

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 455**

51 Int. Cl.:

C08F 26/10 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C12H 1/04 (2006.01)

C08L 39/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2009 PCT/US2009/066359**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10065603**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009 E 09831026 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2358768**

54 Título: **Composiciones de polivinilpirrolidona reticulada**

30 Prioridad:

03.12.2008 US 119463 P

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

02.03.2020

73 Titular/es:

**ISP INVESTMENTS LLC (100.0%)
1011 Centre Road, Suite 315
Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:

**MOLA, ANDREW;
REHMANJI, MUSTAFA y
UNTING, MIKA JAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 745 455 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

Composiciones de polivinilpirrolidona reticulada

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un método de producción de composiciones de polivinilpirrolidona reticulada, de baja formación de polvo y al uso de las composiciones en el tratamiento de bebidas.

10 **Descripción de la técnica anterior**

Polivinilpirrolidona reticulada (PVPP), conocida con el nombre genérico de crospovidona en aplicaciones farmacéuticas, es un polímero hidrófilo, apto para hinchamiento en agua, insoluble en agua que encuentra aplicación en múltiples industrias. Se usa en las industrias de bebidas como clarificador de bebidas y estabilizador, donde se une a polifenoles lo que puede conducir a aromas astringentes y/o turbidez (enturbiamiento). Las formaciones de complejos a través de enlace de hidrógeno y/o interacciones dipolares también permiten que PVPP sirva como agente de neutralización de colorante para aplicaciones de impresión y lavandería. Finalmente, debido a su capacidad de compresión e hinchamiento, crospovidona se usa ampliamente en productos nutricionales/farmacéuticos como desintegrante de comprimidos.

Los productos comerciales de PVPP se venden a escala comercial por parte de un número de fabricantes/suministradores. Las calidades Polyplasdone® y Polyclar® se encuentran disponibles en International Specialty Products (Wayne, NJ). Tres calidades comprenden la línea de producto Polyplasdone®: INF-10, XL y XL-10. Siete productos comprenden la línea de producto Polyclar®: Polyclar® 10, Brewbrite™, Plus 730, Super R, Ultra K-100, V y VT. Polyclar® Brewbrite™ es una mezcla física de PVPP y carragenina que es eficaz clarificador para mosto y estabilizador para cerveza. Polyclar® Plus 730 es un clarificador y estabilizador para cerveza que consiste en PVPP mezclada físicamente y un xerogel de sílice. Se describe en la patente de Estados Unidos 7.153.534.

Adicionalmente, los siguientes catálogos comerciales de International Specialty Products describen estos productos de PVPP usados en aplicaciones de bebidas: "Estabilizadores, clarificadores y texturizadores para zumos, te y bebidas funcionales" "Polyclar® 10, Estabilizador para cerveza PVPP de uso individual" "Polyclar® Brewbrite™, Clarificador para mosto & estabilizador para cerveza" "Polyclar® Plus 730, Estabilizador para cerveza equilibrado de uso individual" "Polyclar® Plus, Estabilización y clarificación de cerveza bajo prescripción" "Polyclar® Ultra K-100, Estabilizador & clarificador de vino" "Polyclar® para vino", "Polyclar® para cerveza" "Polyclar® estabilizadores para cerveza" y "Polyclar® estabilizadores para vino". Polyclar® Brewbrite™ también se describe en un artículo por parte de Rehmanji y col. (2002).

Se pone a la venta PVPP por parte de BASF Corp. (Ludwigshafen, DE) en las líneas de producto Kollidon® CL y Luvicross®. Cuatro calidades de crospovidona de calidad farmacéutica componen la línea Kollidon® CL: CL, CL-M, CL-F y CL-SF. La calidad industrial de PVPP se comercializa bajo el nombre Luvicross®.

Además, PVPP de la serie Sunvidone® CL se comercializa por parte de Hangzhou Sunflower Technology Development Co. (Hangzhou, CN). Tres calidades se encuentran disponibles, CL-10, CL-30 y CL-100.

En aplicaciones comerciales, el polvo de PVPP puede resultar problemático ya que los recipientes (por ejemplo, bolsas, tambores) se vacían y el producto se introduce en las tolvas, contenedores y se usa en el equipo de proceso. El polvo de PVPP se puede recoger en estas zonas donde se manifiesta por sí mismo como cohesivo, partículas finas que pueden resultar difíciles de manipular y/o se puede depositar sobre superficies no deseadas, a diferencia de la mayoría del producto de PVPP que fluye como un sólido granular. Dicho comportamiento está relacionado con la distribución de tamaño de partícula de PVPP. Esta molestia se puede hacer patente en compañías de menor tamaño que carecen de equipos de manipulación de materiales sofisticados y potencialmente costosos.

