

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 898**

51 Int. Cl.:

A61Q 19/00	(2006.01) A61K 8/73	(2006.01)
C08B 31/00	(2006.01) A61K 8/04	(2006.01)
C08B 31/02	(2006.01) B01F 17/00	(2006.01)
C08B 31/08	(2006.01) D21H 17/16	(2006.01)
C08F 2/24	(2006.01) D21H 17/17	(2006.01)
A23L 29/10	(2006.01)	
A23L 29/219	(2006.01)	
A61K 8/06	(2006.01)	
C08B 31/04	(2006.01)	
C12P 19/18	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2005** **E 05076605 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017** **EP 1743693**

54 Título: **Emulsionante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:
COÖPERATIE AVEBE U.A. (100.0%)
PRINS HENDRIKPLEIN 20
9641 GK VEENDAM, NL

72 Inventor/es:
DE VRIES, HENDRIK JAN;
SEMEIJN, CINDY y
BUWALDA, PIETER LYKLE

74 Agente/Representante:
DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 625 898 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

Emulsionante

5 La presente invención se refiere a la utilización de un emulsionante, a un procedimiento para preparar dicho emulsionante y a su utilización en diversas aplicaciones, principalmente aplicaciones alimentarias y cosméticas.

10 Muchos productos que se encuentran en la vida cotidiana, en particular los productos alimenticios y cosméticos, son ejemplos de sistemas coloidales. Los sistemas coloidales se caracterizan por la presencia de pequeñas partículas de sólidos, líquidos o gases distribuidas de manera homogénea por todo el volumen de un portador. Las partículas se denominan a menudo fase dispersada o discontinua del sistema coloidal, mientras que el soporte se denomina habitualmente fase continua. Entre los ejemplos típicos de sistemas coloidales se incluyen el helado y el pan, en los que la fase dispersada consiste en pequeñas burbujas de aire, y los aliños de ensalada, en los que las fases dispersadas están compuestas por pequeñas gotitas de aceite líquido dispersadas en una fase continua acuosa líquida.

15 Un sistema coloidal en el que tanto la fase dispersada como la fase continua son líquidos se clasifica como una emulsión. Una emulsión es una mezcla íntima de dos líquidos inmiscibles, en la que una fase líquida está dispersada en la otra en forma de pequeñas gotitas. Las emulsiones tradicionales se clasifican según la composición de las fases. Si la fase continua es agua y la fase discontinua es aceite, la emulsión se clasifica como una emulsión de aceite en agua (O/W). La situación inversa se denomina emulsión de agua en aceite (W/O). En general, las emulsiones O/W son blancas y cremosas, mientras que las emulsiones W/O son de color más oscuro y tienen una textura aceitosa.

20 Todos los sistemas coloidales, incluidas las emulsiones, tienen en común que habitualmente requieren una estabilización para evitar su separación en dos fases. Existen diferentes requisitos de estabilización para emulsiones sólidas y líquidas. Por ejemplo, en una dispersión untada de grasa, tal como la margarina, la emulsión de W/O se estabiliza esencialmente mediante grasa cristalizada en una red tridimensional. Un sistema de emulsión líquida es un sistema más dinámico. Cuando se agita vigorosamente aceite en agua, se obtiene una forma bruta de una emulsión. Esta emulsión es muy inestable; el sistema se separará en capas de aceite y agua en poco tiempo. Para estabilizar estas emulsiones se utilizan emulsionantes.

25 En las industrias alimentaria y cosmética se utilizan varios productos y composiciones químicos como emulsionantes. En muchas funciones, los emulsionantes también actúan como estabilizantes de la viscosidad o fluidez de la fase continua de la emulsión. Habitualmente, se desea que la emulsión tenga una larga estabilidad de conservación, y el emulsionante puede ayudar a conseguir ese objetivo.

30 La goma arábiga es preferente en muchas aplicaciones por su estabilidad de conservación, en particular en el almacenamiento refrigerado o congelado de emulsiones. Se ha utilizado como emulsionante y estabilizador en alimentos, tales como dulces, jarabes, emulsiones de aceite aromatizante, helados y bebidas. Es un heteropolisacárido ramificado sustituido, caracterizado por una extrema solubilidad en agua, una baja viscosidad y la ausencia de olor, color y sabor. Es una goma natural que se produce en Oriente Medio y África. Sin embargo, es un producto caro y su suministro y calidad son impredecibles.

35 En muchas aplicaciones, la goma arábiga se puede sustituir por almidones con alquilsuccinato o alquenilsuccinato. En particular, los almidones con octenilsuccinato se han utilizado ampliamente como emulsionantes. La utilización de estos almidones puede reducir los costes y mejorar la estabilidad en el suministro.

