceína al 90 % (ITCF) de Aldrich junto con 1 gota de 2-etil-hexanoato de estaño (II) (Sigma Aldrich, pureza del 95 %). Se colocó la solución en un baño de aceite caliente a 95 °C durante 2 horas bajo agitación. Luego se añadieron 50 cm<sup>3</sup> de etanol a la solución caliente y precipitó un producto de la solución. Se recogió el precipitado mediante filtración al vacío y se lavó con 50 cm<sup>3</sup> de etanol y se repitió el procedimiento de lavado hasta que el filtrado de etanol se volvió transparente. Este procedimiento eliminó el ITCF sin reaccionar en exceso. Después se secó el precipitado en un horno de vacío a 80 °C durante una noche y se disolvió en solución de ácido etilendiamino-tetraacético caliente (90 °C, 0,2 %) y se agitó a 90 °C durante 2 horas. Luego se transfirió la solución a un tubo de diálisis con un corte de peso molecular de 8.000 y se colocó en un baño de diálisis de agua desionizada. Se llevó a cabo la diálisis durante 2 días al menos con 5 cambios de agua. Se retiró la solución del tubo de diálisis y se liofilizó. La Figura 8 muestra la distribución del tamaño de las partículas gelificadas de agarosa en ausencia de tratamiento de ultrasonidos medida mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El resultado indica que el tamaño de partícula pertenece al intervalo de 33-1.000 nm.

Se preparó la emulsión de dodecano en agua estabilizada con partículas gelificadas de agar marcadas fluorescentemente mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. El pH de la emulsión resultó fue de 3,0. La Figura 9 muestra la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1. Las imágenes de fluorescencia confocal de la emulsión se obtuvieron en un microscopio láser de barrido confocal TCP SP de Leica a una longitud de onda de 488 nm. Las Figuras 10a y 10b muestran las partículas gelificadas de agar marcadas fluorescentemente que cubren las gotas de aceite de dodecano (Figura 10a) y que rodean una sección a través de las gotas de dodecano (Figura 10b).

**Figura 6: Preparación de la formulación de suero para la piel usando partículas gelificadas de agar**

Se prepararon los siguientes sueros para el cuidado de la piel. Las formulaciones fueron prácticamente idénticas salvo que la formulación control incluía Polisorbato 20 y la formulación de prueba incluía las partículas gelificadas de agar del Ejemplo 1 como emulsionantes.

Nombre comercial del material	Control (% p/p)	Prueba (% p/p)
Agua	51,55	49,45
Glicerina	17,00	17,00
Dicaprililéter	10,00	10,00
Polidimetilsiloxano	10,00	10,00
Triglicérido caprílico/de ácido caprílico	10,00	10,00
Carbopol 5984 en Synthalen M	0,25	0,25
Trietanolamina	0,20	0,20
Partículas de agar	0,00	3,00
Polisorbato 20	1,00	0,00
Cloruro sódico	0,00	0,10

La formulación de prueba se preparó dispersando el Carbopol 5894, partículas de agar y cloruro sódico en agua. Por separado, se mezclaron polidimetilsiloxano, triglicérido caprílico/de ácido caprílico y dicaprililéter, y luego se añadieron a la fase acuosa y se emulsionaron usando un mezclador de alta cizalladura Silverson L4R a máxima potencia durante 5 minutos. Tras la emulsión, se añadió inmediatamente trietanolamina para neutralizar el Carbopol

5894 y, por tanto, para espesar la emulsión antes de añadir el glicerol, y se mezcló la emulsión durante otros 30 segundos a velocidad elevada. La formulación de control se preparó como la formulación de prueba a excepción de la sustitución de las partículas de agar y el cloruro sódico con Polisorbato 20, y de que la mezcla se emulsionó a alta velocidad durante 1 minuto en lugar de 5 minutos para mantener aproximadamente iguales los tamaños de las gotas de aceite de las dos emulsiones. Las Figuras 11a y 11b muestran la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 (el índice de refracción de las gotas del aceite de silicona se fijó en 1,421) tras un almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 y 170 días respectivamente, indicando una buena estabilidad de la emulsión.

Las Figuras 12a y 12b muestran imágenes de fluorescencia confocal de la emulsiones de control y de prueba respectivamente obtenidas en un microscopio láser de barrido confocal TCP SP de Leica a una longitud de onda de 488 nm. Se mezcló cada emulsión con un marcador de fluorescencia (Sulfato azul del Nilo de Sigma) en una proporción de 9 partes en peso de emulsión y 1 parte en peso de sulfato azul del Nilo al 0,1 % (p/p) en agua destilada. Aunque el sulfato azul del Nilo es hidrosoluble, es más soluble en aceite y, preferentemente, se divide en la fase oleaginosa. Las Figuras 13a y 13b muestran imágenes de fluorescencia confocal de la emulsiones de control y de prueba respectivamente aplicadas a piel porcina tras frotar vigorosamente aplicando aproximadamente 100 microlitros de cada emulsión a aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de piel cutánea y frotando luego con una espátula. Es evidente que la estructura de la emulsión de control apenas cambia, mientras que la emulsión de prueba parece descomponerse, liberando y extendiendo los aceites sobre la superficie de la piel porcina, permitiendo así una mejor administración sobre la piel de los aceites y de cualquier activo soluble en aceite presente en la emulsión.

#### **Figura 7: Preparación de una emulsión de dodecano en agua estabilizada por partículas gelificadas de goma gellan**

Se agitó durante 2 horas goma gellan en polvo al 1 % (p/p) (goma gellan Kelcogel F de CP Kelco) en agua a 100 °C, y el pH descendió hasta 3,0 con ácido cítrico, durante lo que se hidrolizó la goma gellan, produciendo una solución viscosa (en lugar de un gel). Entonces se dejó enfriar la solución hasta la temperatura ambiente y se recogió mediante centrifugación cualquier materia particulada durante 10 minutos a 2.500 rpm en una centrifugadora Centaur 2 de MSE. Se volvió a suspender la materia particulada en aproximadamente cinco veces su volumen de agua desionizada y se centrifugó una vez más, repitiéndose el procedimiento dos veces más. Después se almacenó la materia particulada a temperatura fría (4 °C) en solución de ácido cítrico 0,025M hasta que fue necesaria.

Se preparó una emulsión de dodecano en agua al 10 % (p/p) con 5 % (p/p) de partículas gelificadas de goma gellan de una forma similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 2. La Figura 14 muestra la imagen de crio-MBE obtenida mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 de una gota de aceite de dodecano estabilizada mediante partículas gelificadas de goma gellan a un pH 3,0 en ácido cítrico al 0,1 %. Una capa o piel de partículas gelificadas de goma gellan parece rodear la gota de dodecano. Las Figuras 15a y 15b muestran la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 tras un almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 (Figura 15a) y 42 (Figura 15b) días respectivamente, indicando una buena estabilidad de la emulsión.

#### **Figura 8: Preparación de una emulsión de dodecano en agua estabilizada con partículas gelificadas de pectina preparadas mediante hidrólisis ácida (fuera del alcance de las reivindicaciones)**

Se añadió peptina al 2 % (p/p) (peptina Sigma, sal potasio esterificada de fruta cítrica, código P9311) a agua a 100 °C y se agitó durante 1 hora para disolverla completamente. Luego se enfrió la solución hasta 70 °C, se ajustó el pH hasta 3,0 mediante la adición de ácido cítrico y se agitó suavemente la solución resultante durante 2 horas. Después se ajustó el pH hasta 1,0 usando solución acuosa de HCl y se agitó la mezcla durante otros 15 minutos a 70 °C. Finalmente, se combinó la solución con un volumen igual de solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> al 1 % (p/p), dando una concentración final de agua de pectina al 1 % (p/p) y CaCl<sub>2</sub> al 0,5 % (p/p). Luego se enfrió la solución hasta una temperatura fría (4 °C) y se permitió la formación de partículas. Se lavaron dos veces las partículas con solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> al 0,5 % (p/p) usando el protocolo descrito en el Ejemplo 1 con la solución de lavado final que también contenía ácido cítrico, al 0,1 % (p/p) y sorbato de potasio al 0,1 % (p/p) como conservantes.

Se recogieron las partículas de la solución de almacenamiento mediante la centrifugación durante 10 minutos a 3.000 rpm en una centrifugadora Centaur 2 de MSE de 3 gramos de partículas resuspendidas en 97 gramos de solución acuosa de ácido cítrico al 0,1 % (p/p). Después se emulsionaron 5 g de dodecano con 95 g de la suspensión de las partículas al 3 % (p/p) y usando el mezclador L4R Silverson a una alta velocidad (posición de velocidad 5) durante 30 segundos. La Figura 16 muestra la imagen de crio-MBE obtenida mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 de una gota de aceite de dodecano estabilizada mediante partículas gelificadas de pectina. Una capa o piel de partículas gelificadas de pectina parece rodear la gota de dodecano. Las Figuras 17a y 17b muestran la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 tras un almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 (Figura 17a) y 10 (Figura 17b) días respectivamente, indicando una buena estabilidad de la emulsión.

**Figura 9: Preparación de una emulsión de dodecano en agua estabilizada por partículas gelificadas de pectina preparadas mediante hidrólisis alcalina (fuera del alcance de las reivindicaciones)**

5 Se añadió pectina al 2 % (p/p) (pectina Sigma, sal potasio esterificada de fruta cítrica, código P9311) a agua a 100 °C y se agitó durante 1 hora para disolverla completamente. Luego se enfrió la solución hasta 70 °C, se ajustó el pH hasta 12,0 mediante la adición de NaOH 1N y se agitó suavemente la solución resultante durante 15 minutos. Se combinó la solución con un volumen igual de solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> al 1 % (p/p), dando una concentración final en agua de pectina al 1 % (p/p) y CaCl<sub>2</sub> al 0,5 % (p/p). Luego se enfrió la solución hasta una temperatura fría (4 °C) y se permitió la formación de partículas. Se lavaron tres veces las partículas con solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> al 0,5 % (p/p) usando el protocolo descrito en el Ejemplo 1 con la solución de lavado final que también contenía ácido cítrico al 0,1 % (p/p) y sorbato de potasio al 0,1 % (p/p) como conservantes.

10

Se preparó una emulsión de dodecano en agua estabilizada con partículas gelificadas de pectina preparadas mediante hidrólisis alcalina de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 9. Las Figuras 18a y 18b muestran la distribución del tamaño de las gotas de aceite de la emulsión obtenida usando el Mastersizer 2000 de Malvern con el procedimiento explicado resumidamente en el Ejemplo 1 tras un almacenamiento a 4 grados centígrados durante 0 (Figura 18a) y 17 (Figura 18b) días respectivamente, indicando una buena estabilidad de la emulsión.