Dicha PVPP de tamaño de partícula pequeño puede representar una pérdida de material para el cliente. Se puede eliminar como residuo, y puede contribuir a problemas de gestión. Por lo tanto, se demandan productos de PVPP que minimicen estas cuestiones de manipulación de materiales al tiempo que mantienen el rendimiento del producto sin necesidad de un equipo especial de manipulación.

En la industria de cerveza donde PVPP se valora como absorbedor de polifenoles, el rendimiento del producto está directamente relacionado con el tamaño de partícula. El trabajo de McMurrough y col. (J Agri-cult Food Chem, 43, 10, 2687-2691, 1995) mostró, "la capacidad de adsorción de PVPP comercial aumenta al disminuir el tamaño de partícula".

La patente de Estados Unidos 4.820.420 está relacionada con la estabilización y purificación de cerveza, y muestra un método centrífugo para la eliminación de polifenoles y/o proteínas. La divulgación incluye un proceso en el que "se usan kieselguhr, perlita, celulosa y fibras sintéticas o celulosa granulada o materiales sintéticos como medio filtrante". Sin embargo, no existe divulgación alguna sobre una composición granulada que contenga un 15 % o más de PVPP.

La patente de Estados Unidos 4.695.397 muestra un activador de blanqueado granular que comprende PVPP. El activador de blanqueo contiene de 2,5 partes a 15 partes de un asistente apto para hinchamiento en agua, que puede ser PVPP. La patente de Estados Unidos 4.840.799 divulga un proceso de preparación de un núcleo farmacéutico de desintegración rápida, donde se forma un granulado que puede comprender PVPP en una cantidad de un 2 %-15 % (peso/peso). De nuevo, ninguna patente divulga composiciones granuladas que tengan un 15 % o más de PVPP.

Volviendo a las aplicaciones de lavandería, la patente de Estados Unidos 6.900.165 muestra detergentes de lavandería en forma de partículas compactas que comprende PVPP de una distribución de tamaño de partícula específica. En el comprimido de lavado sometido a compresión, PVPP está presente entre aproximadamente un 0,5 %-20 % de masa total del producto limpiador/detergente. La distribución de tamaño de partícula anteriormente mencionada es la siguiente:

- no más de un 10 % (peso/peso) de partículas de PVPP que tienen un tamaño menor de 63 μm ,
- no más de un 30 % (peso/peso) y al menos un 0,1 % (peso/peso) de las partículas de PVPP tienen mayor de 1000 μm , y
- al menos un 10 % (peso/peso) de partículas de PVPP que tienen un tamaño menor que 200 μm .

Además, la técnica anterior muestra ampliamente numerosas mezclas que tienen PVPP que posteriormente se someten a granulado, incluyendo granulados farmacéuticos mezclados con crospovidona antes de la formación de comprimidos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 7.282.217 muestra un comprimido de desintegración rápida que comprende un granulado sometido a compresión. Sin embargo, un disgregante, tales como crospovidona, se añade al granulado antes de la formación de comprimidos. Aunque la formación de polvo de PVPP se puede evidenciar experimentalmente, la técnica anterior no proporciona soluciones a este problema.

A pesar del amplio uso de PVPP en las técnicas de bebidas, limpieza y ciencias farmacéuticas, ninguna ha abordado el problema de la formación de polvo de PVPP que existe durante las operaciones de manipulación del material, en particular con soluciones que no sacrifiquen la capacidad aglutinante del polímero reticulado. Adicionalmente, nadie ha reconocido los beneficios potenciales en áreas relacionadas cuando se soluciona el problema de la formación de polvo por medio del enfoque que abarca la presente invención.

El documento US 3.689.439 describe una forma granular o de perla de PVPP para uso, entre otros, en el tratamiento de bebidas. El documento US 5.484.620 describe métodos de producción de coadyuvantes de estabilización o filtración con propiedades predecibles. Los coadyuvantes comprenden PVPP y opcionalmente PE y tienen un tamaño menor que 200 μm .

Sumario

En la presente divulgación, se proporcionan composiciones de PVPP de baja formación de polvo por medio de compresión de una corriente de alimentación que comprende PVPP, y posterior ruptura de la composición sometida a compresión para dar lugar a gránulos o granos. Las partículas con tamaños de 100 μm y menores constituyen menos de un 10 % (peso/peso) de la composición de PVPP granulada inmediatamente después de la etapa de compresión. En los casos preferidos, las partículas con tamaños de 100 μm y menores constituyen menos de un 5 % (peso/peso) de la composición de PVPP granulada. En casos altamente preferidos, las partículas con tamaños de 170 μm y menores constituyen menos de un 10 % (peso/peso) de la composición de PVPP granulada.