40 El almidón en sí mismo no es adecuado para su utilización como emulsionante porque carece de los grupos lipófilos necesarios. Por lo tanto, no es compatible con sistemas que comprenden sustancias insolubles en agua. Se pueden introducir características anfífilas en el almidón mediante su tratamiento con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico, tal como anhídrido octenilsuccínico, para formar un almidón con alquil o alquenil dicarboxílico. Como resultado de esta modificación, el almidón se estabiliza en soluciones acuosas, de manera que se obstaculiza la retrogradación. Una ventaja significativa de estos almidones es que se mantiene su hidrofilia, a la vez que se introduce hidrofobia.

45 El documento EP 0332027 da a conocer un emulsionante de almidón modificado que comprende, entre otros componentes, grupos hidrófobos, en el que el almidón se degrada enzimáticamente mediante la separación de unidades individuales de azúcar (maltosa) utilizando, por ejemplo, beta-amilasa (EC 3.2.1.2).

50 Para muchas aplicaciones, persiste la necesidad de mejoras adicionales en la estabilidad de las emulsiones y, de este modo, de emulsionantes mejorados. En este contexto se desarrolló la presente invención.

55 La presente invención da a conocer la utilización de un emulsionante que presenta unas propiedades estabilizadoras de emulsiones. En particular, la presente invención da a conocer la utilización de un almidón hidrófobo como emulsionante, obteniéndose dicho almidón hidrófobo mediante un procedimiento que comprende las etapas de a)

eterificación, esterificación o amidación de un almidón con un reactivo hidrófobo que comprende una cadena de alquilo o alqueno que tiene de 7 a 24 átomos de carbono y b) conversión enzimática de dicho almidón utilizando una amilomaltasa (EC 2.4.1.25) o una enzima de ramificación de 1,4- α -glucano (EC 2.4.1.18). No sólo se puede utilizar un emulsionante, según la presente invención, para estabilizar emulsiones compuestas de dos fases líquidas inmiscibles, sino que también se puede utilizar para estabilizar otros tipos de sistemas coloidales, de forma más destacada espumas compuestas por una fase gaseosa dispersada en una fase continua líquida, oleosa o acuosa. Otras ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de los ejemplos adjuntos.

El almidón en el que se basa la utilización de un emulsionante, según la presente invención, puede derivarse, en principio, de cualquier fuente vegetal. Se pueden utilizar almidones de raíz o de tubérculo, tales como almidón de yuca o de patata, y almidones de cereales y frutas, tales como almidones de maíz, arroz, trigo o cebada. También se pueden utilizar almidones de leguminosas, tales como almidones de guisantes o de judías.

Los almidones naturales tienen habitualmente una proporción más o menos fija de los dos componentes del almidón, la amilosa y la amilopectina. De algunos almidones, tales como el almidón de maíz o de arroz, existe una variedad natural que contiene esencialmente sólo amilopectina. Estos almidones, que normalmente se denominan almidones cerosos, también pueden utilizarse. De otros almidones, tales como almidón de patata o de yuca, existen variedades genéticamente modificadas o mutantes que también contienen esencialmente sólo amilopectina. Cabe puntualizar que la utilización de estas variedades, que comprenden habitualmente más del 80% en peso, de manera preferente, más del 95% en peso, con respecto al peso en seco del almidón, de amilopectina, está también dentro del alcance de la presente invención. Finalmente, también se pueden utilizar variedades de almidón que son ricas en amilosa, tales como almidón de patata con un contenido elevado de amilosa, para la preparación de un emulsionante según la presente invención. Según la presente invención, se pueden utilizar almidones de todas las proporciones de amilosa con respecto a amilopectina.

A efectos de preparar un emulsionante para su utilización, según la presente invención, el almidón debe someterse a dos tratamientos. Tiene que someterse a una conversión enzimática con una amilomaltasa (E.C.2.4.1.25) o una enzima de ramificación de 1,4- α -glucano (EC 2.4.1.18) y tiene que hacerse reaccionar con un reactivo hidrófobo. Se ha descubierto que es posible realizar estos tratamientos en cualquier orden a efectos de lograr buenas cualidades del producto. Cuando el almidón se trata en primer lugar con la enzima y, a continuación, se hace reaccionar con el reactivo hidrófobo, se ha descubierto que es posible conseguir un grado más elevado de sustitución (DS) en la hidrofobización, lo cual conduce a una mayor capacidad estabilizadora en las emulsiones. Además, si el almidón se trata en este orden, se obtiene habitualmente un producto más homogéneo. Por otra parte, cuando el almidón se hace reaccionar en primer lugar con el reactivo hidrófobo y, a continuación, se somete a la acción de la enzima, se obtiene un producto más puro que requiere relativamente pocos tratamientos de purificación y de lavado.