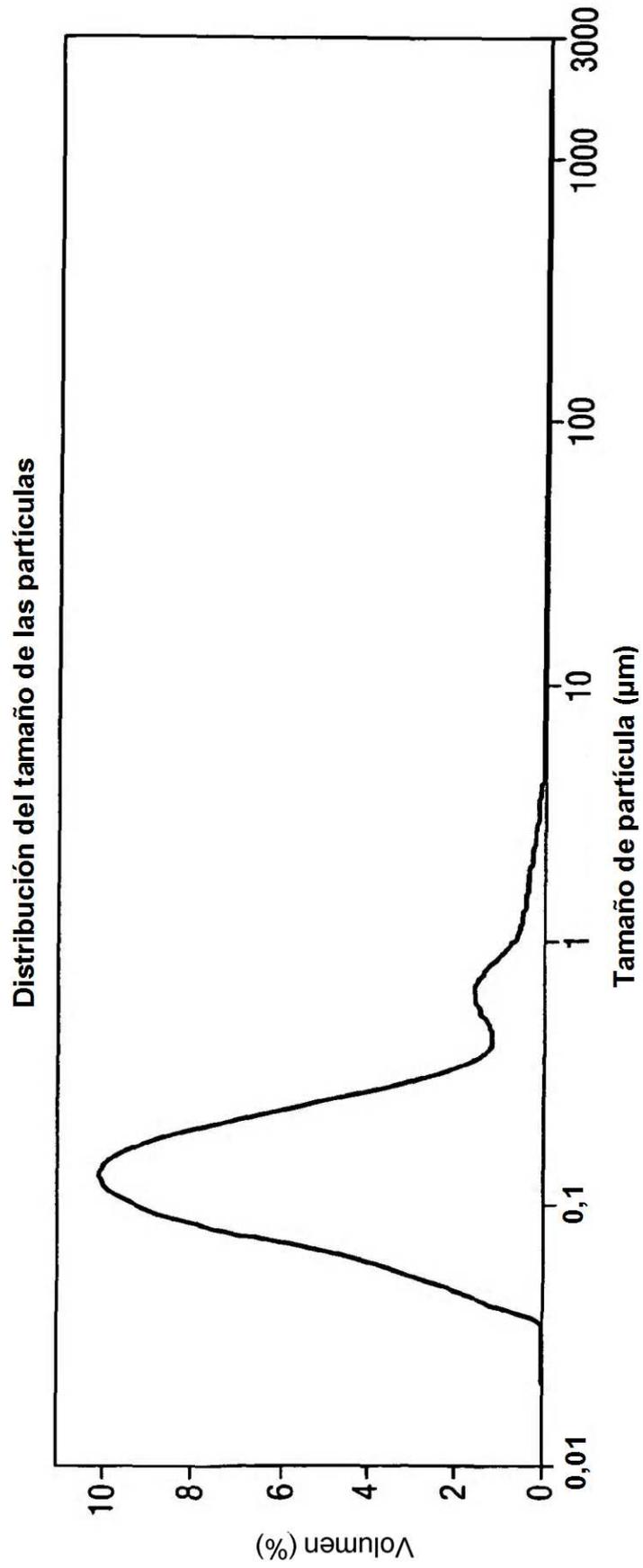
15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición en emulsión que comprende como emulsionante partículas gelificadas al 0,5-25,0 % en peso de la composición, en la que la dimensión mayor de las partículas gelificadas es de 3-1000 nm, preferentemente, 5-500 nm y, lo más preferentemente, de 10-200 nm, en la que las partículas gelificadas comprenden al menos un polisacárido gelificable, en la que el polisacárido gelificable se selecciona del grupo que consiste en agar, agarosa y goma gellan.
2. Una composición en emulsión según la reivindicación 1, en la que las partículas gelificadas tienen una relación entre dimensiones en el intervalo de 1:1 a 10:1.
- 10 3. Una composición en emulsión según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que las partículas gelificadas están en forma de esferas, discos o varillas.
4. Una composición en emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que no comprende otro emulsionante más.
5. Una composición en emulsión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores seleccionada del grupo que consiste en productos alimentarios, productos de limpieza, productos de higiene personal y productos farmacéuticos.

15

Fig.1.



Partículas hidrolizadas de agar (sometidas a ultrasonidos) (medias), 26 de junio de 2007 14:13:02

Fig.2.

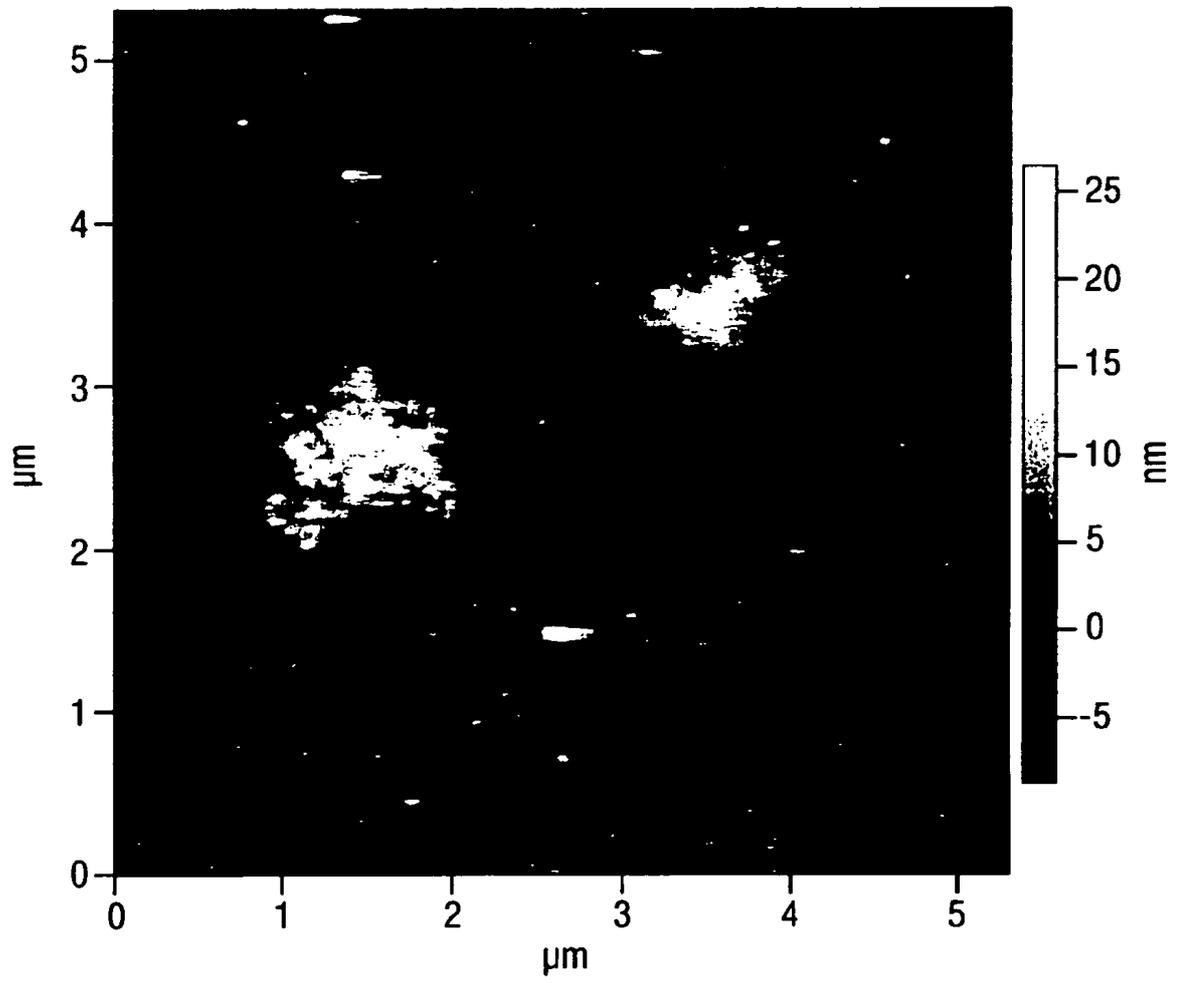


Fig.3a.

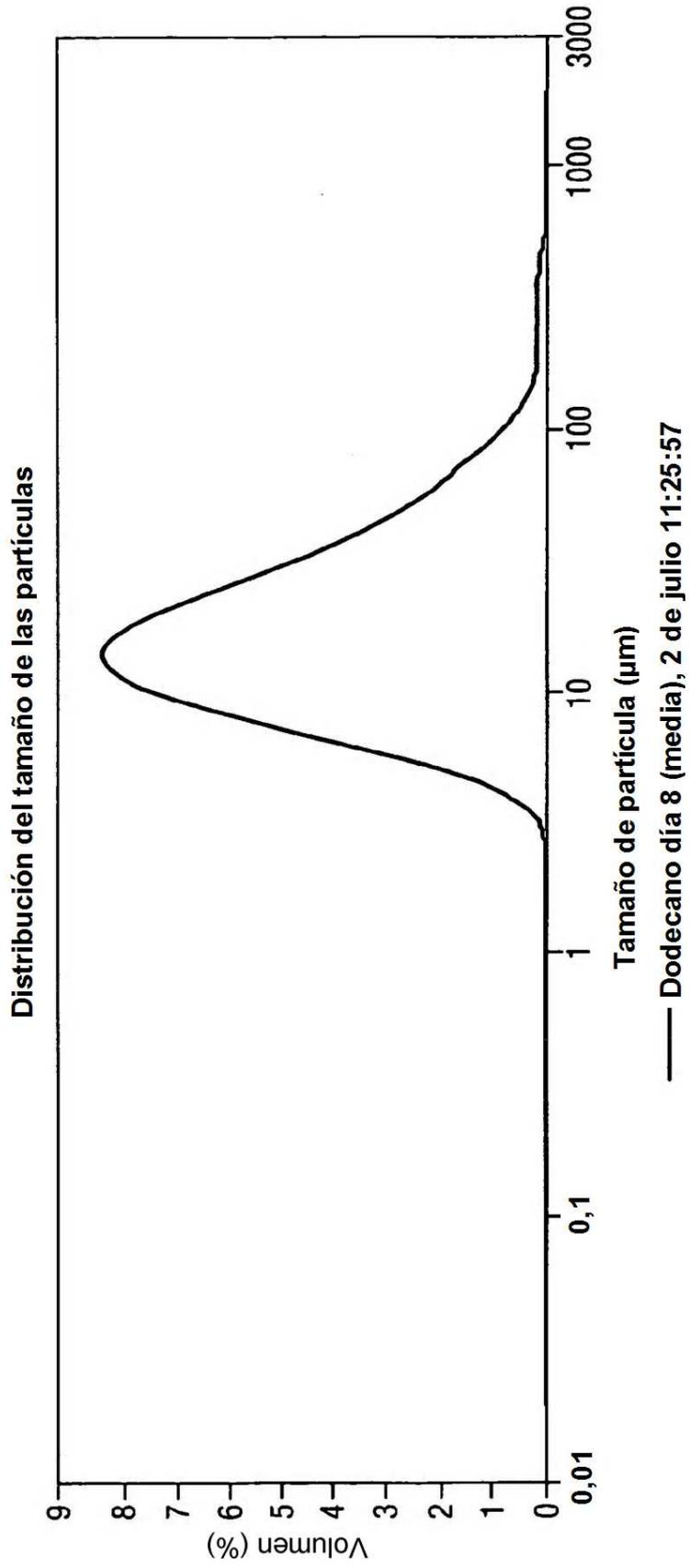


Fig.3b.

