

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 040**

51 Int. Cl.:

A23L 1/00 (2006.01)

A23P 1/04 (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

A61K 9/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10700259 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2391227**

54 Título: **Emulsiones de aceite en agua**

30 Prioridad:

30.01.2009 EP 09151786

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

25.03.2013

73 Titular/es:

UNILEVER NV (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

HEDGES, NICHOLAS, DAVID;

MITCHELL, JOHN, TURNER y

YAKUBOV, GLEB

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 399 040 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

Emulsiones de aceite en agua

5 Se proporcionan emulsiones mejoradas de aceite en agua y un procedimiento para su fabricación. En particular, las emulsiones comprenden un medio para controlar el suministro de ingredientes activos solubles en aceite y solubles en agua en un núcleo que comprende una fase continua de aceite líquido o aceite en forma de gel, pudiéndose suministrar los ingredientes activos con una deposición mejorada sobre las superficies tal como, en particular, la piel, el tracto gastro-intestinal y la definida por la cavidad oral. Las emulsiones también se aprecian por su estabilidad mejorada.

Breve Descripción de la Invención

10 En un primer aspecto de la invención, se proporciona una emulsión estable que comprende una gota dispersada en un fase acuosa, comprendiendo la gota un núcleo, una primera capa interna que reviste el núcleo, y una segunda capa externa que reviste la primera capa interna, en la que el núcleo comprende al menos una fase continua de aceite líquido o aceite en forma de gel, en la que la primera capa comprende al menos un emulsionante no cargado parcialmente sólido y al menos un emulsionante aniónico o catiónico o zwitteriónico, la segunda capa externa
15 comprende un primer policationo o un primer polianión o un primer polizwitterión de carga opuesta a la de la primera capa interna, y en la que al menos parcialmente el emulsionante sólido no cargado forma una solución en la fase acuosa o la fase de aceite líquido o la fase de aceite en forma de gel a temperaturas superiores a temperatura ambiente, preferentemente superiores a 40, más preferentemente superiores a 50, incluso más preferentemente superiores a 60 grados centígrados.

20 Las microcápsulas que presentan cubiertas múltiples se conocen a partir del documento de Estados Unidos 2005/067726.

Se piensa que al menos el emulsionante no cargado parcialmente sólido no debe estar cargado de manera que sea menos probable que permanezca dispersado en la fase acuosa y debe ser al menos parcialmente sólido de manera que mejore la estabilidad de la fase emulsionada de aceite líquido o de aceite en forma de gel, por medio de la formación de
25 una interfase sólida entre la fase acuosa y la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel. Preferentemente, el emulsionante no cargado es sólido y forma una solución en la fase acuosa o la fase de aceite líquido o la fase de aceite en forma de gel a temperaturas superiores a temperatura ambiente, preferentemente superiores a 40, más preferentemente superiores a 50, incluso más preferentemente superiores a 60 grados centígrados.

30 El perfil de liberación de los ingredientes activos a partir del núcleo se puede optimizar para un fin dado por medio de la modificación de la composición de la primera capa interna y de la segunda capa interna. En particular, se puede adaptar el perfil de liberación para responder a cambios de temperatura, niveles de sal, pH o la presencia de enzimas particulares presentes en, por ejemplo, la boca. De este modo, se puede optimizar el perfil de liberación para la recompensa sensorial o para mejorar la eficacia, por ejemplo permitiendo una liberación sostenida de un ingrediente activo, o para mitigar los efectos secundarios negativos, tales como irritación cutánea, que surgen de
35 una liberación más intensa del ingrediente activo durante un período de tiempo más corto.

El núcleo puede presentar una dimensión más grande de 0,010 a 200 μm , preferentemente de 0,050 a 30 μm y puede adoptar cualquier forma, tal como forma de esfera, vástago, disco, así como otras formas mal definidas. Preferentemente, el núcleo es esférico.

40 El espesor combinado de la primera capa interna y la segunda capa externa puede ser de 0,001 a 0,500 μm y de este modo la dimensión mayor de la gota puede ser de 0,012 a 200,1 μm , preferentemente de 0,052 a 31,0 μm . El espesor de la primera capa interna y de la segunda capa externa se puede medir por medio del uso de procedimientos comúnmente conocidos tales como elipsometría, interferometría de polarización dual, espectroscopia de luz óptica con guía de ondas, microbalanza de cristal de cuarzo, dispersión de luz dinámica, microscopia de fuerza atómica (u otros instrumentos de ensayo de rayado que emplean principios similares) o
45 microscopia confocal fluorescente.

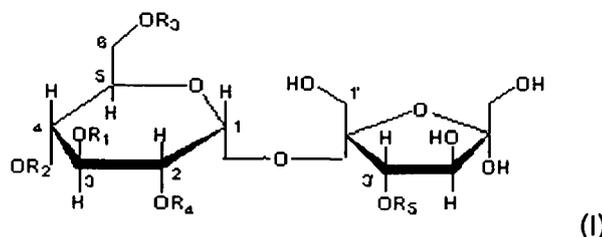
Normalmente, la gota comprende 0,01 a 99,999, preferentemente de 10 a 99,999, más preferentemente de 20 a 99,999, del modo más preferido de 50 a 99,999% en peso de núcleo basado en el peso total de la gota.

50 El núcleo se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un aceite líquido, un aceite en forma de gel, una emulsión de agua en aceite líquido, una emulsión de agua en aceite en forma de gel, una emulsión múltiple en la que la fase continua es un aceite líquido o un aceite en forma de gel, y una dispersión de fase continua de aceite líquido o aceite en forma de gel. De este modo, los ingredientes activos solubles en aceite pueden ser transportados en la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel y los ingredientes activos solubles en agua pueden ser transportados en cualquier fase acuosa dentro de la gota. De hecho, los ingredientes activos tanto solubles en aceite como solubles en agua pueden ser transportados de forma simultánea en la misma gota.