El producto de PVPP granulado comprende al menos aproximadamente un 15 % de PVPP, y más preferentemente comprende aproximadamente un 30 % o más de PVPP. Los productos altamente preferidos comprenden aproximadamente un 70 % o más de PVPP.

La invención también reivindica métodos de producción de las composiciones de PVPP granuladas anteriormente mencionadas, que presentan las etapas: (A) someter a compresión una materia prima que tiene al menos un 30 % (peso/peso) de PVPP, y, (B) ruptura de la materia prima sometida a compresión para dar lugar a gránulos, granos o partículas, de manera que las partículas secas tienen un tamaño mayor que 200 μm . En una realización especialmente preferida, la etapa de compresión se lleva a cabo por medio de un compactador de rodillos o un dispositivo de extrusión. En una realización separada y especialmente preferida, la etapa de ruptura se lleva a cabo por medio de operaciones de granulado y/o molienda.

En la invención, tal y como se define en las reivindicaciones, las composiciones de PVPP granulada se usan en la producción y/o tratamiento de bebidas. En realizaciones especialmente preferidas, las composiciones de PVPP granulada se emplean para clarificar, estabilizar y/o eliminar los polifenoles de bebidas tales como vino, cerveza y te.

PVPP se puede mezclar con uno o más co-ingrediente(s) antes o durante las etapas de compresión y/o ruptura descritas con anterioridad. Al hacer eso, se puede combinar cualquier número de ingredientes de formulación con PVPP con el fin de mejorar la manipulación del material y el rendimiento, en comparación con las calidades de PVPP que existen en la actualidad. Estas composiciones ofrecen al usuario final los beneficios de menor formación de polvo y manipulación más sencilla de materiales y un rendimiento de producto todo-en-uno cuando se compara con los

componentes individuales. Los ejemplos preferidos incluyen PVPP y gránulos de celulosa, PVPP y gránulos de arcilla de bentonita, y PVPP con celulosa y gránulos de arcilla de bentonita.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La figura 1 es un diagrama esquemático del proceso del Ejemplo 1.
- La Figura 2 es una fotografía de una composición producida de acuerdo con el Ejemplo 1.
- 10 La Figura 3 es una fotografía de una composición producida de acuerdo con el Ejemplo 1.
- La Figura 4 es una fotografía de una composición producida de acuerdo con el Ejemplo 1.
- 15 La Figura 5 es un gráfico que describe una distribución de tamaño de partícula de una composición producida de acuerdo con el Ejemplo 5.
- La Figura 6 es un gráfico que describe una distribución de tamaño de partícula de una composición producida de acuerdo con el Ejemplo 6.
- 20 Las Figuras 7-9 son fotografías de composiciones granuladas producidas de acuerdo con el Ejemplo 7.
- Las Figuras 10 y 11 son gráficos que describen distribuciones de tamaño de partícula de composiciones producidas de acuerdo con el Ejemplo 7.
- 25 La Figura 12 es un gráfico del índice total de polifenol-vino blanco para tres composiciones granuladas a tres tasas de dosis de acuerdo con el Ejemplo 8.
- Las Figuras 13A y 13B son gráficos de la absorbancia de vino blanco a 520 nm ("rosado") en función del tiempo para tres composiciones granuladas de acuerdo con el Ejemplo 9.
- 30 Las Figuras 14A y 14B son gráficos de la absorbancia de vino blanco a 420 nm ("oscurecimiento") en función del tiempo para tres composiciones granuladas de acuerdo con el Ejemplo 10.
- 35 Las Figuras 15A y 15B son gráficos de turbidez de vino blanco en función del tiempo para tres composiciones granuladas de acuerdo con el Ejemplo 11.
- La Figura 16 es un gráfico del índice total de polifenol-vino tinto para tres composiciones granuladas a tres tasas de dosis de acuerdo con el Ejemplo 12.
- 40 Las Figuras 17A y 17B son gráficos de la absorbancia de vino tinto a 420 nm ("color") en función del tiempo para tres composiciones granuladas de acuerdo con el Ejemplo 13.