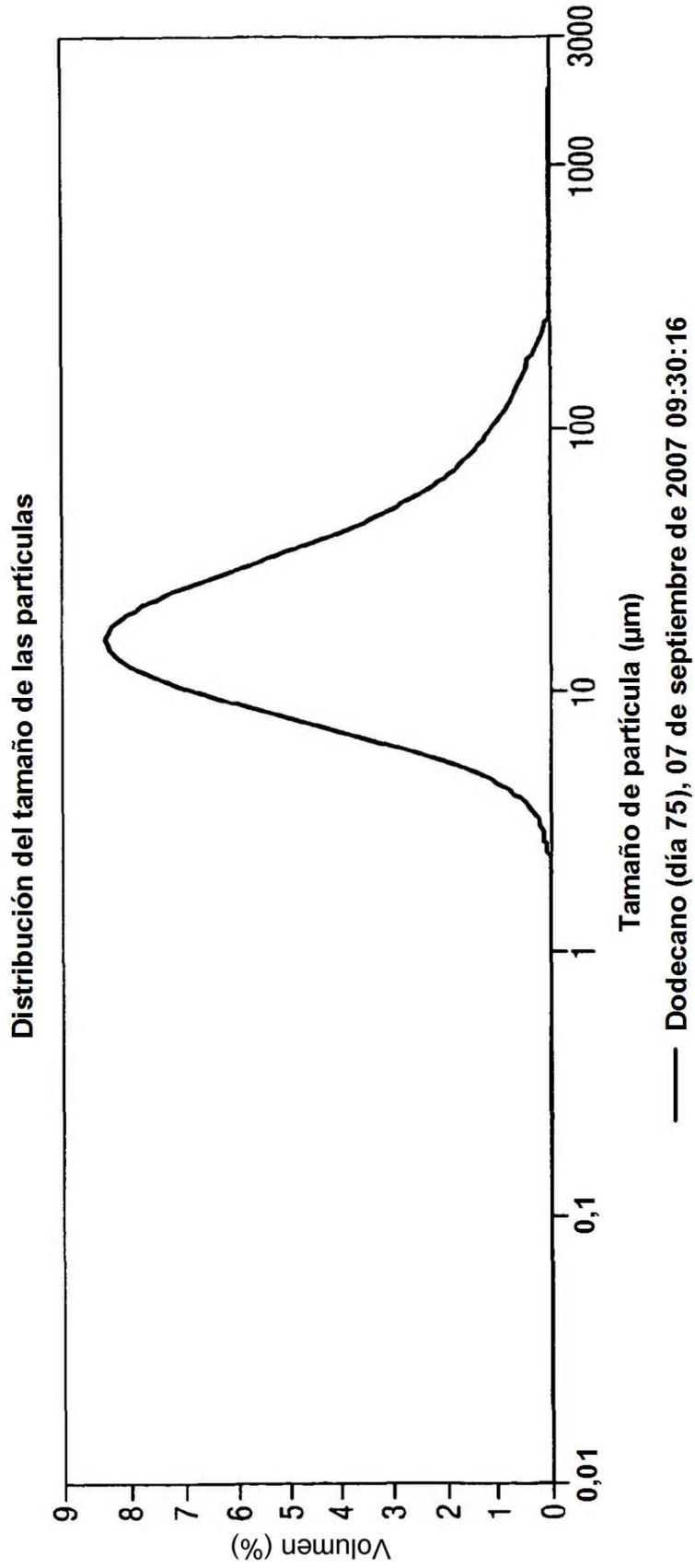
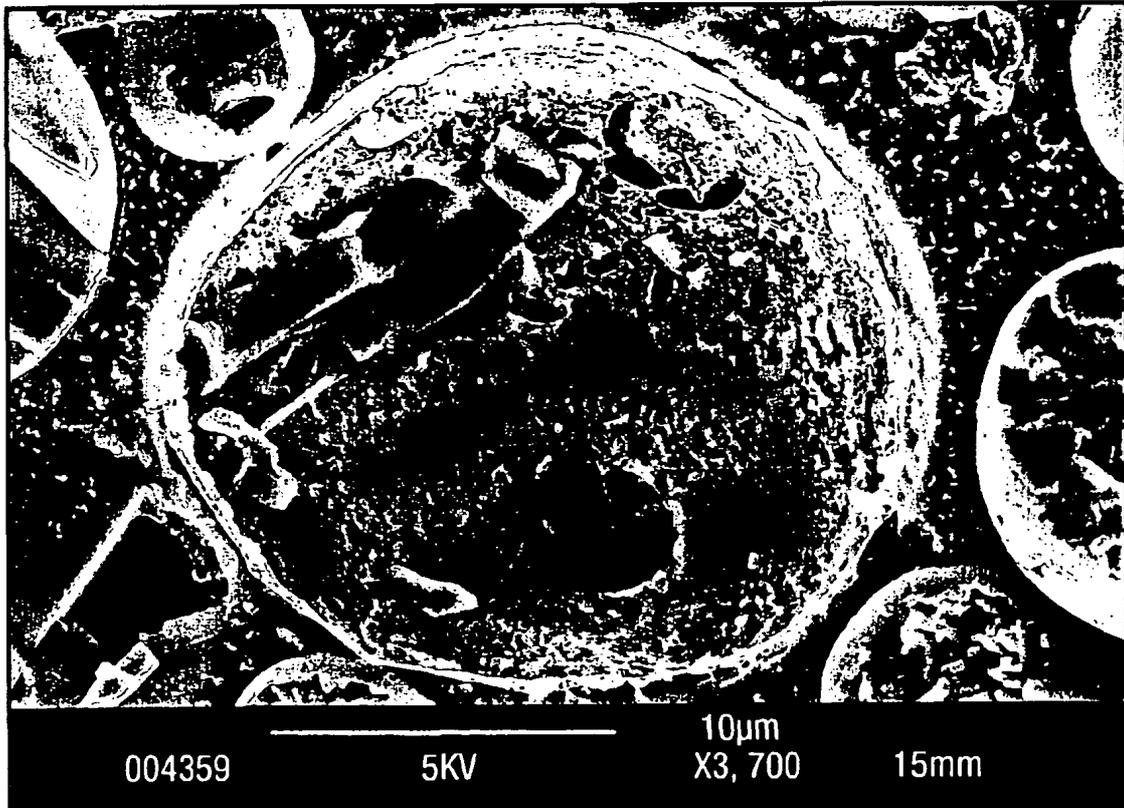


Fig.4.



**Fig.5a.**

Distribución del tamaño de las partículas

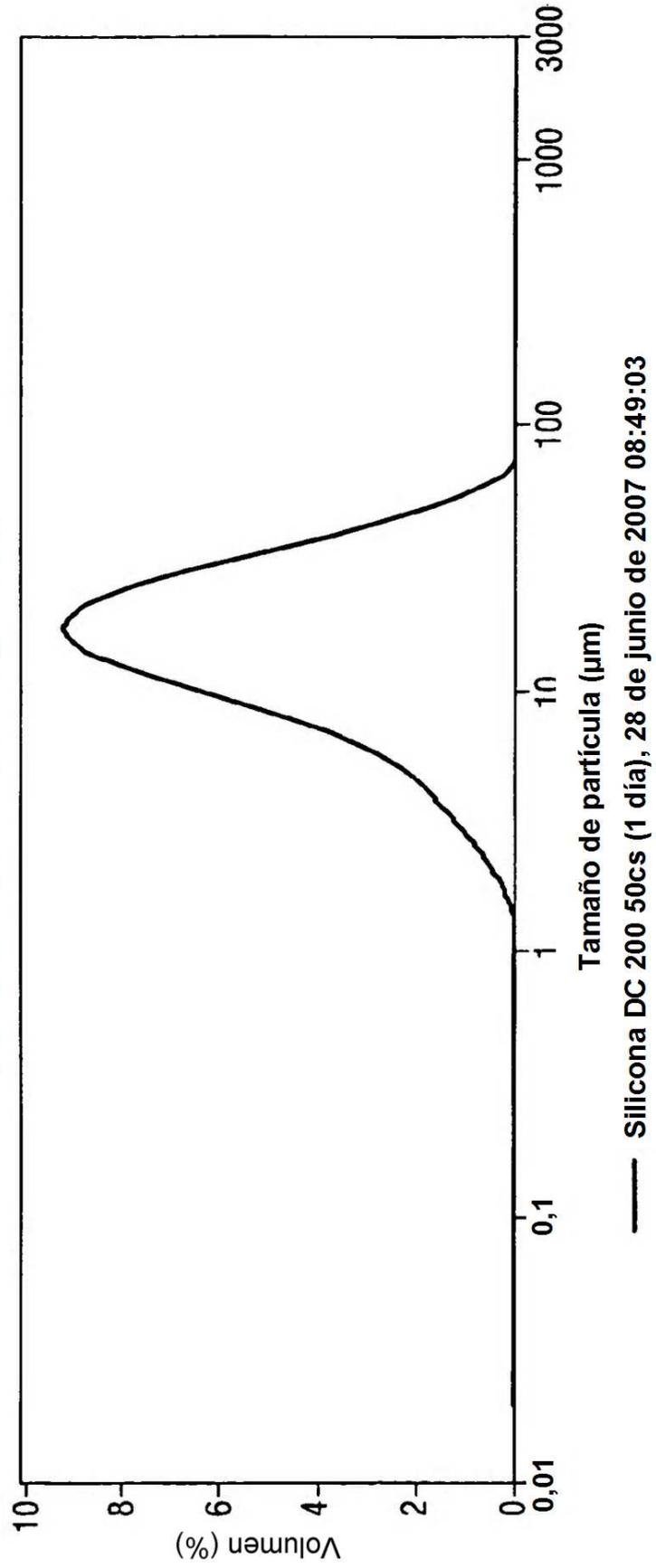


Fig.5b.