55 La fase de aceite líquido o aceite en forma de gel puede estar seleccionada entre el grupo que consiste en aceite vegetal, aceite animal, aceite mineral y aceite sintético. Los aceites vegetales preferidos son aceite de coco, aceite

de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete (aceite de maní), aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de almendra, aceite de anacardo, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de pacana, aceite de pistacho, aceite de nuez, aceite de acai, aceite de semilla de grosella negra, aceite de semilla de borraja, aceite de onagra, vainas de semilla de garrofa, aceite de amaranto, aceite de albaricoque, aceite de argan, aceite de aguacate, aceite de babasú, aceite de Ben, aceite de vaina de garrofa (aceite de algarroba), aceite de semilla de cilantro, aceite de carmelina (fabricado a partir de semillas de carmelina sativa), aceite de semilla de cilantro, aceite de cáñamo, aceite de semilla de miraguano, aceite de semilla de hierba de la pradera, aceite de mostaza (prensada), aceite de semilla de oca, aceite de semilla de perilla, aceite de semilla de pino, aceite de adormidera, aceite de almendra de ciruelo, aceite de semilla de calabaza, aceite de quinua, aceite de ramtilla, aceite de salvado de arroz, aceite de té (aceite de camelia) aceite de caramillo, aceite de germen de trigo, aceite de ricino, aceite de rábano, aceite de ramtilla, aceite de Allanblackia y aceite de tung. Los aceite animales preferidos son aceite de sebo y aceite de pescado (por ejemplo aceite de hígado de bacalao).

Preferentemente, el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido es al menos parcialmente cristalino. Más preferentemente, el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido está seleccionado entre el grupo que consiste en éster de sacarosa, un éster de (poli)-glicerol de un ácido graso y un éster de sorbitán. En particular, el éster de sacarosa puede adoptar la fórmula (I)



en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son, independientemente unos de otros, cualquier radical no tóxico de ácido graso, tal como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido laúrico, ácido erúrico y otros radicales de ácido graso. Ejemplos específicos de ésteres de sacarosa apropiados son mezclas de monoestearato de sacarosa y diestearato de sacarosa (especialmente la mezcla 70%:30%) o mezclas de monopalmitato de sacarosa y dipalmitato de sacarosa.

El emulsionante aniónico puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en ácido esteárico y ácido palmítico. El emulsionante catiónico puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de bencetonio, cloruro de hidroxipropil guar e hidroxipropil trimonio (Jaguar C 162 disponible en Rhodia) y cloruro de guar e hidroxipropil trimonio (Jaguar C 13S disponible en Rhodia). El emulsionante zwitteriónico puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en lecitina, cocoamidopropil betaína, dodecil betaína y fosfatidilcolina. Durante el uso, se controla la carga neta del emulsionante zwitteriónico a través del pH para dar como resultado bien una carga neta negativa (aniónico) o bien una carga neta positiva (catiónico).

En una realización preferida de la invención, de manera adicional la emulsión comprende una tercera capa externa que reviste la segunda capa externa, comprendiendo la tercera capa externa al menos un segundo polianión o al menos un segundo policatión o al menos un segundo polizwitterión de carga opuesta a la de la segunda capa. La partícula revestida puede comprender más de tres capas, por ejemplo al menos cuatro capas, con capas sucesivas, de manera alternante que comprenden al menos un polianión o un policatión o un polizwitterión, una cuarta capa que reviste la tercera capa externa, en la que la cuarta capa comprende un polielectrolito de carga opuesta al polielectrolito (segundo polianión o segundo policatión o segundo polizwitterión) de la tercera capa más externa. Preferentemente, la partícula revestida comprende de 2 a 20 capas, más preferentemente de 3 a 20 capas, incluso más preferentemente de 2 a 10 capas, del modo más preferido de 3 a 10 capas. El perfil de liberación de los ingredientes activos del núcleo se puede optimizar para un fin dado variando el número de capas con capas adicionales que típicamente ralentizan la liberación.

Por polianión se entiende una molécula cargada con una carga neta negativa y al menos dos grupos cargados. Por policatión se entiende una molécula cargada con una carga neta positiva y al menos dos grupos cargados. Por polizwitterión se entiende una molécula cargada con una carga neta de al menos dos cargas positivas o dos cargas negativas por medio de la manipulación del pH. De este modo, se puede seleccionar el primer polianión y el segundo polianión a partir del grupo que consiste en alginato, carboximetilamilosa, carboximetilcelulosa, carboximetildextrano, carragenina, sulfato de celulosa, sulfato de condroitina, sulfato de quitosano, sulfato de dextrano, goma arábiga, goma gelan, heparina, ácido hialurónico, pectina, pectinas amidadas, goma xantán, proteínas y glicoproteínas. El primer policatión y el segundo policatión pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en quitosano, dextranos modificados, trimetilamina de hidroximetilcelulosa, lisozima, polilisina, sulfato de protamina, trimetilamina de hidroxietilcelulosa y proteínas.

En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un producto que está seleccionado entre el grupo que consiste en un producto alimentario, un producto para limpieza doméstica, un producto para higiene personal y un producto farmacéutico, en el que cada producto comprende la emulsión de la invención.

5 Por producto alimentario se entiende cualquier producto alimentario para animales o humanos, aunque preferentemente para humanos. De este modo, los productos alimentarios incluyen cualquier tipo de bebida u otro producto alimentario líquido, aperitivos, golosinas y productos de confitería, galletas, rellenos, cubiertas, mezclas para postres, barras de granola, barritas energéticas, polvos estables durante el almacenamiento, pudín, yogur, yogures congelados, helados de crema, cereales, sustitutivos para comidas, productos cocidos, productos de pasta, raciones militares, alimentos especialmente formulados para niños, mayonesa, preparados para ensalada, salsas, salsas para mojar, cremas, jugos, productos para untar, sopas, blanqueadores para café y postres.

10 Los productos para limpieza doméstica incluyen detergentes para lavadora y suavizantes para tejidos en particular cuando incorporan perfumes.

15 Los productos para higiene personal incluyen cremas cutáneas, jabones, pastillas de jabón, geles para baño y ducha, champús, mousses, desodorantes, anti-transpirantes, barras para labios, filtros solares y productos para la higiene bucal tales como pastas de dientes y colutorios.