Descripción detallada

- 45 Todos los porcentajes, relaciones y proporciones usadas en la presente memoria están basadas en peso a menos que se especifique lo contrario.
- Se proporcionan composiciones de PVPP de baja formación de polvo por medio de la presente divulgación que solucionan los problemas de polvo que se generan a partir de las calidades de PVPP y los productos que comprenden PVPP. En primer lugar, se somete a compresión una materia prima que comprende PVPP y posteriormente se rompe para formar gránulos, granos o partículas. Se puede generar un producto sustancialmente libre de polvo devolviendo a la materia prima la fracción del producto que tenga un tamaño por debajo del proceso de re-compresión. Por tanto, se pueden preparar composiciones de PVPP de baja formación de polvo de casi cualquier tamaño de partícula deseado, sin un equipo de manipulación de material especial.
- 55 Cuando se usa en aplicaciones de bebidas, resultó inesperado que los productos de PVPP granulados puedan estar sustancialmente libres de polvo de PVPP y todavía mantengan la capacidad original de absorción de polifenoles de la materia prima de PVPP no procesada.
- 60 En un primer caso, la materia prima y el producto granulado consisten completamente en PVPP. Este producto de baja formación de polvo se puede usar solo o en combinación con otros productos en diversas técnicas de aplicación. Por ejemplo, se pueden añadir los gránulos a columnas usadas para eliminar los polifenoles durante la fabricación de las bebidas, especialmente las bebidas que están formadas por diversos granos (por ejemplo, trigo, cebada, arroz), frutas (por ejemplo, uva), te (por ejemplo, té verde) o mezclas de las mismas. Normalmente, estas bebidas contienen polifenoles y/o proteínas, cuya eliminación puede mejorar la estética o las características sensoriales de la bebida.
- 65 Estas bebidas pueden ser alcohólicas, tales como vino y cerveza, o no alcohólicas, tales como zumos de frutas y te.

En un segundo caso, la materia prima comprende PVPP mezclado con co-ingredientes que están seleccionados con el fin de conferir nueva funcionalidad al producto. Dichos co-ingredientes pueden aportar beneficios tales como una capacidad mayor y/o nueva de absorción, mejora de la aptitud de compresión, distribución de tamaño de partícula controlada y/o desintegración mejorada de los productos compactados posteriores. Por ejemplo, los co-ingredientes tales como fibra y/o arcilla de bentonita se pueden mezclar con PVPP, se pueden someter a co-compresión y posteriormente se pueden romper para dar lugar a gránulos para su uso en la fabricación de vino. Estos gránulos no solo son de baja formación de polvo, sino también aportan comodidad al fabricante de vino para eliminar los polifenoles y las proteínas en un solo coadyuvante de procesado. Como se muestra en la sección de Ejemplos, las composiciones granuladas conservan un 80 % o más de la eliminación de polifenoles originales de la materia prima no granulada. Los gránulos de PVPP a modo de ejemplo conservan aproximadamente un 90 % o más, o incluso aproximadamente un 95 % o más de la capacidad de absorción de polifenoles no granulados.

Se ha mencionado brevemente antes que las composiciones que contienen PVPP se producen a partir de una primera etapa de compresión llevada a cabo usando métodos que resultan conocidos y/o se encuentran comercialmente disponibles. Esta etapa pretende consolidar esencialmente todas las partículas de materias primas para dar lugar a una masa coherente. Asimismo, el producto con tamaño inferior se puede devolver a esta etapa para la re-compresión, lo cual contribuye significativamente a lograr un producto de baja formación de polvo.

Los métodos capaces de llevar a cabo esta etapa de compresión incluyen (sin limitación): compactación con rodillos, extrusión y doble compresión. Los compactadores de rodillos con rodillos rotatorios forman una zona de presión en la cual se introduce la corriente de alimentación. Se seleccionan la velocidad de alimentación, el material de cubierta de los rodillos, la temperatura de la superficie, la velocidad y la fuerza de compresión según los requisitos del producto final. El equipo de compactador por rodillos comercialmente disponible incluye: sistemas de compactación por rodillos TFC de Vector Corporation (Marion, IA), el compactador de rodillos de la serie WP y la línea de granuladores de Alexanderwerk, Inc. (Horsham, PA) y los compactadores de rodillos modelo RC de Powtec Maschinen und Engineering GmbH (Remscheid, Alemania).

También se puede emplear extrusión en la cual se compacta la corriente de alimentación y se hace pasar a través de una boquilla bien a temperatura ambiente o próxima a ella ("extrusión en frío") o a temperatura elevada ("extrusión en caliente"). Los extrusores directos e indirectos se conocen en la técnica, e incluyen modelos de Advanced Extruder Technologies (Elk Grove Village, IL) y Wayne Machine & Die Company (Totowa, NJ).

La doble compactación es una expresión genérica para la compresión de materiales, que normalmente usa troqueles tal como una prensa tal como una prensa de comprimidos o hidráulica. Los ejemplos de prensas hidráulicas apropiadas incluyen la serie de prensas de Carver, Inc. (Wabash, IN).