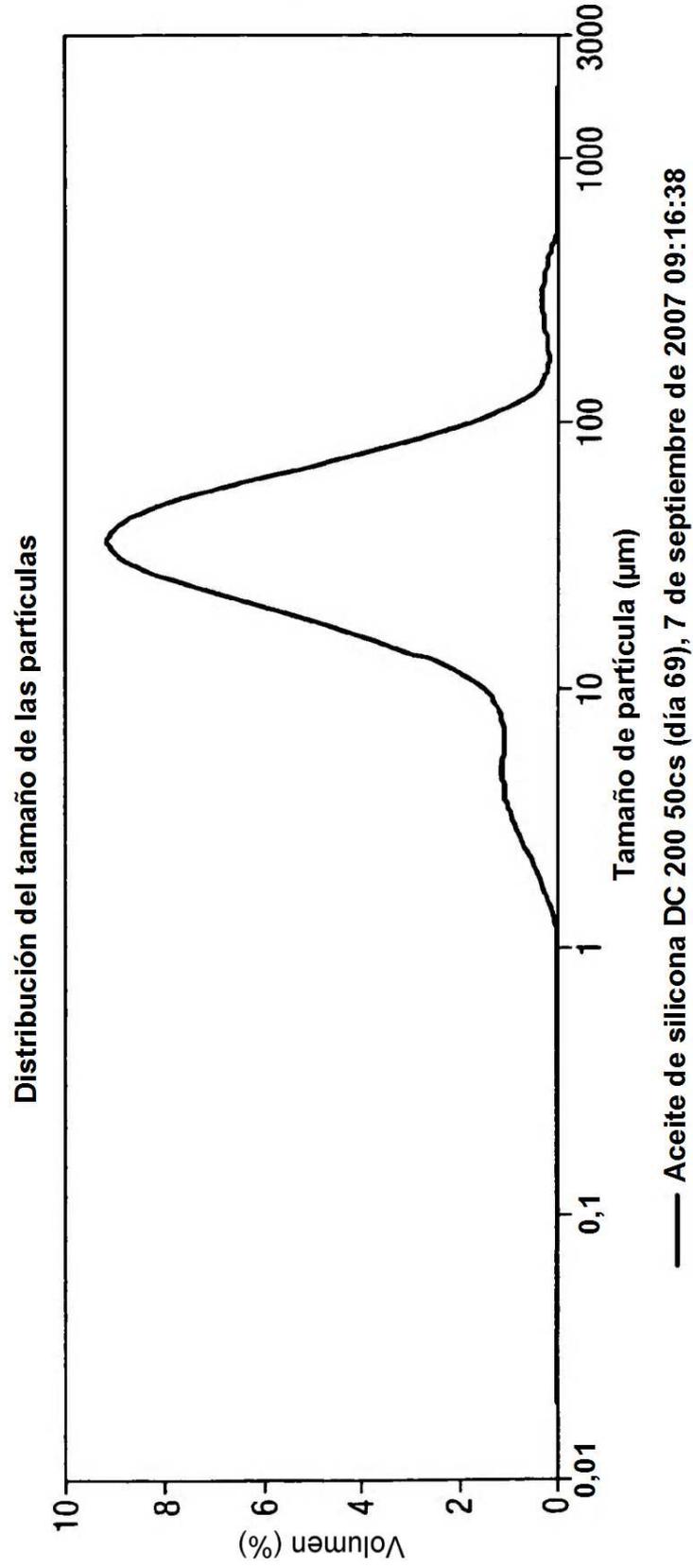
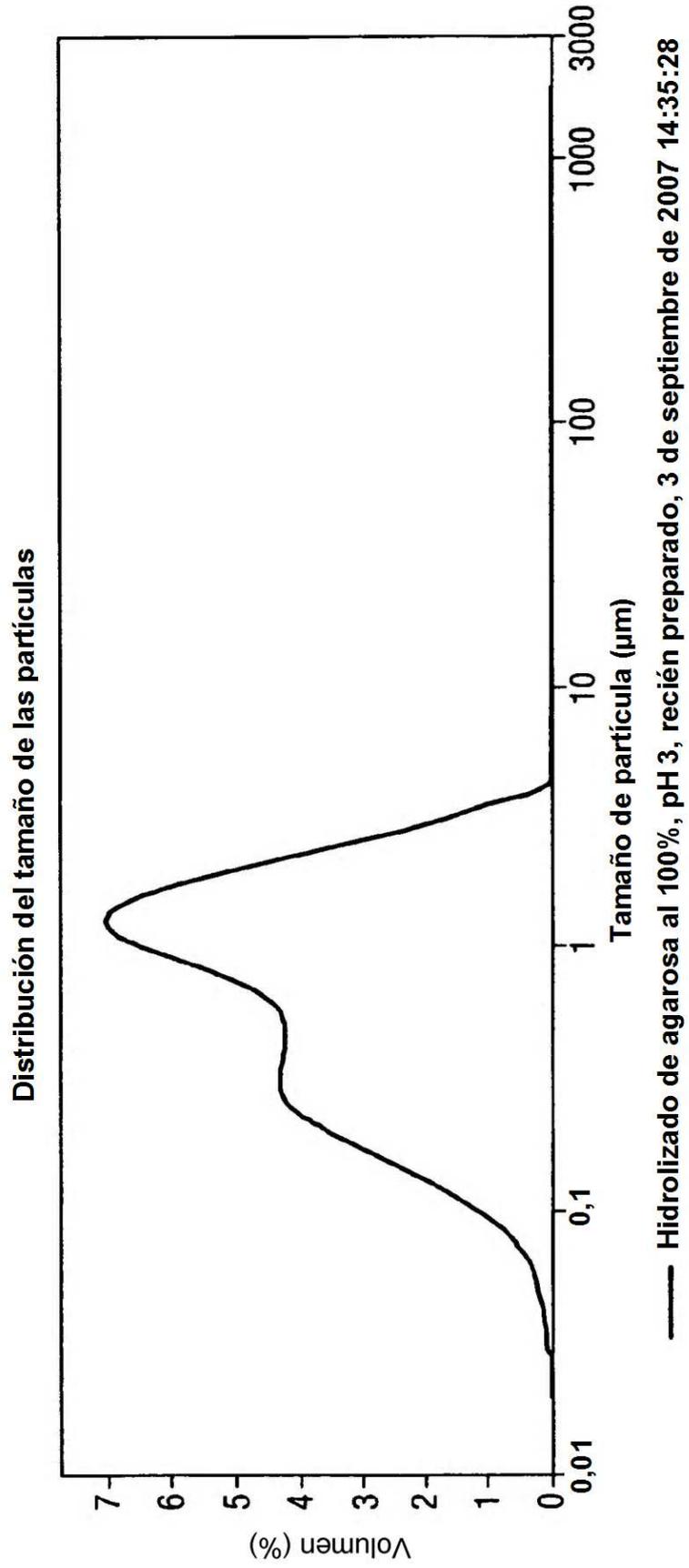
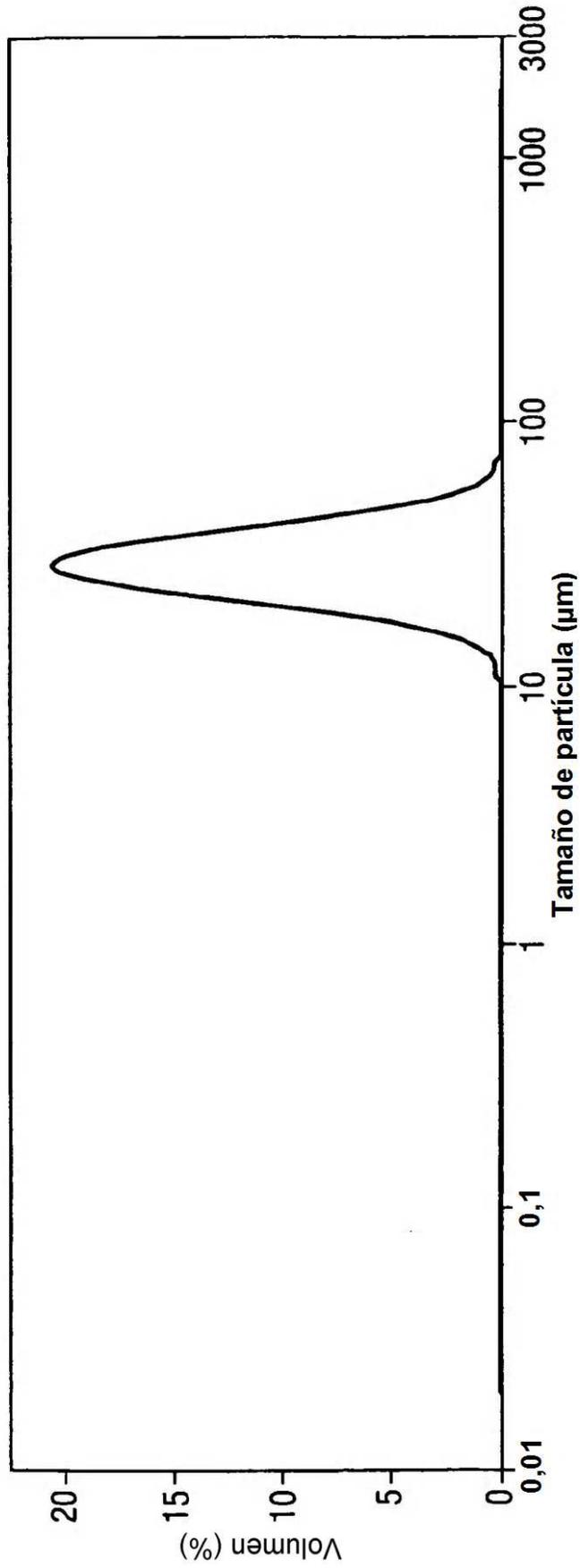


Fig.6.



**Fig.7a.**

**Distribución del tamaño de las partículas**



— H de agarosa al 1% + dodecano al 10% (preparado hace 3 días), 6 de septiembre de 2007 09:43:53

Fig.7b.