La enzima que se utiliza para convertir enzimáticamente el almidón, según la presente invención, es una amilomaltasa (E.C.2.4.1.25) o una enzima de ramificación de 1,4- α -glucano (EC 2.4.1.18).

Según una realización preferente de la presente invención, el almidón se trata en un medio acuoso con una enzima de la clase de las 4- α -glucanotransferasas (E.C.2.4.1.25) o una enzima cuya actividad corresponde a dicha enzima. La actividad típica y pertinente de una enzima de esta clase es que transfiere un segmento de un 1,4- α -D-glucano a una nueva posición 4 en un aceptor, que puede ser una glucosa o un 1,4- α -D-glucano, tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento EP-A-0 932 444.

Una 4- α -glucanotransferasa se puede obtener de diversos organismos. A partir de la bibliografía se sabe que estas enzimas aparecen en representantes de los organismos eucariotas y de las bacterias. Se sabe, además, que estas enzimas están presentes en representantes de las bacterias arqueas. Es preferente utilizar una 4- α -glucanotransferasa que sea resistente a temperaturas bastante elevadas, por ejemplo, una temperatura de aproximadamente 70°C. Entre los ejemplos típicos se incluyen 4- α -glucanotransferasas de *Thermus thermophilus*, *Thermotoga maritima*, y representantes termófilos de las bacterias arqueas. Sin embargo, también se pueden utilizar 4- α -glucanotransferasas no termoestables, por ejemplo, de la patata o *Escherichia coli*, respectivamente, D-enzima y amilomaltasa. La 4- α -glucanotransferasa no debe presentar actividad de α -amilasa, lo cual se puede conseguir fácilmente por un experto en la materia, por ejemplo, mediante purificación.

Según otra realización preferente de la presente invención, el almidón se trata en un medio acuoso con una enzima de la clase de las enzimas de ramificación de 1,4- α -glucano (EC 2.4.1.18), o una enzima cuya actividad corresponde a dicha enzima. Este tipo de enzima transfiere un segmento de una cadena de 1,4- α -D-glucano a un grupo hidroxilo primario en una cadena de glucano similar, tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento EP-A-0 690 170.

Una enzima de ramificación de 1,4- α -glucano puede obtenerse a partir de muchas fuentes, por ejemplo, a partir de bacterias de la especie *Bacillus stearothermophilus*. En el documento EP-A-0 418 945 se da a conocer un ejemplo específico de dicha enzima de ramificación de 1,4- α -glucano.

La conversión enzimática se puede llevar a cabo tanto con almidón gelatinizado como con almidón que está todavía en forma granular, pero que se ha llevado a un estado hinchado, es decir, en un estado parcialmente gelatinizado. Sin embargo, es preferente que el almidón esté en un estado gelatinizado. La gelatinización se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua en un dispositivo de inyección de vapor (por ejemplo, una caldera de inyección de vapor o "jet-cooker"). La enzima se puede añadir antes o después de la gelatinización, siendo esto último preferente.

Las condiciones de reacción para llevar a cabo la conversión enzimática dependen del tipo de almidón y de la glicosiltransferasa utilizada, y los expertos en la materia pueden determinarlas fácilmente, por ejemplo, basándose en las publicaciones mencionadas anteriormente referentes a las 4- α -glucanotransferasas y las enzimas de ramificación de 1,4- α -glucano. En la práctica, esto se realiza habitualmente a un pH y una temperatura en los que la enzima tiene actividad y estabilidad óptimas, o a un pH y una temperatura próximos a los mismos. La cantidad de enzima utilizada no es particularmente crítica y depende principalmente del tiempo que se asigna deseablemente para la conversión.

El progreso de la conversión enzimática puede seguirse, de nuevo dependiendo del tipo de enzima elegido, mediante la medición de la viscosidad o la resistencia del gel. Habitualmente, la conversión enzimática se detiene cuando se alcanza una situación de equilibrio y no se produce ninguna conversión adicional.

Después de que haya tenido lugar la conversión enzimática deseada, la enzima se puede desactivar, si se desea, por ejemplo, mediante el calentamiento de la mezcla de reacción. En el caso de que la conversión enzimática se haya llevado a cabo utilizando un almidón parcialmente gelatinizado, la gelatinización puede llegar a completarse después de la desactivación de la enzima mediante calentamiento. Si se desea, la enzima puede extraerse del almidón mediante técnicas de separación conocidas, tal como diálisis.