En un tercer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de una emulsión de la invención, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 20 a) emulsionar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel en la fase acuosa con al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases, en la que al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido es hidrolizable; posteriormente
- b) hidrolizar parcialmente al menos el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido para, de este modo, formar al menos un emulsionante aniónico o catiónico o zwitteriónico para, de este modo, formar un núcleo revestido con la primera capa interna; posteriormente
- 25 c) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna; y posteriormente
- d) aplicar la segunda capa externa a la primera capa interna para, de este modo, formar una emulsión de acuerdo con la invención.

En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona otro procedimiento para la fabricación de la emulsión de la invención, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 30 a) emulsionar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel en la fase acuosa con al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido y al menos un emulsionante aniónico o catiónico o zwitteriónico para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases y, de este modo, formar un núcleo revestido con la primera capa interna; posteriormente
- b) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna; y posteriormente
- 35 c) aplicar la segunda capa externa a la primera capa interna para, de este modo, formar la emulsión de la invención.

En una realización de la invención, los procedimientos para la fabricación de la emulsión de acuerdo con la invención comprenden además las etapas de:

- 40 (a) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna y la segunda capa externa; posteriormente
- (b) aplicar la tercera capa externa a la segunda capa externa para, de este modo, formar la emulsión de la invención; posteriormente y de manera opcional
- (c) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna, segunda capa externa y tercera capa externa; y posteriormente y de manera opcional
- (d) repetir las etapas de aplicación y de lavado para capas sucesivas de polication o polianión o polizwitterión.

45 El procedimiento para emulsionar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel en la fase acuosa con al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases puede comprender las etapas de:

- 50 (a) solubilizar el menos el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido en la fase acuosa o en la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, preferentemente superiores a 40, mas preferentemente superiores a 50, incluso más preferentemente superiores a 60 grados centígrados;
- (b) combinar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel con la fase acuosa;
- (c) emulsionar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel en la fase acuosa a la temperatura a la cual al menos el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido permanece en solución en la fase acuosa o en la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel para, de este modo, producir una emulsión de base;
- 55 (d) enfriar la emulsión de base para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases;

en el que las etapas (a) y (b) pueden invertirse.

Se usan mediciones electroforéticas, por medio de la determinación del potencial-zeta y/o la cara superficial de las gotas parcial o totalmente formadas, con el fin de confirmar la presencia satisfactoria de cada capa y que la carga de cada capa sea alternante. La etapa de aplicación se lleva a cabo por medio de inmersión de la gota parcialmente formada en una solución acuosa del polielectrolito relevante. El grado de aplicación de cada capa se puede controlar variando el pH, la composición iónica de cada solución, la temperatura de cada solución y la fuerza iónica de cada solución. La etapa de lavado se lleva a cabo en un líquido de lavado de agua o en una solución acuosa de pH apropiado y fuerza iónica, seguido de separación de las gotas parcial o totalmente formadas a partir del líquido de lavado por medio, por ejemplo, de centrifugación. Se puede controlar la cantidad de cada capa por medio de la variación de temperatura de líquido de lavado. Las gotas parcial o totalmente formadas se pueden someter a más de un lavado.

Breve Descripción de las Figuras

A continuación se ilustra la invención haciendo referencia a:

Las Figuras 1a y 1b que muestran el comportamiento de enfriamiento y posterior calentamiento respectivamente de una dispersión acuosa de éster de azúcar (P-1670) de 5% en peso/peso usando calorimetría de barrido diferencial;

Las Figuras 2a y 2b que muestran el comportamiento de enfriamiento y posterior calentamiento respectivamente de una dispersión acuosa de monoglicérido (Dimodan HP) de 5% en peso/peso usando calorimetría de barrido diferencial;

Las Figuras 3a y 3b que muestran el comportamiento de enfriamiento y posterior calentamiento respectivamente de una dispersión de aceite de girasol de monoglicérido de 5% en peso/peso (Dimodan HP) usando calorimetría de barrido diferencial; y

La Figura 4 muestra la liberación de aroma de las emulsiones estabilizadas con éster de azúcar-quitosano preparadas en el Ejemplo 4.

Descripción Detallada de la Invención

Ejemplo 1. Propiedades térmicas del éster de azúcar mezclado con agua

Se preparó una dispersión acuosa de éster de azúcar de 5% en peso/peso (Ryoto - P1670, Mitsubishi Foods Corporation, Japón) a temperatura ambiente. Se calentó la dispersión en un calorímetro de barrido diferencial Setaram Micro DSC III. Se introdujeron muestras de aproximadamente 0,7 g en el interior de cubetas de acero inoxidable de 1 cm³ y se evaluaron sobre un intervalo de temperatura de 0 a 99° C con una tasa de 0,5° C/minuto frente a una referencia de agua. Las Figuras 1a y 1b muestran las curvas de enfriamiento y posterior recalentamiento respectivamente a partir de las cuales se observa un episodio exotérmico durante el enfriamiento a medida que el éster de azúcar cristaliza a partir de la solución (figura 1a) y se observa un episodio endotérmico durante el calentamiento a medida que el éster de azúcar se funde (figura 1b).

Ejemplo 2: Propiedades térmicas de un monoglicérido comercial mezclado con agua

Se preparó una dispersión acuosa de monoglicérido de 5% en peso/peso (Dimodan HP, Danisco) a temperatura ambiente. Se calentó la dispersión en un calorímetro de barrido diferencial Setaram Micro DSC III. Se introdujeron muestras de aproximadamente 0,7 g en el interior de cubetas de acero inoxidable de 1 cm³ y se evaluaron sobre un intervalo de temperatura de 0 a 99° C con una tasa de 0,5° C/minuto frente a una referencia de agua. Las Figuras 2a y 2b muestran las curvas de enfriamiento y posterior recalentamiento respectivamente a partir de las cuales se observa un episodio exotérmico durante el enfriamiento a medida que el monoglicérido cristaliza a partir de la solución (figura 2a) y se observa un episodio endotérmico durante el calentamiento a medida que el monoglicérido se funde (figura 2b).