Además de esta primera etapa de compresión, se proporciona una segunda etapa para la ruptura de la composición sometida a compresión para dar lugar a piezas discretas, tales como gránulos, granos y polvos ("etapa de ruptura"). En una realización preferida, esta segunda etapa se lleva a cabo por medio de un granulador o un molino. Dicho equipo se encuentra comercialmente disponible a partir de numerosas compañías, que incluyen: granuladores de Sterling (New Berlin, WI), granuladores de Rapid Granulator, Inc. (Rockford, IL), molinos de martillos y equipo de reducción de tamaño de Williams Crusher, Inc. (St. Louis, MO) y molinos de Stedman Machine Co. (Aurora, IN).

Los gránulos, granos y/o polvos producidos tras esta etapa de ruptura exhiben una reducida formación de polvo en comparación con la corriente de alimentación de partida. Dentro del contexto de "reducida formación de polvo", las partículas de 100 μm o menos constituyen un 10 % (peso/peso) o menos del producto granulador, más preferentemente las partículas de 100 μm o menos constituyente un 5 % (peso/peso) o menos del producto granulador, y en los casos especialmente preferidos, las partículas de 170 μm o menos constituyen menos de un 10 % (peso/peso) del producto. El tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula que conforman la descripción de "reducida formación de polvo" se pueden obtener controlando factores relacionados con las etapas primera y segunda. Por ejemplo, antes de la etapa de compresión, se puede formular la materia prima para que afecte a su compresión y friabilidad. La etapa de compresión se puede regular con respecto a la fuerza de pre-compresión (si la hubiera), tiempo de residencia de pre-compresión (si la hubiera), fuerza de compresión y tiempo de residencia de compresión. De manera similar, los parámetros relacionados con la etapa de ruptura se pueden escoger para controlar el tamaño de partícula final del producto y la distribución de tamaño de partícula. Si se emplea un granulador para romper la materia prima comprimida, entonces se pueden seleccionar parámetros tales como tasa de alimentación, tipo de cuchilla, velocidad de la cuchilla y malla metálica del tamiz de salida (tamaño) para lograr las especificaciones deseadas de tamaño de grano. Por motivos de eficacia operacional, es preferible (pero no necesario) que las operaciones del proceso se optimicen, de manera que la mayoría del producto con el tamaño de partícula deseado y la distribución de tamaño de partícula abandone el uno o más tamices de salida. Sin embargo, es posible lograr estas especificaciones de tamaño de partícula a través de la elección sensata de los tamices de salida, descartando y reciclando cualquier fracción con tamaño inferior o superior.

Por cuestiones de rentabilidad, es preferible (pero no necesario) que cualquier fracción de tamaño inferior o superior de esta etapa vuelva a la re-compresión. Si esta etapa de recicla al interior del proceso se emplean cuando los co-

ingredientes se añaden a la materia prima de PVPP, entonces puede resultar necesario controlar las relaciones de ingredientes en el producto final, de manera que se obtenga la especificación de composición deseada.

5 Como se ha mencionado, las partículas de 100 µm o menos constituyen un 10 % (peso/peso) o menos de la composición granulada. Sin embargo, debido a que las etapas de compresión y ruptura se pueden operar dentro de un intervalo de trabajo amplio, normalmente el producto tiene un tamaño mayor que 100 µm, por ejemplo, mayor que 200 µm, e incluso mayor que 400 µm. Resulta evidente que estos gránulos grandes evidencia cualquier cuestión de formación de polvo, tal y como se exhibe por parte del material de partida no procesado.

10 La determinación del tamaño de partícula se puede llevar a cabo por medio de métodos conocidos en la técnica, con la condición de que se escoja una muestra adecuada para la medición y se manipule de forma apropiada, de forma que represente el producto después de su producción.

15 Puede resultar preferido llevar a cabo las etapas de compresión y ruptura usando una pieza del equipo de proceso. Se conocen los beneficios del equipo de proceso en cuanto a tiempo, manipulación del material, calidad de producto y rendimiento de producto, e incluyen Chilsonator® de Fitzpatrick Co. (Elmhurst, IL).

20 Dependiendo de los tipos de equipo de proceso, su operación y la reducción deseada de polvo de producto, pueden resultar ventajosos para dimensionar el material de separación que abandona la etapa de proceso de ruptura y devolver a la materia prima una fracción de tamaño inferior para el procesamiento adicional por compresión. Dicha separación por tamaños se puede lograr usando métodos conocidos, tales como tamizado usando un(unos) tamiz(tamices) de malla metálica deseada.

25 Sorprendentemente, se ha descubierto que se pueden añadir co-ingredientes adicionales a la materia prima para producir no solo un producto de baja formación de polvo, sino también productos de mayor funcionalidad. Los métodos y composiciones de la invención son útiles cuando el(los) co-ingrediente(s) exhiben tendencias de formación de polvo, especialmente si el tamaño de partícula del co-ingrediente no sometido a compresión es de aproximadamente 100 µm o menos. Dichos productos exhiben propiedades no logradas cuando se procesa PVPP sola. Dichos materiales adicionales incluyen, sin limitación: absorbentes, principios activos, adsorbentes, coadyuvantes de proceso de bebidas, aglutinantes, desintegrantes de coadyuvantes de formación de complejos, coadyuvantes de desintegración, lubricantes, plastificantes, absorbedores de polifenoles, absorbedores de proteínas, estabilizadores, tensioactivos, agentes humectantes y agentes disipantes.