Según la presente invención, se une un sustituyente hidrófobo a un almidón mediante un enlace éter, éster o amida.

Cuando el grupo hidrófobo se une al almidón a través de un enlace éter, el reactivo hidrófobo comprende, de manera preferente, un grupo haluro, halohidrina, epóxido o glicidilo como sitio reactivo. La cadena de alquilo del agente puede variar de 4 a 24 átomos de carbono, de manera preferente, de 7 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos adecuados de reactivos hidrófobos para proporcionar un enlace éter, el bromuro de cetilo, el bromuro de laurilo, el óxido de butileno, los alcoholes grasos de soja epoxidados, los alcoholes grasos de linaza epoxidados, el alil glicidil éter, el propil glicidil éter, el butil glicidil éter, el decano glicidil éter, el lauril glicidil éter, el lauril fenil glicidil éter, el miristoil glicidil éter, el cetil glicidil éter, el palmitil glicidil éter, el estearil glicidil éter, el linolil glicidil éter y mezclas de los mismos. Otros agentes de eterificación que pueden utilizarse para reaccionar con el almidón, según la presente invención, son los haluros de alquilo que contienen, como mínimo, cuatro átomos de carbono, tales como 1-bromodecano, 10-bromo-1-decanol y 1-bromododecano.

En una realización de la presente invención, se introduce un grupo hidrófobo cargado. Se puede unir un grupo catiónico hidrófobo a través de un enlace éter mediante la reacción del almidón con un reactivo que comprende un grupo amonio cuaternario, por ejemplo una sal de 1-cloro-2-hidroxi-3-propiltrialquilamonio o una sal de glicidiltrialquilamonio. Las cadenas de alquilo de este grupo amonio cuaternario pueden variar de 1 a 24 átomos de carbono, de manera preferente, de 7 a 20 átomos de carbono, en las que, como mínimo, una de las cadenas de alquilo del grupo amonio cuaternario comprende de 4 a 24 átomos de carbono. De manera preferente, las otras cadenas de alquilo tienen menos de 7 átomos de carbono. Por ejemplo, se pueden aplicar como reactivo de cationización hidrófobo una sal de 1-cloro-2-hidroxi-3-propildimetilaurilamonio, una sal de 1-cloro-2-hidroxi-3-propildimetilmiristoilamonio, 1-cloro-2-hidroxi-3-propildimetilcetilo, 1-cloro-2-hidroxi-3-propildimetilestearilo, sal de glicidildimetilaurilamonio, sal de glicidildimetilmiristoilamonio, sal de glicidildimetilcetilamonio, sal de glicidildimetilestearilamonio, haluro de dialquilaminoetilo o mezclas de los anteriores. Se puede introducir un grupo catiónico hidrófobo mediante la reacción con grupos amonio terciarios, tales como sal de cloruro de hidrógeno de cloroetilalquilamina. La cadena de alquilo de este grupo amonio terciario puede variar de 1 a 24 átomos de carbono. La reacción para introducir el grupo catiónico hidrófobo puede realizarse de forma análoga al procedimiento dado a conocer en el documento EP-A-0 189 935. Se puede unir un grupo aniónico hidrófobo mediante la aplicación de un ácido 2-cloro-aminodialquilcarboxílico como reactivo, por ejemplo, de forma análoga al procedimiento dado a conocer en el documento EP-A-0 689 829.

Cuando el grupo hidrófobo se une al almidón a través de un enlace éster, pueden aplicarse varios tipos de reactivos, tales como anhídridos de alquilo. La cadena de alquilo puede variar de 4 a 24 carbonos, de manera preferente, de 7 a 20 átomos de carbono. Especialmente, los anhídridos mixtos, tales como anhídrido octanoico acético, anhídrido decanoico acético, anhídrido lauroilacético, anhídrido miristoilacético, son anhídridos de alquilo adecuados.