Ejemplo 3: Propiedades térmicas de un monoglicérido comercial mezclado con aceite de girasol

Se preparó una dispersión acuosa de aceite de girasol de monoglicérido de 5% en peso/peso (Dimodan HP, Danisco) a temperatura ambiente. Se calentó la dispersión en un calorímetro de barrido diferencial Setaram Micro DSC III. Se introdujeron muestras de aproximadamente 0,7 g en el interior de cubetas de acero inoxidable de 1 cm³ y se evaluaron sobre un intervalo de temperatura de 0 a 99° C con una tasa de 0,5° C/minuto frente a una referencia de aceite de girasol. Las Figuras 3a y 3b muestran las curvas de enfriamiento y posterior recalentamiento respectivamente, a partir de las cuales se observa un episodio exotérmico durante el enfriamiento a medida que el monoglicérido cristaliza a partir de la solución (figura 3a) y se observa un episodio endotérmico durante el calentamiento a medida que el monoglicérido se funde (figura 3b).

Ejemplo 4: Procedimiento para preparar una emulsión de aceite en agua con gotas de aceite que comprende una segunda capa externa de quitosano sobre una primera capa interna de éster de sacarosa que ha sido parcialmente hidrolizada con anterioridad

5 Se prepara un litro de solución acuosa de éster de azúcar de 1% en peso/peso (Ryoto P-1670, Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation, Japón) en un sorbato de potasio de 0,1% en peso/peso. Se añadieron 2 cm³ de ácido fosfórico a esto para reducir el pH hasta 4,0. Se calentó posteriormente la solución hasta ebullición y se mezclaron 500 cm³ de esta solución caliente con una mezcla de aceite de palma (Creamelt 900, Loders Croklaan) para dar lugar al contenido de aceite requerido. Se añadió mentol a la fase de aceite antes de preparar la emulsión a un nivel para dar 0,08% peso/peso de mentol en la emulsión final. Se homogeneizó la mezcla usando un dispositivo de mezcla de
10 Silverson LR4 que operaba a una velocidad elevada durante 30 segundos y se mantuvo la emulsión resultante a 85° C durante dos minutos. A continuación, se dejó enfriar la emulsión y se almacenó a 4° C. El contenido de aceite de la emulsión fue de 20% en peso/peso. Se lavó la emulsión con agua destilada estéril para retirar el exceso de éster de azúcar y posteriormente se modificó el pH entre 10-12 por medio de la adición gota a gota de 1 mol/dm³ de NaOH en agua. Posteriormente, se centrifugó la emulsión durante 30 minutos a 5000 rpm en una centrifuga Sorvall RC5C con un rotor de 8 x 250 cm³. A continuación, se lavó la emulsión con agua estéril hasta que se alcanzó un pH de 6,8.

Posteriormente se mezcló la emulsión 50:50 peso/peso durante 30 minutos con una solución acuosa de quitosano de 0,2% peso/peso previamente pasterizada (Chitoclear, Primex Ingredients ASA, Noruega), que contenía sorbato de potasio de 0,1%, 2 cm³/litro de ácido fosfórico y NaCl 150 mM a pH 4. Tras lavar una vez con agua destilada, se centrifugó la emulsión a 5000 rpm en una centrifuga Sorvall RC5C y se descartó la fase acuosa. Posteriormente, se
20 mezcló la emulsión 50:50 peso/peso durante 30 minutos con una solución acuosa de quitosano de 0,2% en peso/peso previamente pasterizada que contenía sorbato de potasio de 0,1%, 2 cm³/litro de ácido fosfórico y NaCl 150 mM a pH 4. Se retiró la solución de quitosano en exceso por medio de centrifugación a 5000 rpm en una centrifuga Sorvall RC5C y se descartó la fase acuosa y se substituyó por agua. Tras lavar de manera extensiva con agua destilada, se centrifugó la mezcla y se descartó la fase acuosa. A continuación, se resuspendió la fase de
25 aceite para preparar el producto deseado.

Se preparó una emulsión de control de la misma manera exceptuando que no se incrementó el pH de la solución de lavado hasta un valor de pH 11 antes de introducir la solución de quitosano.

Se llevaron a cabo mediciones de movilidad electroforética en un instrumento de la serie Malvern ZetaSizer Nano con detector por medio de dispersión de luz dinámica con retro-dispersión. Se usó el dato de movilidad para calcular el potencial zeta o la densidad de carga superficial de las gotas. Se prepararon las muestras por medio de dilución en agua desionizada hasta aproximadamente 1% en peso de aceite con el fin de llevar a cabo las mediciones. Se introdujo 1 ml de las muestras preparadas en el interior de las cubetas y se obtuvieron los datos a 25° C. Se analizaron los resultados usando Malvern DTS (Soporte Lógico de Tecnología de Dispersión). La Tabla 1 muestra el
30 el potencial zeta para las dos emulsiones en la cual se puede observar que el tratamiento con álcali ha provocado que el potencial zeta de la emulsión aumente significativamente (significativamente con más carga positiva).
35

Tabla 1: Medición de potencial zeta de las emulsiones del ejemplo 4

Muestra	Potencial zeta (mV)
Emulsión de control	+10,6
Emulsión tratada con álcali	+42,7

Se midió la liberación de aroma por medio de una técnica de inspiración de espectrometría de masas de ionización química a presión atmosférica (APCI-MS) usando un espectrómetro de masas Navigator equipado con una interfase APCI y un soporte lógico de MassLynx y Xcalibur. Este técnica mide la liberación de moléculas volátiles (aroma) en el interior de la cavidad nasal a partir de una muestra de alimento durante el procedimiento de masticado. La técnica implica introducir suavemente el aire exhalado procedente de la nariz en el interior de un espectrómetro de masas en el que se detectan los volátiles en forma de iones protonados [M+H]⁺. El sujeto bebió un sorbo de 2,5 ml de la muestra, se enjuagó la boca, se la tragó y posteriormente masticó a una tasa de aproximadamente 1 acción de masticado por segundo con una tasa de respiración de entre 6-8 inspiraciones por minuto durante 5 minutos.
40 Trascurrido este tiempo el panelista se lavó la boca con agua antes de tomar una segunda muestra. Se tomó una muestra de cada producto por duplicado o triplicado. Se integraron los cromatogramas obtenidos y se representaron gráficamente las cuentas de área media para cada pico de exhalación en función del tiempo y se presentaron los resultados como perfiles de tiempo-intensidad. Los resultados se obtuvieron por duplicado.
45