35 Los absorbentes y adsorbentes son materiales que absorben sustancias o provocan que las sustancias se acumulen sobre la superficie. Los absorbentes/adsorbentes exhiben interacciones permanentes de formación de complejos con la sustancia, por ejemplo, a través de enlace de hidrógeno y/o interacción dipolar. Los absorbentes y adsorbentes se usan comúnmente en las técnicas químicas como vehículos, clarificadores y purificadores. Se conocen por parte de los fabricantes de cerveza, zumos de frutas y vino, por su capacidad para mejorar el sabor, color y período de caducidad de las bebidas. Ejemplos de absorbentes y adsorbentes usados en la industria de bebidas incluyen, además de PVPP: carbón activado, arcilla de bentonita, carragenina, tierra de diatomeas, polisacáridos y xerogel de sílice. A diferencia de PVPP, que exhibe afinidad por la formación de complejos de polifenoles, estos absorbentes/adsorbentes absorben proteínas de forma selectiva, y, por ejemplo, encuentran un amplio uso en la fabricación de vino blanco.

45 Los absorbentes/adsorbentes también se usa en técnicas de lavandería, tinta e impresión, donde fijan el(los) compuesto(s) diana con el fin de evitar el desteñido, liberación y transferencia de color. Los ejemplos de coadyuvantes de formación de complejos incluyen co- y terpolímeros de dimetilaminopropilmetacrilamida, tales como ViviPrint™ 200 y 300; polivinilpirrolidona, tal como de calidad Plasdone® (todos de International Specialty Products); y gel de sílice amorfa, tal como Silcron® TJ-50 (Millennium Chemicals), La utilidad de PVPP de co-compresión con otros absorbentes/adsorbentes es evidente por sí misma.

50 En la industria de bebidas, kapa-carragenina, arcilla de bentonita y sílices (por ejemplo, xerogel de sílice, hidrogel de sílice, aerogel de sílice y sol de sílice) son coadyuvantes de formación de complejos que son útiles para la retirada de constituyentes de bebidas que producen turbidez. Kapa-carragenina es un extracto de hidrocoloides procedente de alga roja que es muy eficaz para reducir las partículas no microbiológicas (por ejemplo, proteínas, polifenoles y polisacáridos) del mosto. La turbidez no biológica es el resultado principalmente de la unión de hidrógeno entre las proteínas que producen turbidez y los constituyentes de polifenoles de la cerveza.

60 La arcilla de bentonita es un aluminosilicato que elimina eficazmente las proteínas del vino blanco. Consiste principalmente en montmorillonita con diversas impurezas, tales como caolinita. Como absorbente, bentonita puede eliminar una gran cantidad de proteínas que, de lo contrario, desnaturalizan y precipitan durante el envejecimiento del vino y/o cuando se alcanza temperatura ambiente.

65 El xerogel de sílice es otro absorbente no aditivo usado junto con PVPP en la industria de bebidas. Los xerogeles de sílice son dióxido de silicio, no cristalino (amorfo) que fluye libremente, que también se conoce por el sinónimo de gel de sílice. Los xerogeles de sílice se emplean por parte de los fabricantes de bebidas para eliminar las proteínas que producen turbidez.

Además de los coadyuvantes de proceso de bebidas, se pueden incluir principios activos para su uso en la presente divulgación. Los principios activos se definen como aquellos compuestos químicos que provocan una respuesta debida a su naturaleza química. Las categorías de principios activos incluyen biocidas, fertilizantes, fragancias, sustancias nutritivas, sustancias farmacéuticas y reaccionantes. Cuando se someten a co-compresión con PVPP para generar productos granulares, de baja formación de polvo, los principios activos pueden exhibir una solubilidad y/o biodisponibilidad mejorada. En los casos preferidos, el principio activo es un biocida, un fertilizante, una sustancia nutritiva o un principio activo farmacéutica.

En el presente contexto, biocida se refiere a cualquier composición que elimina la vida por medio de envenenamiento, e incluye: algicidas, acuaticidas, insecticidas, fungicidas, germicidas, herbicidas, larvicidas, pesticidas, rodenticidas y teniacidas. Se aprecia que tanto los materiales orgánicos como los inorgánicos exhiben actividad biocida.