En una realización preferente de la presente invención, se pueden unir grupos aniónicos hidrófobos al almidón con amilopeptina. Esto puede lograrse mediante la reacción del almidón específico con un anhídrido alquilsuccínico o un anhídrido alquenilsuccínico. La cadena de alquilo puede variar de 4 a 24 carbonos, de manera preferente, de 7 a 20 átomos de carbono. El anhídrido octenilsuccínico, el anhídrido nonilsuccínico, el anhídrido decilsuccínico, el anhídrido dodecenilsuccínico son los que se aplican más habitualmente. La reacción de esterificación para introducir

los grupos de alquilsuccinato o alquenilsuccinato deseados se puede realizar de cualquier manera conocida, por ejemplo, de forma análoga al procedimiento dado a conocer en el documento US-A-5.776.476. De manera preferente, el almidón se hace reaccionar con un anhídrido alquilsuccínico o alquenilsuccínico que comprende un grupo alquilo o alqueno que tiene de 8 a 12 átomos de carbono. En particular, son preferentes el anhídrido octenilsuccínico, el anhídrido nonilsuccínico, el anhídrido decilsuccínico, el anhídrido dodecenilsuccínico, mientras que el más preferente es el anhídrido octenilsuccínico. Por consiguiente, el almidón con alquilsuccinato o alquenilsuccinato es, de manera preferente, almidón con octenilsuccinato, nonilsuccinato, decilsuccinato o dodecenilsuccinato, de manera incluso más preferente, almidón con octenilsuccinato.

Para la preparación de un grupo hidrófobo unido al almidón con carboximetil amilopectina mediante un grupo amida, se puede aplicar de forma análoga el procedimiento dado a conocer en el documento WO-A-94/24169. Entre los ejemplos de reactivos adecuados para la introducción de un grupo amida se incluyen aminas grasas que comprenden grupos hidrocarburos saturados o insaturados que tienen de 8 a 30 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburos ramificados no se excluyen, pero son preferentes las cadenas lineales. De manera preferente, el radical graso se origina a partir de una amina grasa C_{12} a C_{24} . Se obtienen resultados particularmente favorables si la amina grasa se selecciona del grupo que comprende n-dodecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, cocoamina, seboamina, N-sebo-1,3-diaminopropano hidrogenado, sebo-1,3-diaminopropano N-hidrogenado y N-oleil-1,3-diaminopropano. Dichas aminas grasas son conocidas con los nombres comerciales de Armeen y Duomeen (AKZO Chemicals).

El grado de sustitución hidrófoba, es decir, el DS, definido como el número promedio de moles de sustituyentes hidrófobos por unidades de glucosa en moles, logrado en un procedimiento, según la presente invención, puede variar particularmente dependiendo de la aplicación prevista del producto. En general, el DS será mayor que cero, de manera preferente, de 0,005 a aproximadamente 0,5, de manera más preferente, de 0,01 a 0,1. Es sorprendente observar que incluso un DS muy pequeño conduce a un efecto relativamente grande.

La reacción con el reactivo hidrófobo se puede llevar a cabo en una suspensión del almidón, es decir, utilizando almidón que no está pregelatinizado, en una suspensión del almidón, o en condiciones semisecas. Cuando la hidrofobización se lleva a cabo después de la conversión enzimática, el almidón habitualmente ya está gelatinizado.

De manera preferente, se utiliza agua como disolvente cuando la reacción se lleva a cabo en suspensión o solución. Cuando el reactivo hidrófobo utilizado tiene una solubilidad baja en agua, se pueden utilizar combinaciones de agua y disolventes orgánicos mezclables con agua adecuados. Entre los disolventes orgánicos adecuados se incluyen, pero sin limitarse a éstos, metanol, etanol, i-propanol, n-propanol, t-butanol, sec-butanol, metil etil cetona, tetrahidrofurano, dioxano y acetona. La reacción en solución se realiza, de manera preferente, utilizando una mezcla de reacción que comprende más del 20% en peso del almidón y menos del 80% en peso del disolvente. De manera más preferente, el contenido de almidón en la mezcla de reacción se encuentra entre el 20% y el 40% en peso, mientras que el contenido de disolvente se encuentra, de manera preferente, entre el 80% y el 60% en peso. Si se desea, la solución puede concentrarse y/o purificarse, por ejemplo, utilizando diálisis, ultrafiltración, ultracentrifugación o similares. Se puede utilizar un autoclave en combinación con un secador (secador de tambor, secador por pulverización) como recipiente de reacción. La reacción se lleva a cabo adicionalmente en condiciones que son bien conocidas para reacciones análogas. El pH se encuentra, de manera preferente, entre 7 y 13. De manera preferente, se lleva a cabo un procedimiento, según la presente invención, en presencia de un catalizador cáustico, tal como un hidróxido de metal alcalino o similar. Según realizaciones específicas, el catalizador cáustico se utiliza en cantidades tales que, de hecho, está presente como un reactivo.

Según la presente invención, el almidón hidrófobo se puede utilizar como emulsionante en muchas aplicaciones, en particular, en las industrias alimentaria y cosmética. Se entenderá que la presente invención abarca la utilización de un emulsionante, tal como se ha descrito anteriormente, para estabilizar emulsiones. Según la presente invención, se puede utilizar un almidón hidrófobo como emulsionante en productos cosméticos, por ejemplo, acondicionadores para el cabello, champús, emolientes, lociones y cremas.