Otros detalles de la técnica se pueden encontrar en "Atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for in-vivo analysis of volatile flavour release", Blake et al., Food Chem., 71(3), 327-338 (2000). Los perfiles de liberación de aroma se muestran en la figura 4 y muestran que la emulsión preparada con el pre-tratamiento alcalino proporciona una liberación más sostenida de aroma de mentol. Este resultado es coherente con las partículas de emulsión cargadas más positivamente que interactúan de manera más favorable con las superficies definidas por la cavidad oral.
50

Ejemplo 5: Procedimiento para preparar una emulsión de aceite en agua con gotas de aceite que comprenden una segunda capa externa de quitosano sobre una primera capa interna de éster de monoglicérido que ha sido parcialmente hidrolizada con anterioridad.

5 Se preparó un litro de solución acuosa de monoglicérido de 1% en peso/peso (Dimodan HP, Danisco) más
 10 Polisorbate 60 de 0,05% en peso/peso (Tween 60, Uniquema) en sorbato de potasio de 0,1% en peso/peso. Se
 añadieron 20 cm³ de ácido fosfórico a esto para reducir el pH hasta 4,0. Posteriormente se calentó la solución hasta
 85° C y se homogeneizaron 500 cm³ de la solución caliente con una mezcla de aceite de palma (Creamlet 900,
 15 Loders Croklaan) para dar el contenido de aceite requerido. Se homogeneizó la mezcla usando un dispositivo de
 mezcla Silverson LR4 que operaba a velocidad elevada durante 30 segundos y se mantuvo la emulsión resultante a
 85° C durante dos minutos. A continuación, se dejó enfriar la mezcla y se almacenó a 4° C. El contenido de aceite de
 la emulsión fue de 20% en peso/peso. Posteriormente, se trató la emulsión de manera idéntica a como se ha
 explicado en el ejemplo 4 y se llevaron a cabo las mediciones de movilidad electroforética en una emulsión de
 acuerdo con la invención y sobre un control preparado de la misma manera exceptuando que no se aumentó el pH
 de la solución de lavado hasta pH 11 antes de introducir la solución de quitosano. La Tabla 2 muestra el potencial
 zeta para las dos emulsiones en las cuales se puede observar que el tratamiento con álcali ha provocado que el
 potencial zeta de la emulsión aumente significativamente (significativamente más carga positiva).

Tabla 2: Medición de potencial zeta de las emulsiones del ejemplo 5

Muestra	Potencial zeta (mV)
Emulsión de control	-4,43
Emulsión tratada con álcali	+17,8

Ejemplo 6: Procedimiento para preparar una emulsión de aceite en agua con gotas de aceite que comprenden una segunda capa externa de quitosano sobre una primera capa interna de ácido palmítico que ha sido parcialmente hidrolizada con anterioridad

20 Se prepararon una emulsión de acuerdo con la invención y una emulsión de control de la misma forma que se ha
 descrito anteriormente para el ejemplo 5 exceptuando que se sustituyó el monoglicérido de 1% en peso/peso por
 ácido palmítico de 1% en peso/peso (Sigma PO500). La Tabla 3 muestra el potencial zeta para las dos emulsiones
 en la cual se puede observar que el tratamiento con álcali ha provocado que el potencial zeta de la emulsión
 25 aumente significativamente (significativamente más cara positiva).

Tabla 3: Medición de potencial zeta de las emulsiones del ejemplo 6

Muestra	Potencial zeta (mV)
Emulsión de control	+0,5
Emulsión tratada con álcali	+32,0

Ejemplo 7: Procedimiento para preparar un emulsión de aceite en agua con gotas de aceite que comprenden una segunda capa externa de lisozima sobre una primera capa interna de éster de sacarosa que ha sido parcialmente hidrolizada con anterioridad

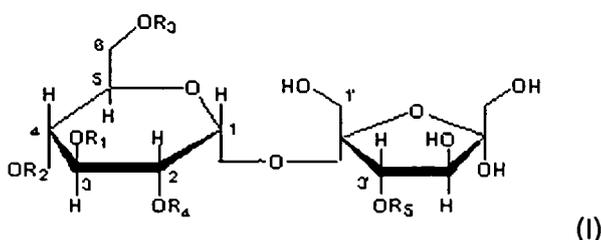
30 Se prepararon una emulsión de acuerdo con la invención y una emulsión de control de la misma forma que se ha
 descrito anteriormente para el ejemplo 4 exceptuando que se sustituyó la solución acuosa de quitosano de 0,2% en
 peso/peso (Chitoclear, Primex Ingredients ASA, Noruega) que contenía sorbato de potasio 0,1%, ácido fosfórico 2
 cm³/litro y NaCl 150 mM a pH 4 por una solución acuosa de lisozima de 0,2% en peso/peso. La Tabla 4 muestra el
 potencial zeta de las dos emulsiones en la cual se puede observar que el tratamiento con álcali ha provocado que el
 35 potencial zeta de la emulsión aumentara significativamente (significativamente menos carga negativa). En este caso,
 la carga es todavía negativa lo que puede ser debido al hecho de que la emulsión de control presentaba una carga
 mucho más negativa.