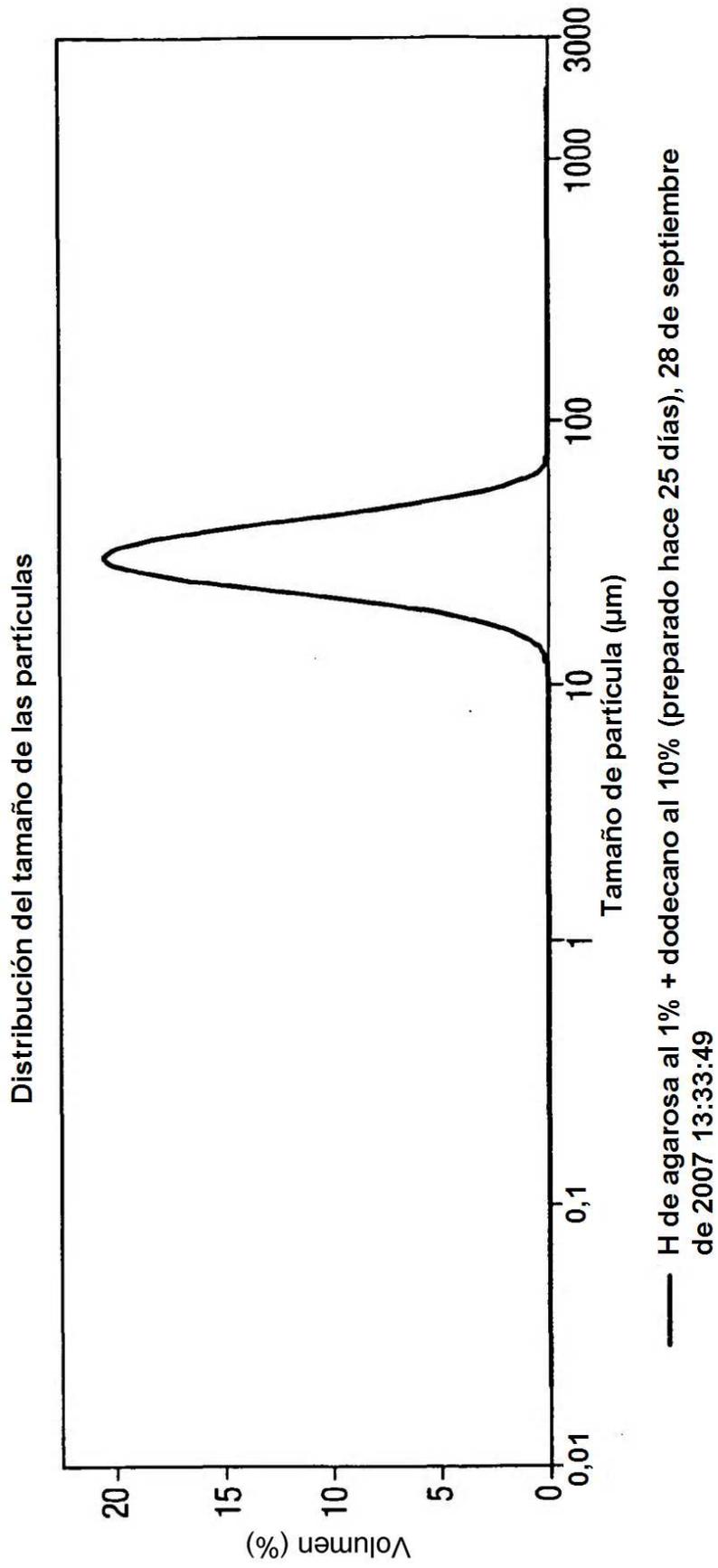
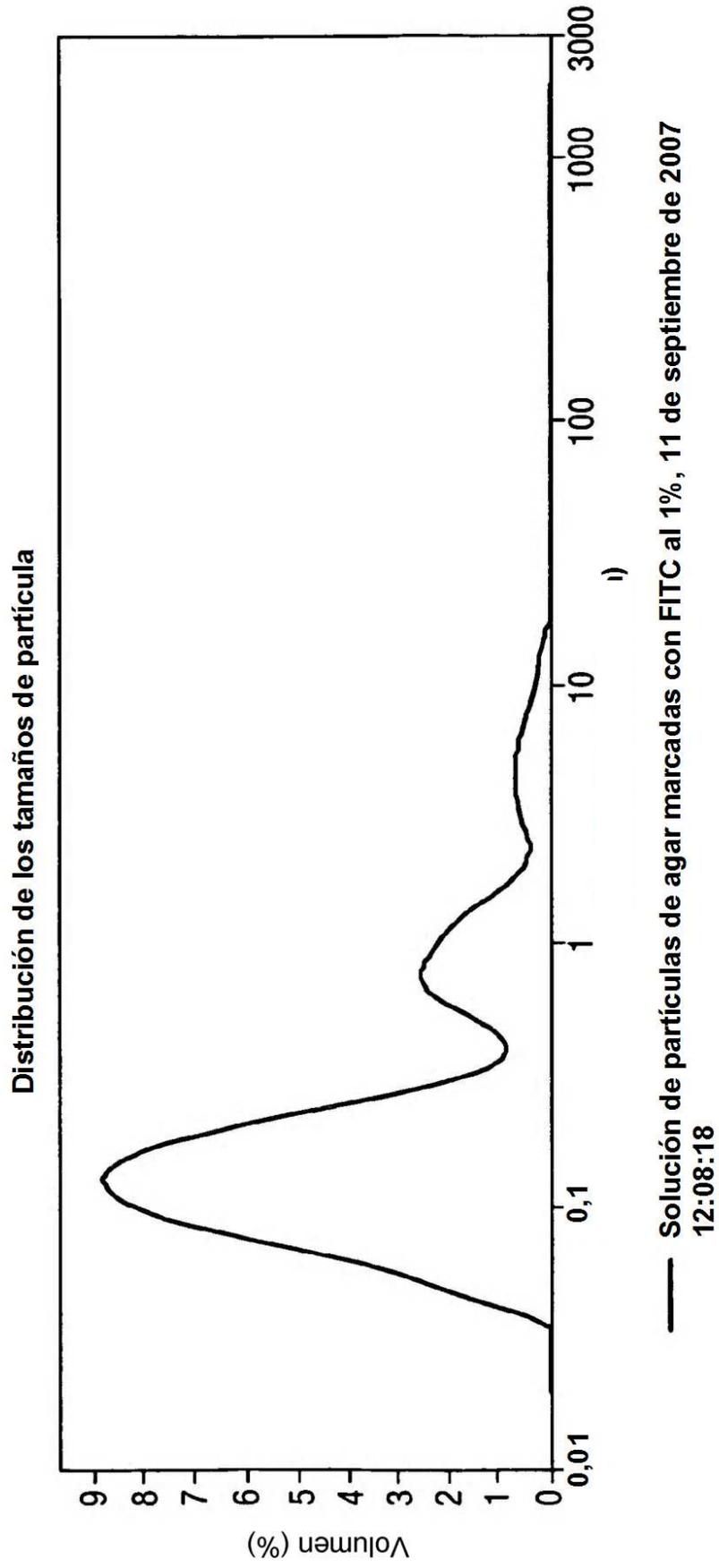
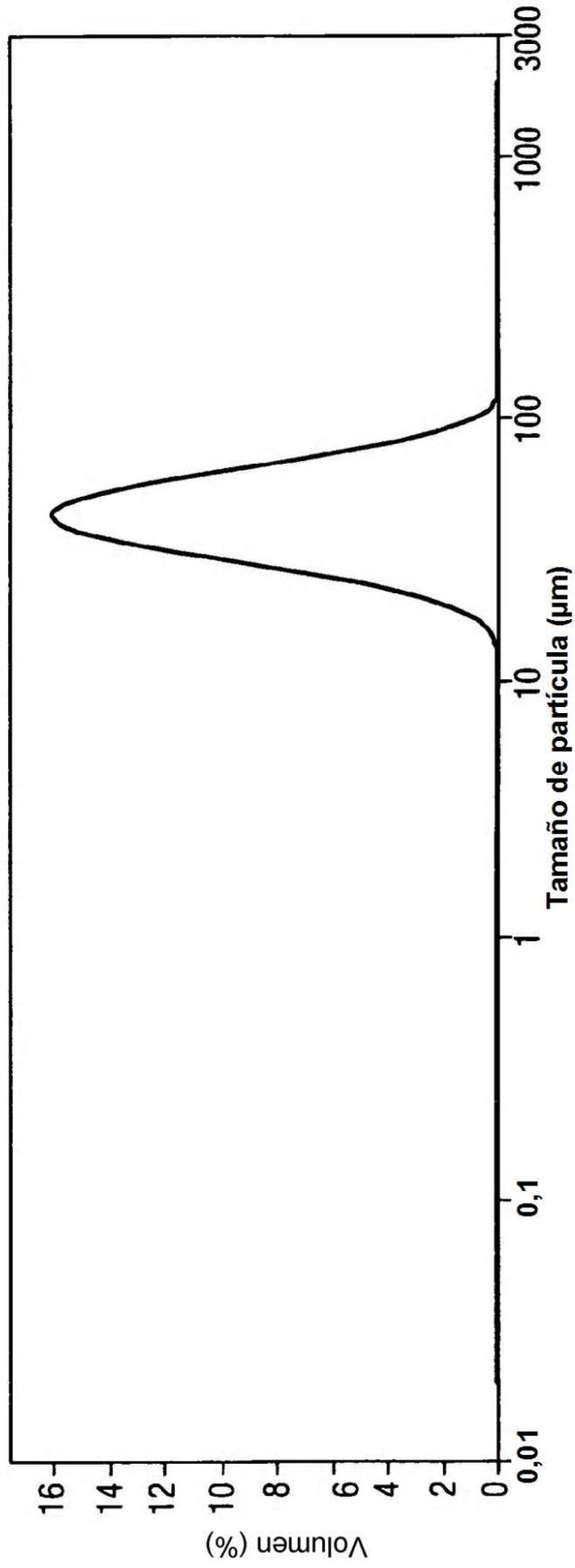


Fig.8.



**Fig.9.**

Distribución del tamaño de las partículas



— Solución de partículas de agar marcadas al 1% + dodecano al 10%, 11 de septiembre de 2007  
12:17:58

Fig.10a.

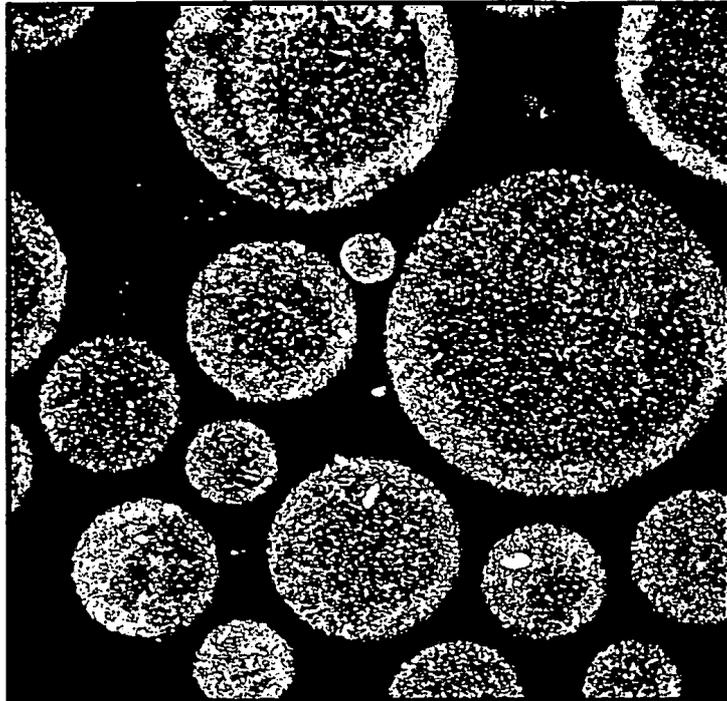
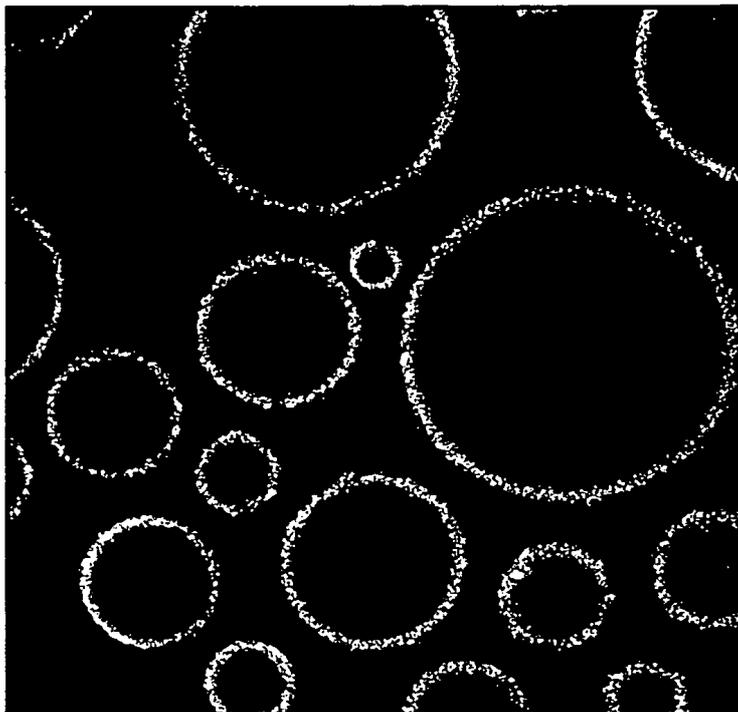
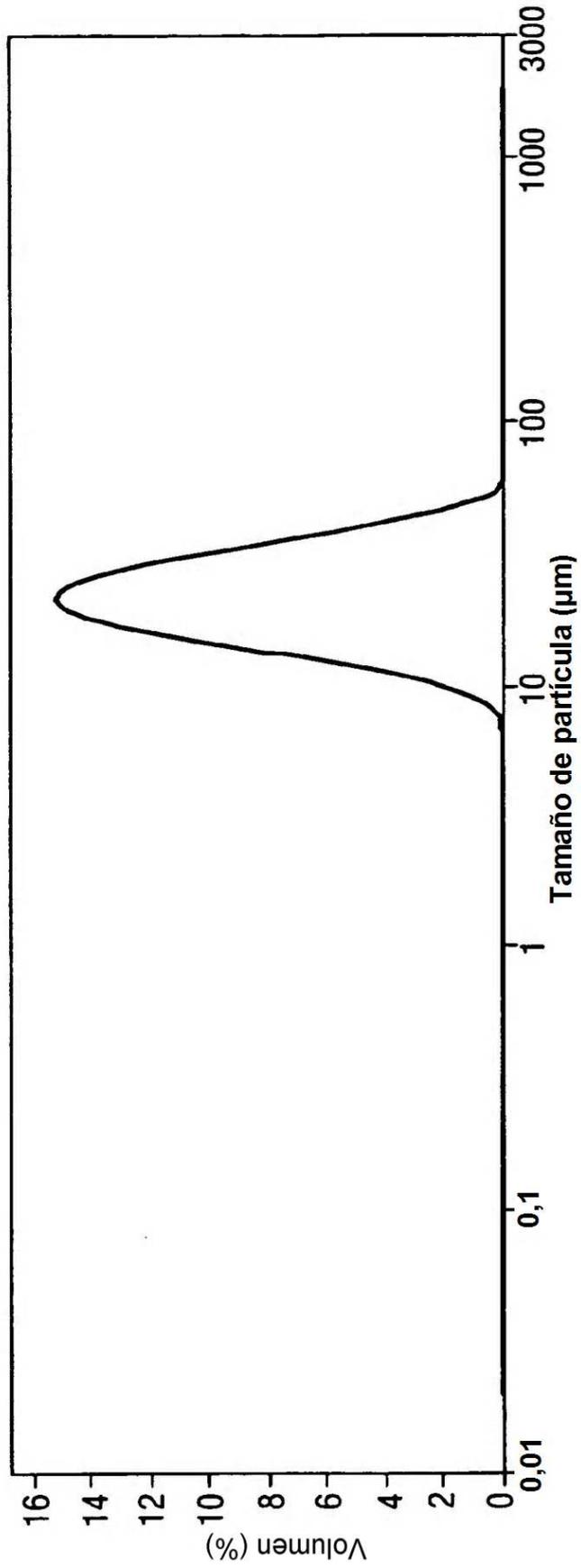


Fig.10b.