En una realización preferente de la presente invención, se puede utilizar el almidón hidrófobo como emulsionante para reemplazar los emulsionantes a base de proteínas, tales como caseína o caseinatos, u otros emulsionantes, tales como monoestearato de glicerol o diestearato de glicerol, o para reemplazar los huevos en productos de panadería o en salsas emulsionadas. Cabe destacar que la utilización de un emulsionante, según la presente invención, es habitualmente más versátil a este respecto, ya que conserva sus propiedades emulsionantes incluso a temperaturas elevadas, mientras que la yema de huevo se desnaturaliza a temperaturas superiores a 65°C. Además, la utilización de un emulsionante, según la presente invención, reduce el riesgo de introducir bacterias que a menudo están presentes en los huevos, tales como la salmonela.

Se ha descubierto, además, según la presente invención, que el almidón hidrófobo se puede utilizar como emulsionante para crear una espuma gelificada elástica, en particular, cuando se basa en un almidón que tiene un alto contenido de amilosa. Según esta realización, es preferente utilizar un almidón que tenga un alto contenido de amilosa, tal como del 20% al 70% en peso, de manera más preferente, del 30% al 50% en peso, tomando como base el peso en seco del almidón. Dicha espuma puede prepararse mezclando vigorosamente almidón en agua en

una cantidad, por ejemplo, del 20% en peso tomando como base el peso de la mezcla. Dichas espumas pueden aplicarse en las industrias alimentaria y cosmética, por ejemplo, como potenciadores de la espuma, por ejemplo, en natas batidas, merengues, champús, cremas de afeitar, geles de baño o ducha y jabones líquidos.

En otra realización de la presente invención, se puede utilizar el almidón hidrófobo como emulsionante en la fabricación de papel. Una aplicación preferente a este respecto es la utilización de un emulsionante, según la presente invención, para estabilizar emulsiones de anhídrido alquenilsuccínico (ASA) y/o dímeros de alquenilceteno (AKD). Otra aplicación preferente a este respecto es la utilización de un emulsionante, según la presente invención, en la polimerización en emulsión de monómeros de vinilo, dando lugar a emulsiones que se pueden utilizar en el apresto o recubrimiento superficial del papel.

La presente invención se esclarecerá a continuación mediante los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplo 1: Preparación de un almidón con octenilsuccinato ramificado adicionalmente

Se coció por inyección una suspensión de 5 moles de almidón de patata convencional en agua (20% de materia seca) a una temperatura de 160°C. Se transfirió una cantidad de la solución correspondiente a 250 g de almidón (sustancia seca) a un reactor de vidrio de doble pared de 5 litros y se fijó la temperatura en 65°C. El pH se ajustó a 6,5 y se añadieron 200 U de enzima (enzima de ramificación de *Rhodothermus Marinus*, proveedor TNO Food - Groningen) por gramo de almidón. La reacción avanzó a 65°C con un mezclado constante durante 48 horas.

A continuación, la solución se enfrió hasta 30°C y el pH de la solución se ajustó a 8,5 mediante la adición de una solución acuosa de NaOH al 4,4% en peso. A la solución se añadió lentamente el anhídrido octenilsuccínico en una cantidad adecuada para obtener un DS máximo de 0,028. Durante la adición, el pH de la mezcla de reacción se mantuvo constante a 8,5. Después de 4 horas de reacción, la mezcla se neutralizó a pH 6,2.

Los productos se floclaron utilizando etanol. Se llenó una mezcladora con 800 ml de etanol (95%). Se añadieron lentamente 200 ml de solución de almidón mientras el mezclador mezclaba al 50% de su velocidad máxima. A continuación, la velocidad de mezcla se aumentó hasta la velocidad máxima durante 30 segundos y la mezcla se filtró utilizando un embudo de Büchner. El producto se resuspendió en 800 ml de etanol, se mezcló a la velocidad máxima, se filtró y se secó.

Ejemplo 2: Preparación de un almidón con octenilsuccinato con amilomaltasa

Se coció por inyección una suspensión (20% de materia seca) que contenía 10 moles de almidón de patata convencional en agua a una temperatura de 160°C. A continuación, se calculó la cantidad de sustancia seca en la solución mediante la medición de la masa y la concentración (% Brix) de la solución. La solución se transfirió a un reactor de vidrio de doble pared de 10 litros y la temperatura se fijó en 70°C. El pH se ajustó a 6,2 y se añadieron 2 U de enzima (amilomaltasa, proveedor TNO Food - Groningen) por gramo de almidón. La reacción avanzó a 70°C con mezclado constante durante 24 horas. A continuación, la enzima se desactivó mediante la cocción por inyección de la solución a una temperatura de 160°C. De nuevo se calculó la cantidad de sustancia seca en la solución mediante la medición de la masa y la concentración (% Brix) de la solución.