Tabla 4: Medición de potencial zeta de las emulsiones del ejemplo 6

Muestra	Potencial zeta (mV)
Emulsión de control	-14,7
Emulsión tratada con álcali	-4,4

REIVINDICACIONES

1. Una emulsión estable que comprende una gota dispersada en una fase acuosa, comprendiendo la gota un núcleo, una primera capa interna que reviste el núcleo y una segunda capa externa que reviste la primera capa interna, en la que el núcleo comprende al menos una fase continua de aceite líquido o de aceite en forma de gel, en la que la primera capa interna comprende al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido y al menos un emulsionante aniónico o catiónico o zwitteriónico, la segunda capa externa comprende un primer polication o un primer polianión o un primer polizwitterión de carga opuesta a la de la primera capa interna, y en la que el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido forma una solución en la fase acuosa o en la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel a temperaturas superiores a temperatura ambiente, preferentemente superiores a 40, más preferentemente superiores a 50, incluso más preferentemente superiores a 60 grados centígrados.
2. Una emulsión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el núcleo está seleccionado entre el grupo que consiste en un aceite líquido, un aceite en forma de gel, una emulsión de agua en aceite líquido, una emulsión de agua en aceite en forma de gel, una emulsión múltiple en la que la fase continua es un aceite líquido o un aceite en forma de gel y una dispersión de fase continua de aceite líquido o aceite en forma de gel.
3. Una emulsión de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la fase continua de aceite líquido o aceite en forma de gel está seleccionada entre el grupo que consiste en aceite vegetal, aceite animal, aceite mineral o aceite sintético.
4. Una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido es al menos parcialmente cristalino.
5. Una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido está seleccionado entre el grupo que consiste en éster de sacarosa, un éster de (poli)-glicerol de un ácido graso y un éster de sorbitán.
6. Una emulsión de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el éster de sacarosa tiene la fórmula (I)



- en la que R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son, independientemente unos de otros, cualquier radical no tóxico de ácido graso, tal como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido laúrico, ácido erúico y otros radicales de ácido graso.
7. Una emulsión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el emulsionante aniónico está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido esteárico y ácido palmítico.
8. Una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el emulsionante catiónico está seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de bencetonio, cloruro de hidroxipropil guar e hidroxipropil trimonio y cloruro de guar e hidroxipropil trimonio.
9. Una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el emulsionante zwitteriónico está seleccionado entre el grupo que consiste en lecitina, cocamidopropil betaína, dodecil betaína, fosfatidiletanolamina y fosfatidilcolina.
10. Una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende de manera adicional una tercera capa externa que reviste la segunda capa externa, comprendiendo la tercera capa externa al menos un segundo polianión o al menos un segundo polication o al menos un segundo polizwitterión de carga opuesta a la de la segunda capa externa.
11. Una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el primer polianión, o de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el segundo polianión está seleccionado entre el grupo que consiste en alginato, carboximetilamilosa, carboximetilcelulosa, carboximetildextrano, carragenina, sulfato de celulosa, sulfato de condroitina, sulfato de quitosano, sulfato de dextrano, goma arábiga, goma gelán, heparina, ácido hialurónico, pectina, pectinas amidadas, goma xantán, proteínas y glicoproteínas.
12. Una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el primer polication, o de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en la que el segundo polication está seleccionado entre el

grupo que consiste en quitosano, dextranos modificados, trimetilamina de hidroximetilcelulosa, lisozima, polilisina, sulfato de protamina, trimetilamina de hidroxietilcelulosa y proteínas.

13. Un procedimiento de fabricación de una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:

- 5 a) emulsionar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel en la fase acuosa con al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases, en la que al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido es hidrolizable; posteriormente
- 10 b) hidrolizar parcialmente al menos el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido para, de este modo, formar al menos un emulsionante aniónico o catiónico o zwitteriónico para, de este modo, formar un núcleo revestido con la primera capa interna; posteriormente
- c) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna; y posteriormente
- d) aplicar la segunda capa externa a la primera capa interna para, de este modo, formar una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

14. Un procedimiento para la fabricación de una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:

- a) emulsionar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel en la fase acuosa con al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido y al menos un emulsionante aniónico o catiónico o zwitteriónico para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases y, de este modo, formar un núcleo revestido con la primera capa interna; posteriormente
- 20 b) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna; y posteriormente
- c) aplicar la segunda capa externa a la primera capa interna para, de este modo, formar la emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

15. Un procedimiento para la fabricación de una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 que comprende las etapas de la reivindicación 13 o la reivindicación 14 y posteriormente:

- 25 (a) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna y la segunda capa externa; posteriormente
- (b) aplicar la tercera capa externa a la segunda capa externa para, de este modo, formar la emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11; a continuación opcionalmente
- (c) lavar el núcleo revestido con la primera capa interna, segunda capa externa y tercera capa externa; y a continuación opcionalmente
- 30 (d) repetir las etapas de aplicación y de lavado para capas sucesivas de policatión o polianión o polizwitterión.

16. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 13 a 15 en el que la etapa de emulsiónado de la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel de la fase acuosa con al menos un emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases comprende las etapas de:

- 35 (a) solubilizar el menos el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido en la fase acuosa o en la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, preferentemente superiores a 40, mas preferentemente superiores a 50, incluso más preferentemente superiores a 60 grados centígrados;
- (b) combinar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel con la fase acuosa;
- 40 (c) emulsionar la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel en la fase acuosa a la temperatura a la cual al menos el emulsionante no cargado al menos parcialmente sólido permanece en solución en la fase acuosa o en la fase de aceite líquido o aceite en forma de gel para, de este modo, producir una emulsión de base;
- (d) enfriar la emulsión de base para, de este modo, formar una interfase sólida entre las dos fases;

en el que las etapas (a) y (b) pueden invertirse.

- 45 17. Un producto seleccionado entre el grupo que consiste en un producto alimentario, un producto para la limpieza doméstica, un producto para la higiene personal y un producto farmacéutico, en el que cada producto comprende una emulsión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

Fig. 1a.