**Fig.11a.**

**Distribución del tamaño de las partículas**



— Mezcla de aceite al 30% + agar al 3%, 22 de febrero de 2008 15:56:10

**Fig.11b.**

Distribución del tamaño de las partículas

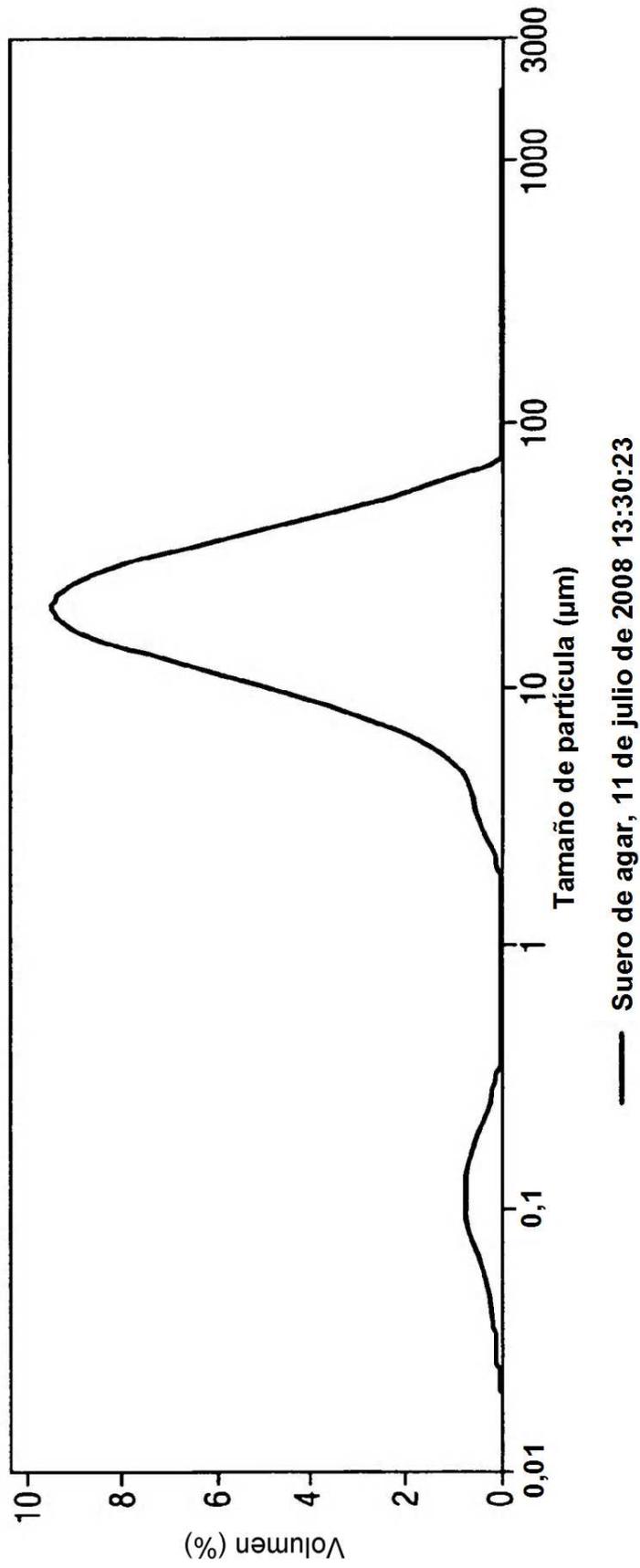


Fig.12a.

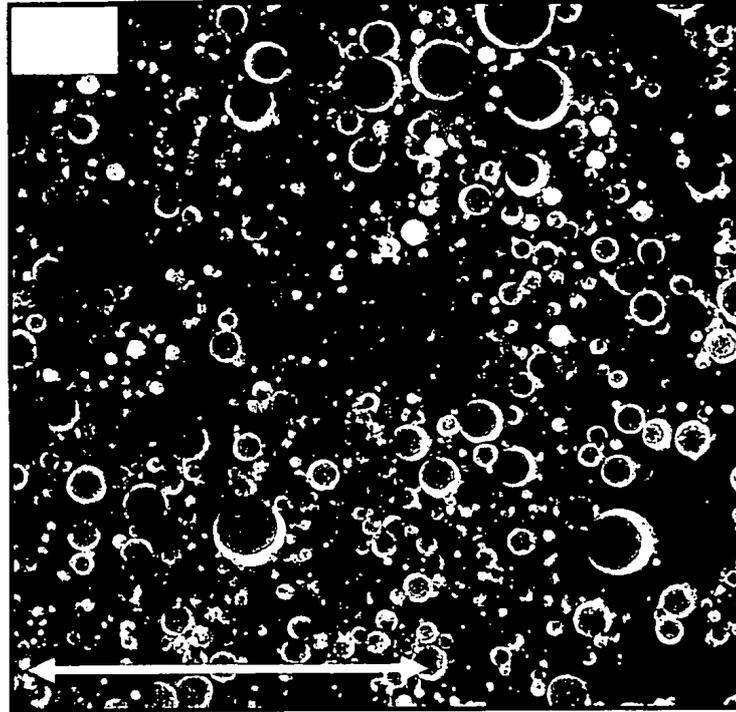


Fig.12b.

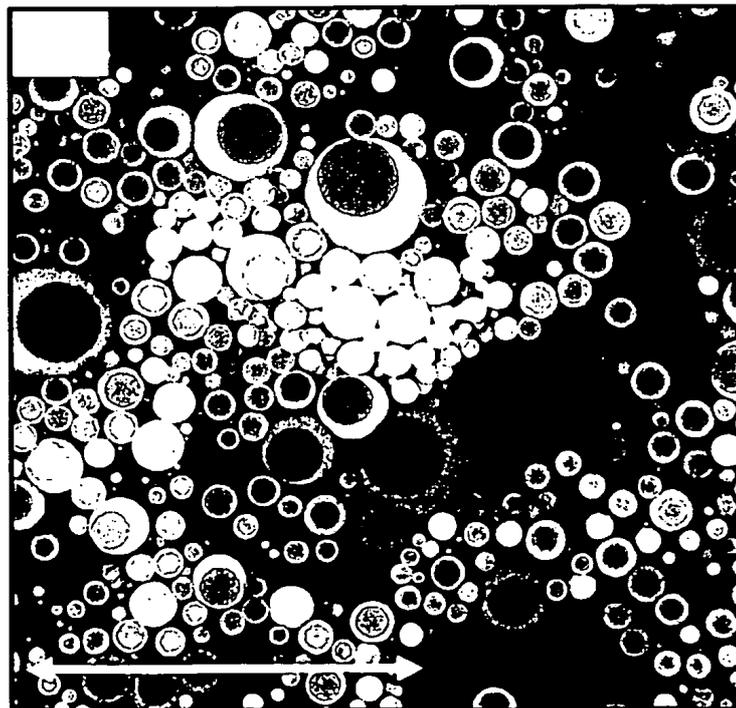


Fig.13a.

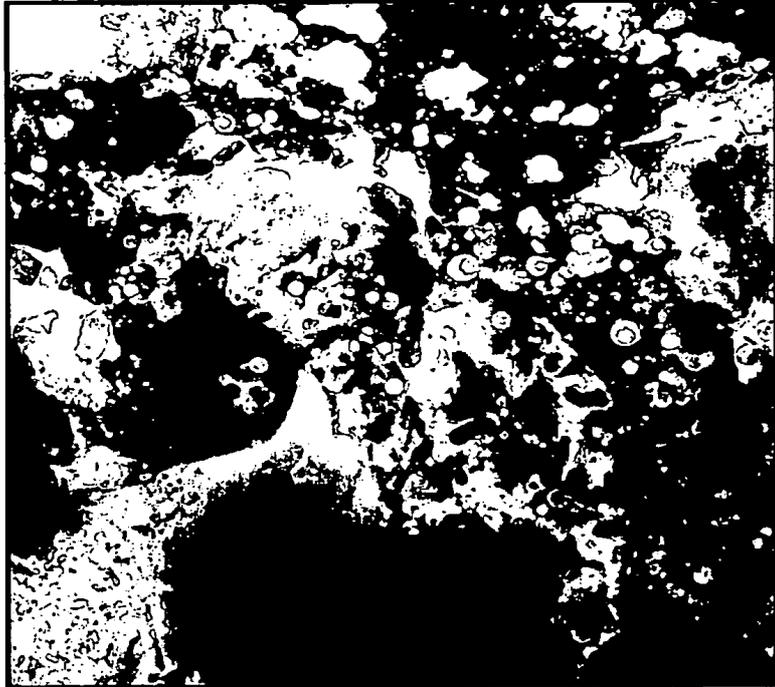
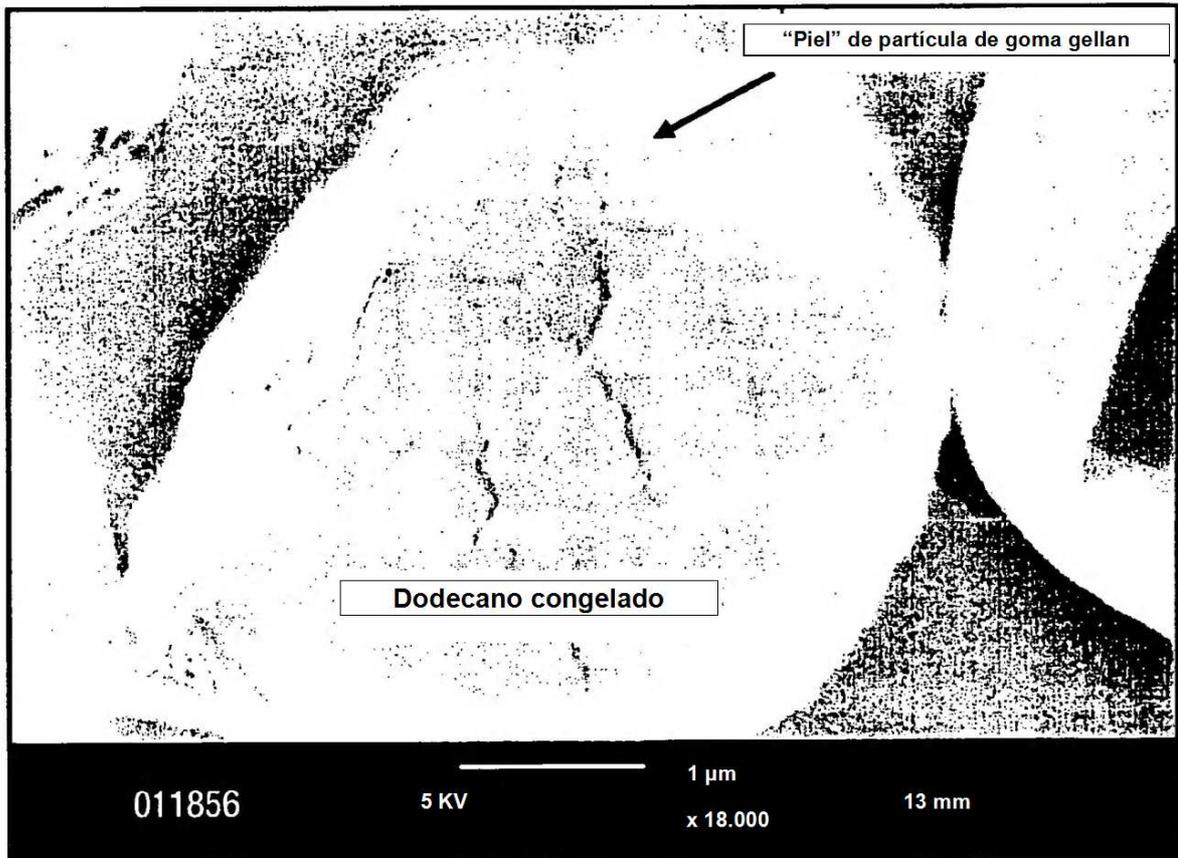


Fig.13b.