Los ejemplos de algicidas/fungicidas/mohicidas incluyen: 3-aliloxi-1,2-benzoisotiazol-1,1-dióxido; cloruro de cobre básico; sulfato de cobre básico; 1,2-bencisotiazolin-3-ona; carbamato de metil-N-(1H-benzoimidazol-2-ilo) (carbendazim); 2-(*terc*-butilamino)-4-(ciclopropilamino)-6-(metiltio)-s-triazin (Irgarol®); 2-*terc*-butilamino-4-etilamino-6-metilmercapto-s-triazina (terbutrina); S-N-butil-5'-para-*terc*-butilbencil-N-3-piridilditiocarbamilimidato; 2-cloro-1-(3-etoxi-4-nitrofenoxi)-4-(trifluorometil) benceno (oxifluorfenol); 4-clorofenoxi-3,3-dimetil-1-(1H,1,3,4-triazol-1-il)-2-butanona; α -[2-(4-clorofenil)etil]- α -(1,1-dimetiletil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol (tebuconazol); 8-quinolinato de cobre; cicloheximida; disulfuro de *bis*-(dimetilditiocarbamoil); 11-deshidrodibenzo (b,f)azepina; 2,4-dicloro-6-(0-cloroanilino)-1,3,5-triazina; 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno; N-diclorofluorometiltio-N,N-dimetil-N-fenil sulfamida; 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; 2,6-dicloro-4-nitroanilina; 4,5-dicloro-2-N-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT); N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropan-1,2-dicarboxiimida; N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea (diuron); 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-dioxoran-2-ilmetil]-1H, 1,2,4-triazol; N-(3,5-diclorofenil) succinamida; 1-[[2(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metil]-1-H-1,2,4-triazol (propiconazol); ácido N-2,3-diclorofeniltetraclorofthalamico; 3-(3,5-diclorofenil)5-etenil5-metiloxazolizin-2,4-diona; 2,3-diciano-1,4-ditioantraquinona; N-(2,6-dietilfenil)-4-metilftalimida; N-(2,6-p-dietilfenil) ftalimida; 5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxatin-3-carboxanilida; 5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxatin-3-carboxanilido-4,4-dióxido; 1,3-ditiolan-2-iriden malonato de diisopropilo; S-bencilfosforiato de O,O-diisopropilo; 2-dimetilamino-4-metil-5-N-butil-6-hidroxipirimidina; *bis*-(dimetilditiocarbamoil) etilenediamina; 5-etoxi-3-triclorometil-1,2,4-tiaziazol; clorhidrato de etil-N-(3-dimetilaminopropil)tiocarbamato; S,S-difenilditiofosfato de O-etilo; 3,3'-etilen-*bis*-(tetrahidro-4,6-dimetil-2H-1,3,5-tiadiazin-2-tiona); 3-hidroxi-5-metilisooxazol; carbamato de 3-yodo-2-propargil butilo (IPBC); irgarol, metanoarsonato de hierro; 3'-isopropoxi-2-metilbenzanilida; 1-isopropilcarbamoil-3-(3,5-diclorofenil) hidantoína; casugamicina; etilen-*bis*-(ditiocarbamato) de manganeso; 1,2-*bis*-(3-metoxicarbonil-2-tioureido) benceno; metil-1(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato; 5-metil-10-butoxicarbonilamino-10; 3-metil-4-clorobenzotiazol-2-ona; metil-D,L-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2'-metoxiacetil)alaninato; S,S-6-metilquinoxalin-2,3-diilditiocarbonato 5-metil-s-triazol-(3,4-b)benzotiazol; dimetilditiocarbamato de níquel; 2-octil-2H-isotiazol-3-ona (OIT); 2-oxi-3-cloro-1,4-naftoquinon sulfato de cobre; pentacloronitrobenzeno; (3-fenoxifenil)metil(+/-)-cis,trans-3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilato (permetrina); piomicina; polioxina; N-hidroximetil-N-metilditiocarbamato de potasio; N-propil-N-[2-(2,4,6-triclorofenoxi)etil]imidazol-1-carboxamida; sal sódica de 2-piridintiol-1-óxido; piritiona de sodio; N-tetracloroetil-4-ciclohexen-1,2-dicarboxiimida; tetracloroisofthalonitrilo; 4,5,6,7-tetraclorofthalida; 1,2,5,6-tetrahidro-4H-pirrolol-[3,2,1-i,j]quinolin-2-ona; 2-(tiocianometiltio)benzotiazol; N-triclorometiltio 4-ciclohexen-1,2-dicarboxiimida; N-(triclorometiltio)ftalimida; validamicina; etilen-*bis*-(ditiocarbamato) de cinc; *bis*-(1-hidroxi-2(1H)piridintionato de cinc; propilen-*bis*-(ditiocarbamato) de cinc; y piritiona de cinc.