A continuación, la solución se enfrió hasta 30°C y el pH de la solución se ajustó a 8,5 mediante la adición de una solución acuosa de NaOH al 4,4% en peso. A la solución se añadió lentamente el anhídrido octenilsuccínico en una cantidad adecuada para obtener un DS máximo de 0,028. Durante la adición, el pH de la mezcla de reacción se mantuvo constante a 8,5. Después de 4 horas de reacción, la mezcla se neutralizó a pH 6,2 y las soluciones se secaron por pulverización utilizando una temperatura de entrada de 220°C y una temperatura de salida de 103°C.

Ejemplo 3: Preparación de un almidón con octenilsuccinato tratado con amilomaltasa

Se preparó una suspensión de almidón al 39% (p/p) que contenía 15 moles de almidón de patata con un contenido de amilosa del 36% en peso en agua corriente y el pH de la suspensión se ajustó a 8,5 mediante la adición de una solución acuosa de NaOH al 4,4% en peso. La temperatura se fijó en 20°C y a la solución se añadió lentamente el anhídrido octenilsuccínico en una cantidad adecuada para obtener un DS máximo de 0,02. Durante la reacción, el pH se mantuvo a 8,5 utilizando NaOH al 4,4% (p/v). Después de 4 horas de reacción, la mezcla se neutralizó a pH 6,2 y se lavó con 15 litros de agua corriente utilizando un embudo de Büchner. Los productos se secaron en tambor como una suspensión al 36% (p/p) a 8 bar y 6 rpm (4 rodillos, anchura de ranura de 0,3 mm) y se trituraron (Peppink, tamiz de 250 µm).

A continuación, se disolvieron 10 moles de almidones con octenilsuccinato secados en tambor en una concentración del 10% (p/p) en agua corriente en un reactor Terlet agitado a una temperatura de 70°C. Para obtener una solución homogénea, la pasta se agitó, como mínimo, durante 4 horas antes de añadir la enzima. El pH de la solución se ajustó a 6,2 y se añadieron 2 unidades de enzima (amilomaltasa, proveedor TNO Food - Groningen) por gramo de almidón (sustancia seca). La reacción se detuvo después de 24 horas mediante la cocción por inyección de la

solución a 160°C. Después, la solución se secó por pulverización utilizando una temperatura de entrada de 220°C y una temperatura de salida de 103°C.

Ejemplo 4: Propiedades emulsionantes

Los productos se prepararon tal como se ha descrito en los ejemplos 1-3. Se suspendieron 6 gramos de los almidones en 10 ml de aceite de girasol y se añadieron 190 ml de una solución de azida sódica al 0,02%. Se prepararon preemulsiones utilizando el homogeneizador de Silverston a la velocidad máxima durante 1 minuto. A continuación, se prepararon emulsiones utilizando el microfluidificador según el esquema de la tabla 1. Los resultados se resumen en la tabla 2.

Tabla 1: Homogeneización utilizando el microfluidificador

Ciclo	Restricciones	Presión (bar)
1	0	<50
2	2	400
3	2	400

Tabla 2: Estabilidad de las emulsiones

Emulsionante	Estable durante	DS	DE
Derivado octenilsuccínico de almidón de patata tratado con alfa-amilasa	3 días	0,022	4,4
Derivado octenilsuccínico no ramificado de almidón de patata	13 días	0,021	6,5
Derivado octenilsuccínico de almidón de patata tratado con amilomaltasa	20 días	0,018	<0,5
Derivado octenilsuccínico de almidón de patata ramificado adicionalmente	34 días	0,018	<0,5
Derivado octenilsuccínico de almidón de patata con un contenido medio-alto de amilosa tratado con alfa-amilasa	2 días	0,023	3,9
Derivado octenilsuccínico de almidón de patata con un contenido medio-alto de amilosa tratado con amilomaltasa	20 días	0,023	<0,5
Derivado octenilsuccínico de almidón de patata con amilopectina tratado con alfa-amilasa	6 días	0,021	4,7
Derivado octenilsuccínico de almidón de patata con amilopectina tratado con amilomaltasa	41 días	0,19	<0,5

La tabla 2 muestra que los derivados octenilsuccínicos de los almidones ramificados adicionalmente y los tratados con amilomaltasa pueden desarrollar emulsiones más estables.