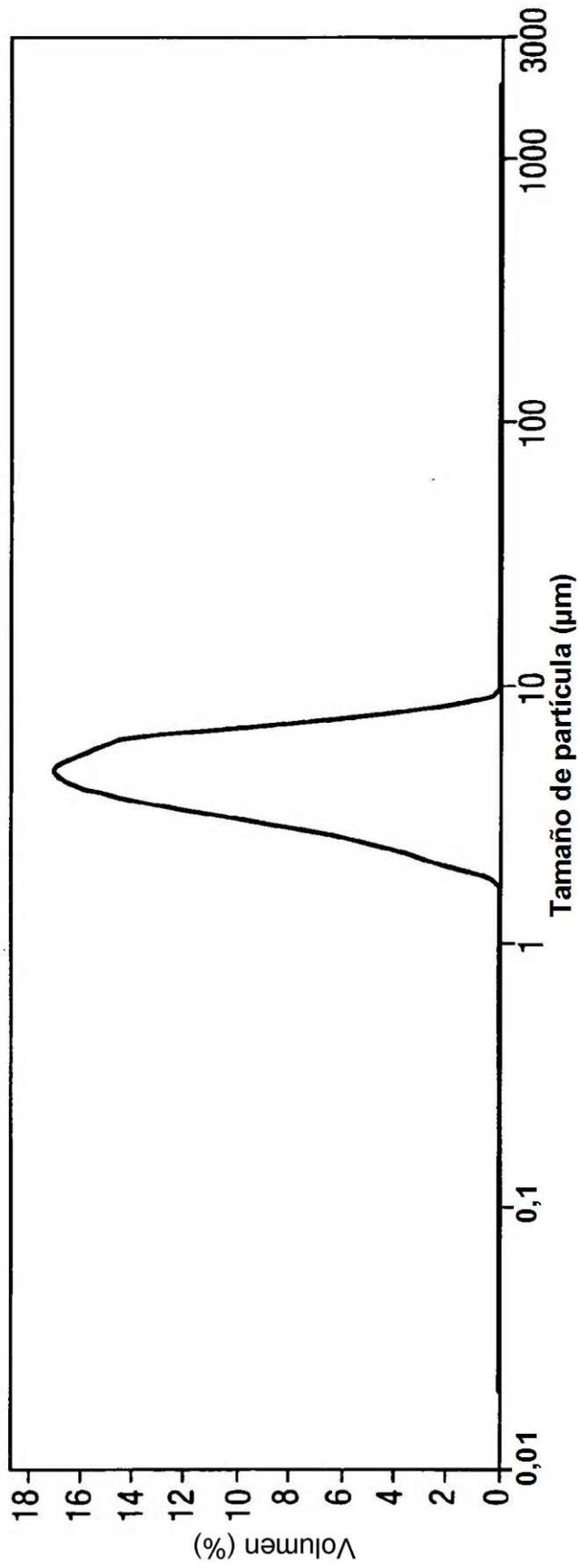


Fig.14.



**Fig.15a.**

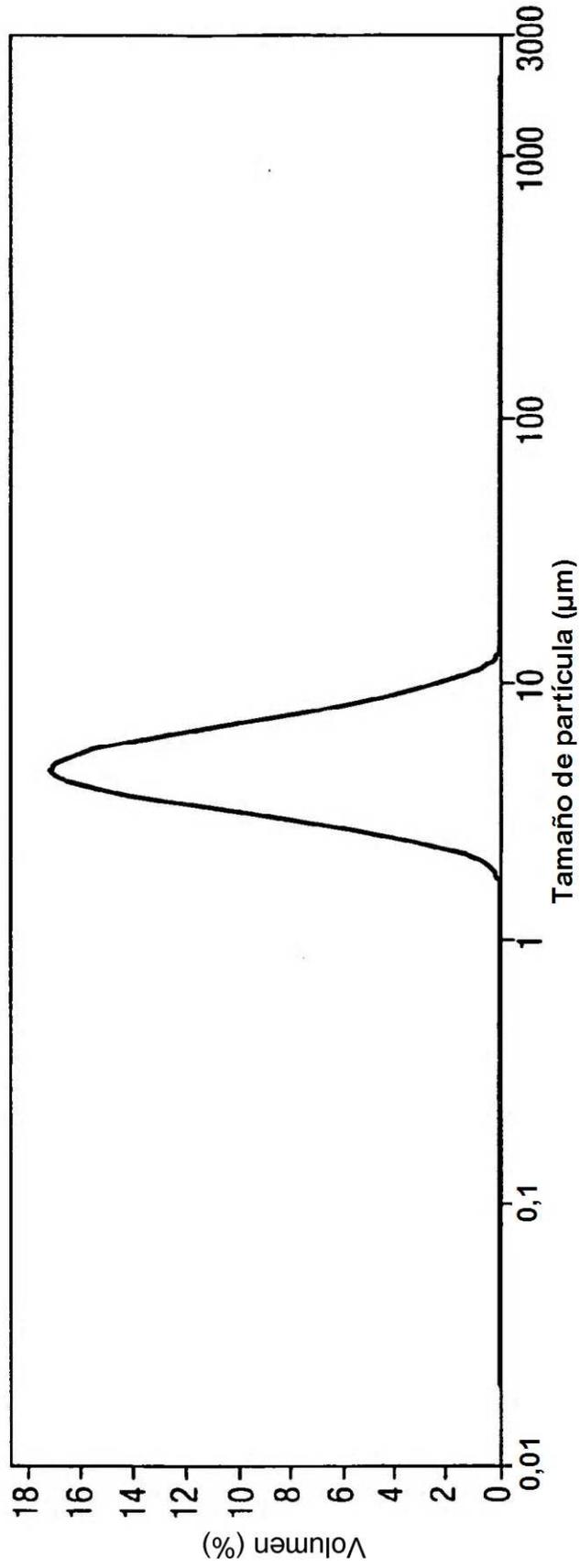
**Distribución del tamaño de las partículas**



— H de goma gellan al 5% + dodecano al 10% en ácido cítrico al 0,1%, recién preparado, 10 de julio de 2008 10:37:20

**Fig.15b.**

Distribución del tamaño de las partículas



— H de goma gellan al 5% + dodecano al 10% en ácido cítrico al 0,1% (preparado hace 42 días),  
22 de agosto de 2008 11:48:57

Fig.16.

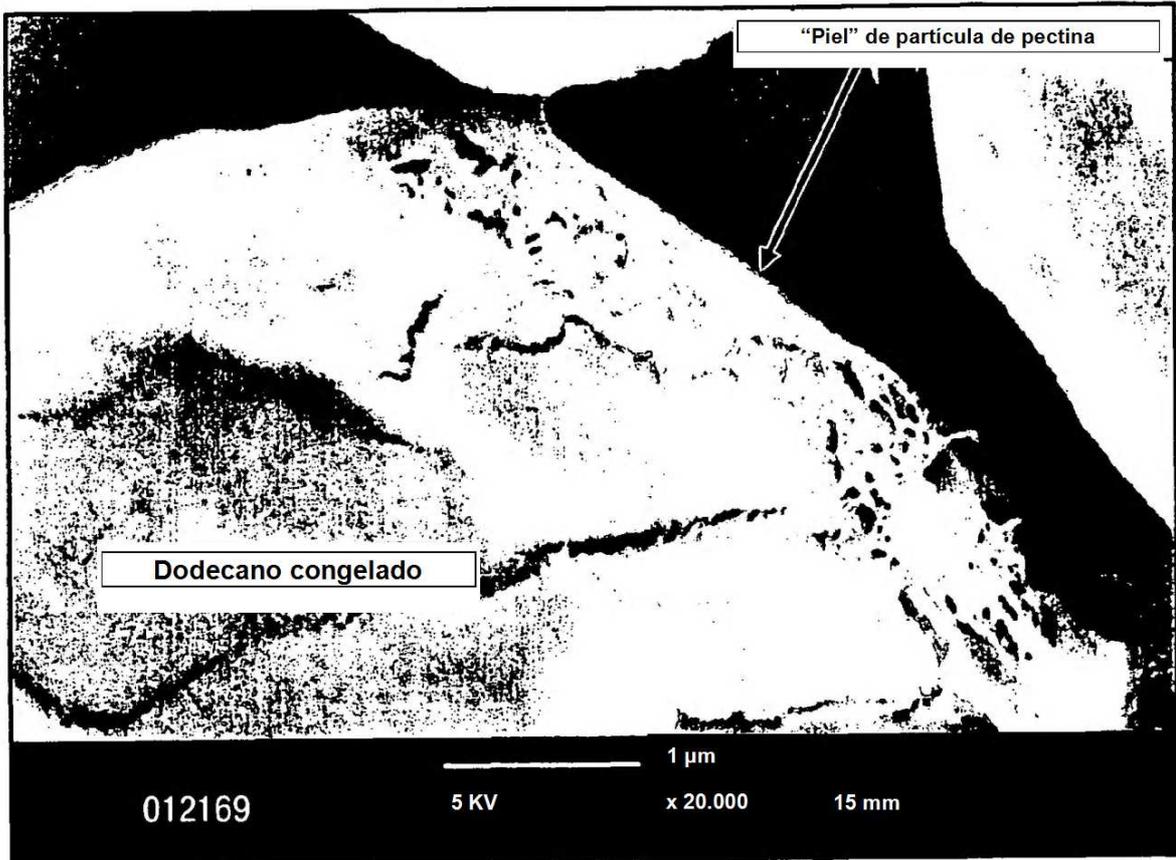


Fig.17a.