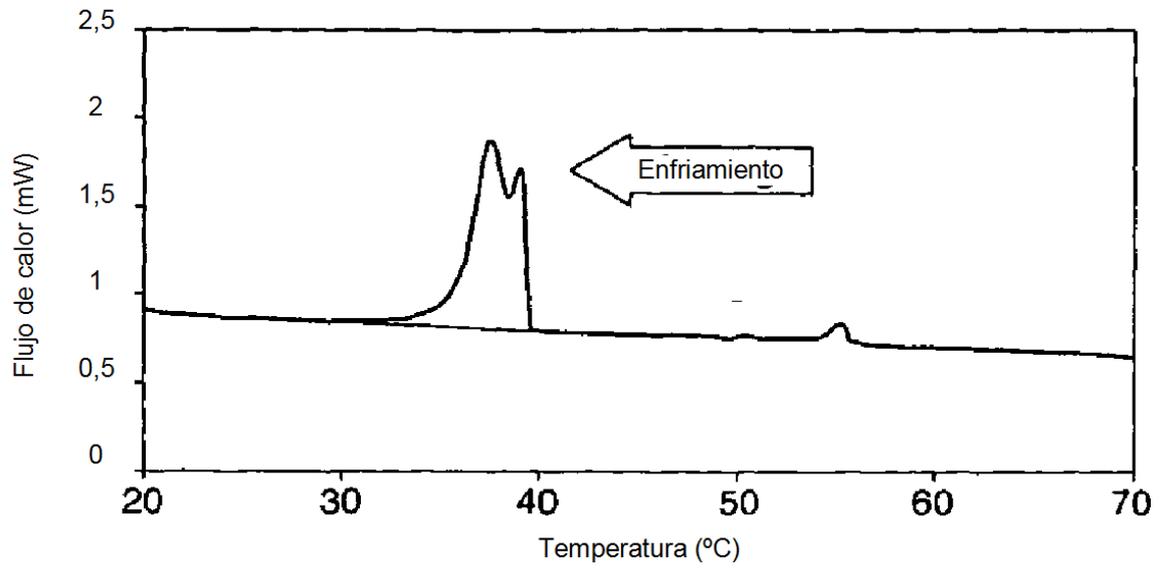


Fig. 1b.

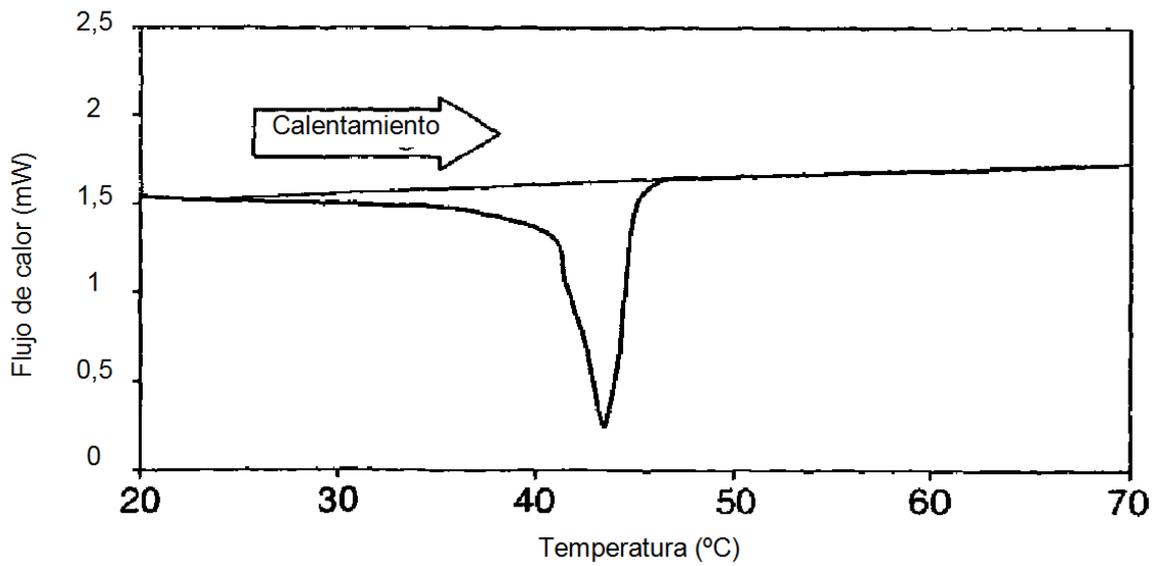


Fig.2a.

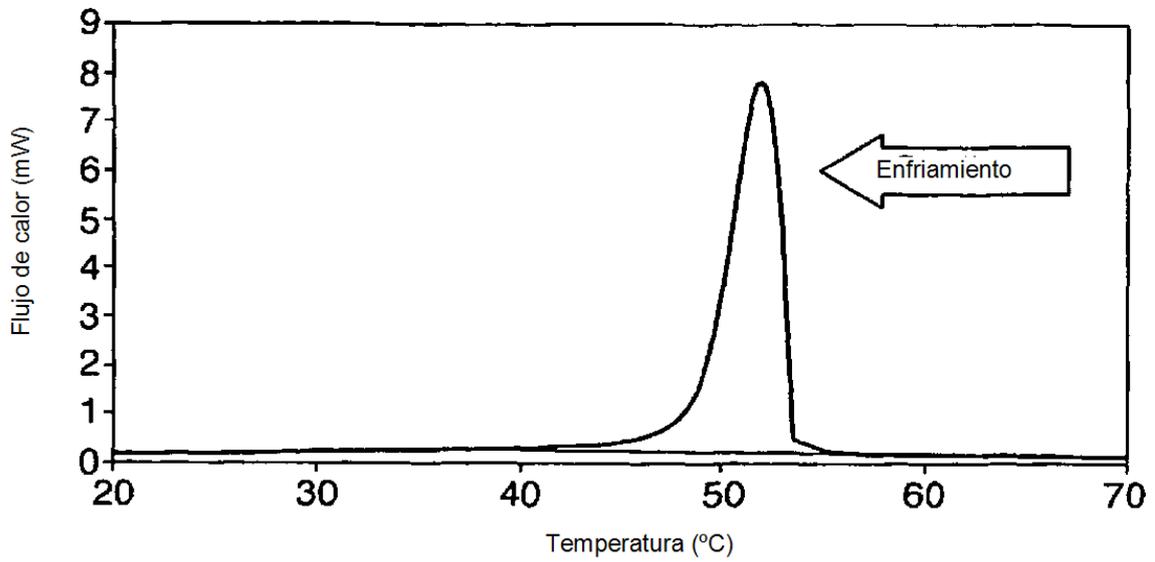


Fig.2b.