Ejemplo 5: Prueba de la espuma

Se baten 40 g de los productos descritos en los ejemplos 1-3 y 160 g de agua desmineralizada durante 2-3 minutos a la velocidad máxima en el mezclador Hobart utilizando las batidoras. El tiempo de mezclado varía entre 2 y 3 minutos y depende del desarrollo de la espuma del producto.

El derivado octenilsuccínico de almidón de patata con un contenido medio-alto de amilosa tratado con amilomaltasa desarrolló una espuma gelificada elástica. El blanco de almidón de patata con un contenido medio-alto de amilosa desarrolló una espuma gelificada algo deshecha.

Ejemplo 5: Prueba de la espuma

Se baten 40 g de los productos descritos en los ejemplos 1-3 y 160 g de agua desmineralizada durante 2-3 minutos a la velocidad máxima en el mezclador Hobart utilizando las batidoras. El tiempo de mezclado varía entre 2 y 3 minutos y depende del desarrollo de la espuma del producto.

El derivado octenilsuccínico de almidón de patata con un contenido medio-alto de amilosa tratado con amilomaltasa desarrolló una espuma gelificada elástica. El blanco de almidón de patata con un contenido medio-alto de amilosa desarrolló una espuma gelificada algo deshecha.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un almidón hidrófobo como emulsionante, obteniéndose dicho almidón hidrófobo mediante un procedimiento que comprende las etapas de a) eterificación, esterificación o amidación de un almidón con un reactivo hidrófobo que comprende una cadena de alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 24 átomos de carbono y b) conversión enzimática de dicho almidón utilizando una amilomaltasa (EC 2.4.1.25) o una enzima de ramificación de 1,4- α -glucano (EC 2.4.1.18).
2. Utilización de un almidón hidrófobo, según la reivindicación 1, en la que el almidón hidrófobo es un almidón con alquilsuccinato o alquenilsuccinato.
3. Utilización de un almidón hidrófobo, según la reivindicación 2, en la que el almidón con alquilsuccinato o alquenilsuccinato es almidón con octenilsuccinato, nonilsuccinato, decilsuccinato o dodecenilsuccinato.
4. Utilización de un almidón hidrófobo, según la reivindicación 3, en la que el almidón es un almidón con octenilsuccinato.
5. Utilización de un almidón hidrófobo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grado de sustitución (DS) del almidón con alquilsuccinato o alquenilsuccinato es de 0,005 a 0,5, de manera preferente, de 0,01 a 0,1.
6. Utilización de un almidón hidrófobo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el almidón es un almidón de patata, yuca, trigo, cebada, arroz, guisante o judía.
7. Utilización de un almidón hidrófobo, según la reivindicación 6, en la que el almidón tiene un contenido de amilosa del 20% al 70% en peso, de manera preferente, del 30% al 50% en peso, tomando como base el peso en seco del almidón.
8. Utilización de un almidón hidrófobo, según la reivindicación 6, en la que el almidón tiene un contenido de amilopectina superior al 80% en peso, de manera preferente, superior al 95% en peso, tomando como base el peso en seco del almidón.
9. Utilización de un almidón hidrófobo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en un producto alimenticio o cosmético.
10. Utilización de un almidón hidrófobo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en una goma gelificada elástica.
11. Utilización de un almidón hidrófobo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para estabilizar emulsiones de anhídrido alquenilsuccínico (ASA) y/o dímeros de alquenilceteno (AKD).
12. Utilización de un almidón hidrófobo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la polimerización en emulsión de monómero de vinilo.
13. Procedimiento para la preparación de un almidón hidrófobo para su utilización como emulsionante, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las etapas de a) eterificación, esterificación o amidación de un almidón con un reactivo hidrófobo que comprende una cadena de alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 24 átomos de carbono y b) conversión enzimática de dicho almidón utilizando una amilomaltasa (EC 2.4.1.25) o una enzima de ramificación de 1,4- α -glucano (EC 2.4.1.18).
14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que el almidón se esterifica con un anhídrido alquilsuccínico o alquenilsuccínico.
15. Procedimiento, según las reivindicaciones 13 y 14, en el que el almidón se somete en primer lugar a la conversión enzimática, que va seguida de la esterificación con el anhídrido alquilsuccínico o alquenilsuccínico.
16. Procedimiento, según las reivindicaciones 13 y 14, en el que el almidón se esterifica primero con anhídrido alquilsuccínico o alquenilsuccínico, seguido de conversión enzimática.