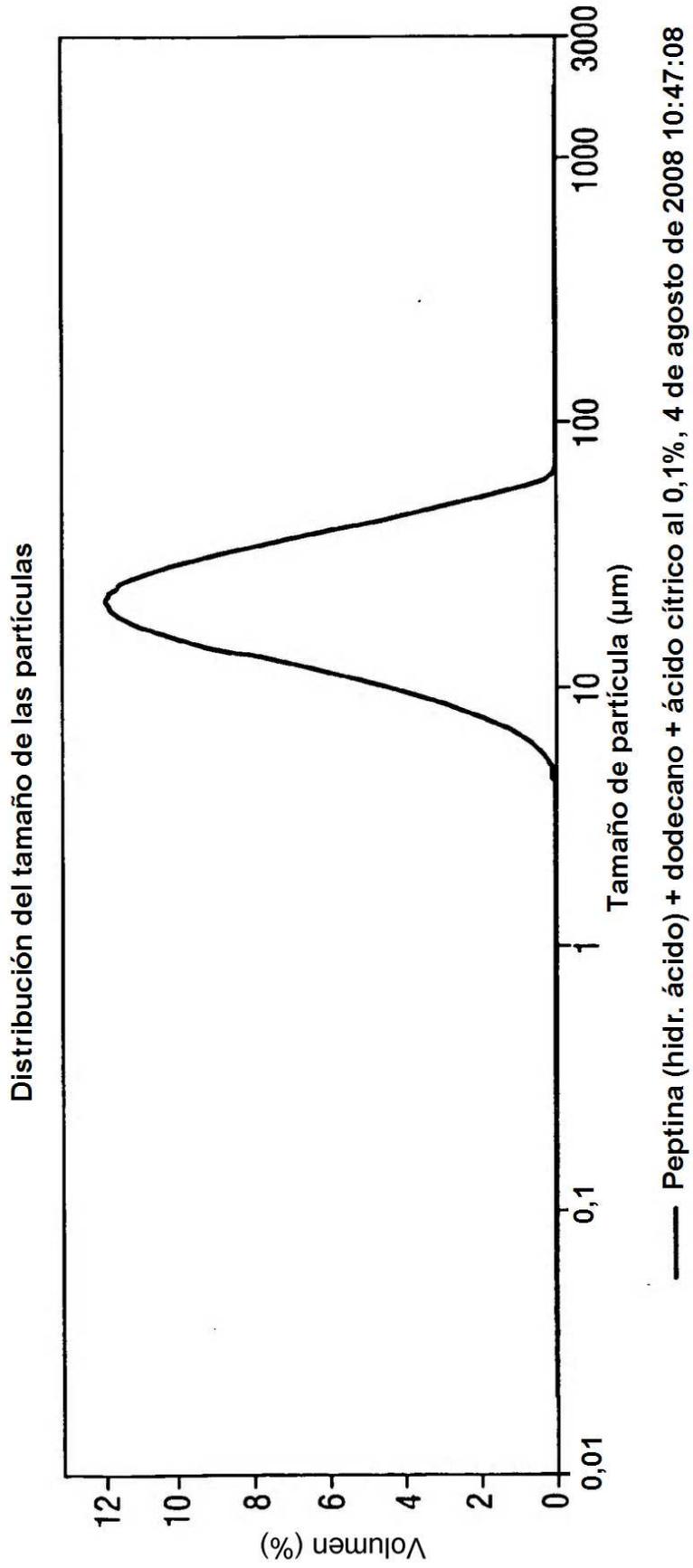
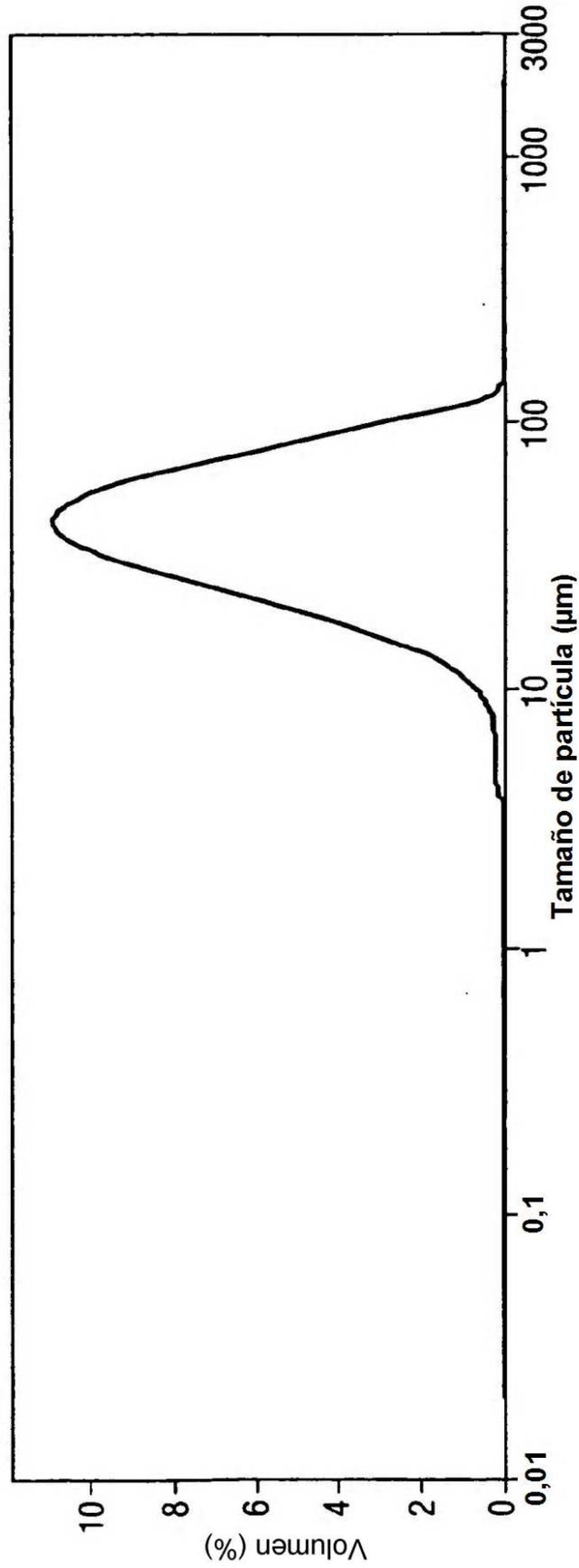


Fig.17b.

Distribución del tamaño de las partículas



— Dodecano + peptina (hidr. ácido) + ácido cítrico al 0,1% preparado el 4/8/08, 14 de agosto de 2008 09:05:44

Fig.18a.

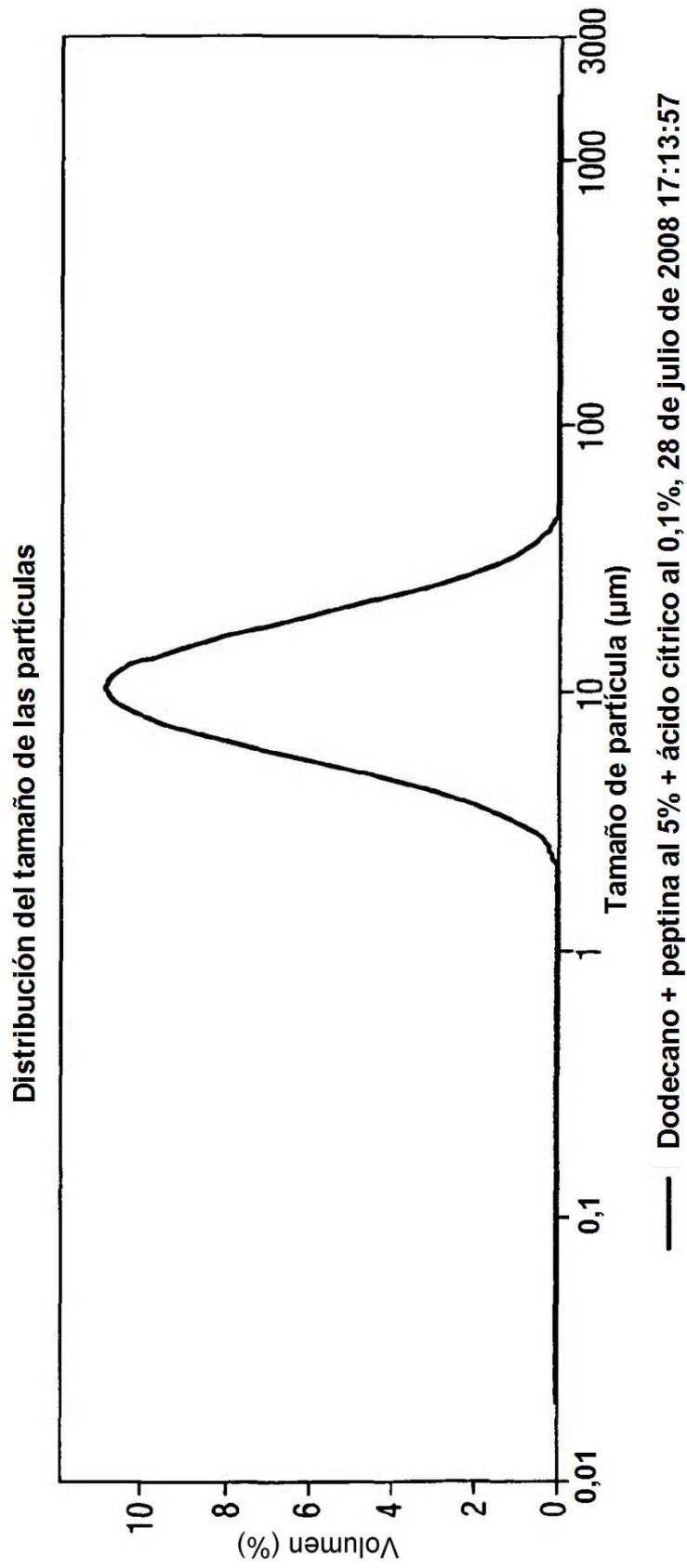
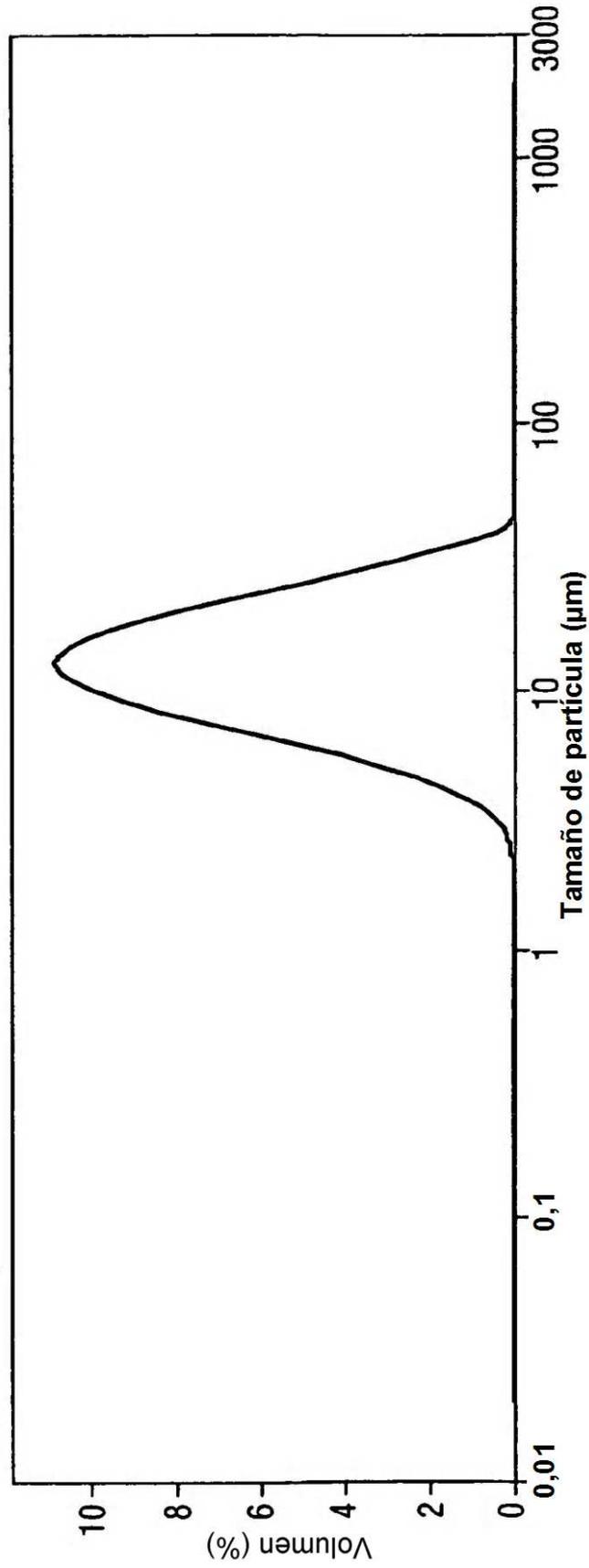


Fig.18b.

Distribución del tamaño de las partículas



— Dodecano + peptina (hidr. alcalino) + ácido cítrico al 0,1% preparado el 28/7/08, 14 de agosto de 2008 08:50:55