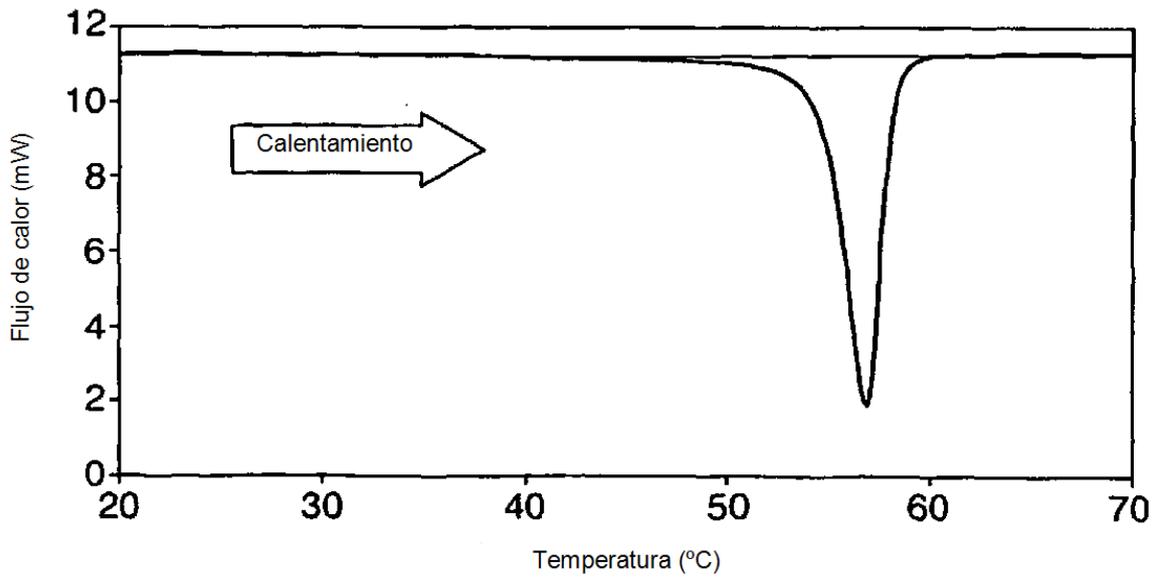


Fig.3a.

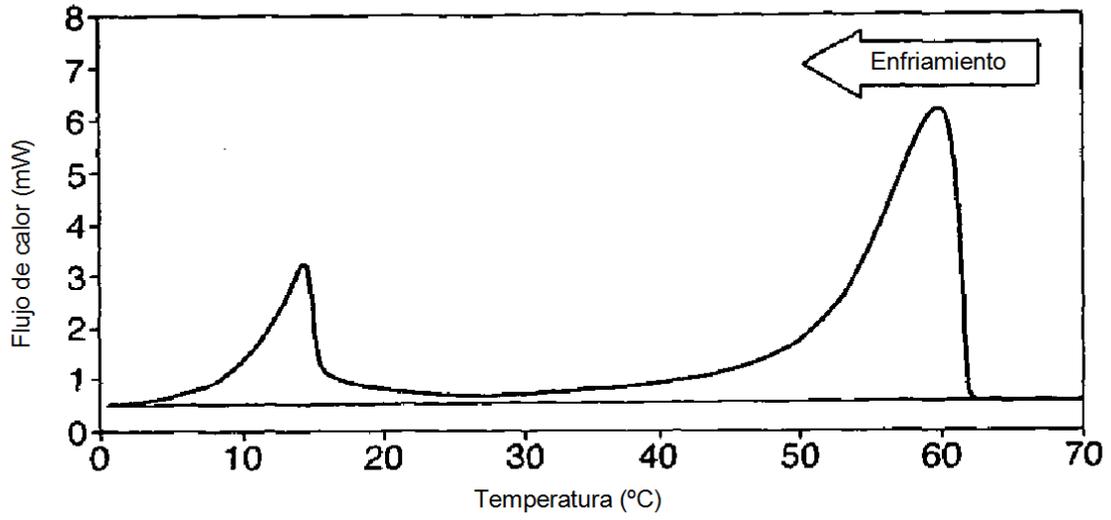


Fig.3b.

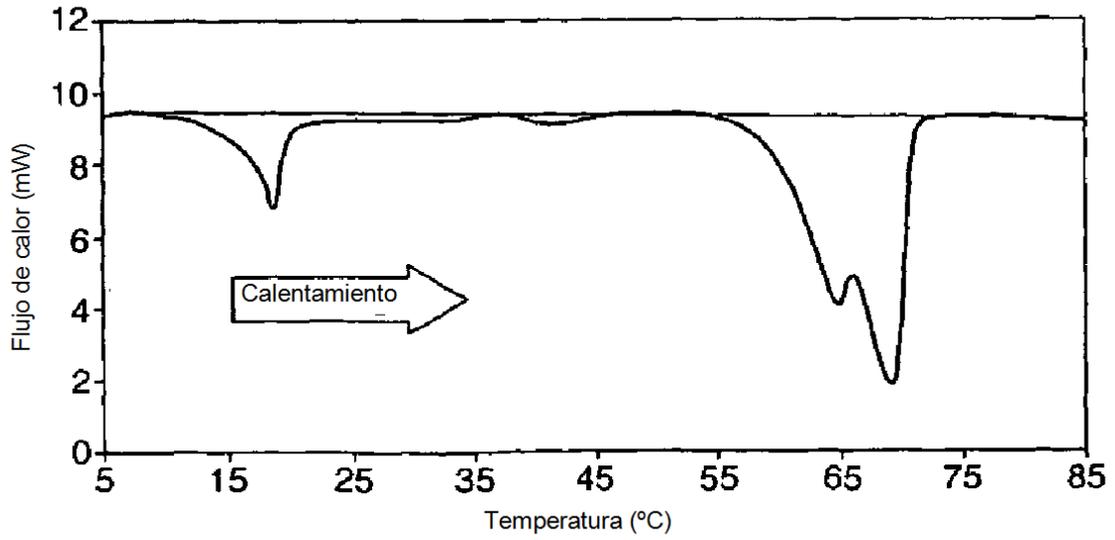


Fig.4.