Los ejemplos comerciales de biocidas incluyen (por orden alfabético): productos de reacción de amina (Nuosept® 145), 1,2-bencisotiazolin-3-ona (Nuosept® 495, 497, 498), 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol (bronopol) (Nuosept® 330), carbamato de 3-yodo-2-propargil butilo (IPBC) (Fungitrol® 440S, 400SE, 420S, 430S, 440S, 720, 920, 930, 940), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT) / 2-metil-4-isotiazoli-3-ona (MIT) (Nuosept® 515R), oxazolidinas bicíclicas (Nuosept® 95), glutaraldehído (Nuosept® 210), biocidas de N-(triclorometiltio)ftalimida (folpet) (Fungitrol® 11 y 11-50S, PlastiGuard® 11PE), biocidas de tetracloroisofthalo-nitrilo (Fungitrol® 404-D y 960), tetrahidro-3,5-dimetil-2h-1,3,5-tiodiazin-2-tiona (Nuosept® S), todos ellos ofertados por International Specialty Products (Wayne, NJ).

Los reguladores del crecimiento de plantas son compuestos químicos que alteran el crecimiento y/o la productividad de las plantas, y comprenden herbicidas y fertilizantes. Los reguladores del crecimiento de plantas incluyen fertilizantes orgánicos e inorgánicos, y contienen micro y macro-nutrientes tales como amoníaco, urea, nitrato de amonio, sulfato de amonio y compuestos que contienen magnesio, nitrógeno, fósforo y potasio. Los ejemplos de los reguladores del crecimiento de las plantas incluyen: N-metoxicarbonil-N'-4-metilfenilcarbamoiletilisourea; 1-(4-clorofenilcarbamoil)-3-etoxicarbonil-2-metilisourea; naftalenacetato de sodio; 1,2-dihidropiridazin-3,6-diona; y giberelinas.

Los ejemplos herbicidas incluyen (por orden alfabético): 5-bromo-3-sec-butyl-6-metiluracilo; 5-*terc*-butyl-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazolin-2-ona; S-(4-clorobencil)-N,N-dietiltiolcarbamato; 2-cloro-4,6-*bi*-setilamino-1,3,5-triazina; 2-cloro-2',6'-dietil-N-(butoximetil)acetoanilida; 2-cloro-2',6'-dietil-N-(metoximetil)acetoanilida; 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; ácido 2-cloro-4-metilfenoxiacético; ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético; 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetil urea; 1-ciclohexil-3,5-propilenuracilo; ácido 2,4-diclorofenoxiacético y ésteres metílicos, etílicos y butílicos del mismo; 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea; 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metil urea; 2,4-diclorofenil-4'-nitrofeniléter; 3,4-dicloropropionanilida; N[3],N[3]-dietil-2,4-dinitro-6trifluorometil-1,3-fenilen diamina; dicloruro de 1,1'-

di-metil-4,4'-bis-piridinio; 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-hidroxipirazol; 1,3-dimetil-4-(2,4-diclorobenzoil)-5-(p-toluensulfonilo)pirazol; 3,5-dimetilfenil-4'-nitrofeniléter; etil 2-metil-4-clorofenoxibutilato de difeniléter; S-etil-N-ciclohexil-N-etiltiolcarbamato; S-etil-hexahidro-1H-azepin-1-carbotioato; S-etil-N,N di-N-propil-tiocarbamato; 3-isopropilbenzo-2-tia-1,3-diazinon-(4)-2,4-dióxido; 2-[N-isopropil,N-(4-clorofenil)carbamoil]-4-cloro-5-metil-4-isooxazoli n-3-ona; isopropil-N-(3-clorofenil)carbamato; 3-metoxicarbonilaminofenil-N-(3-metilfenil)carbamato; 2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina; metil-N-(3,4'-diclorofenil)carbamato; 3-(2-metil-fenoxi)piridazina 4-(metilsulfonil)-2,6-dinitro-N,N-dipropilamnilina; 2-metiltio-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina; 2-metiltio-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-metiltio-4,6-bis-(isopropilamino)-S-triazina; N-(fosfonometil)glicina; 2,4,6-triclorofenil-4'-nitrofeniléter; y α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-*p*-toluidina.

Los aglutinantes son composiciones químicas que provocan que los componentes de una mezcla se adhieran (o se unan) de forma conjunta, y se pueden incluir para compresión con PVPP en la materia prima. Se prevé que los aglutinantes encuentran una aplicación especial para composiciones granuladas que comprenden PVPP; los aglutinantes contribuyen a crear una masa consolidada tras la compresión, especialmente cuando se añaden co-ingredientes escasamente aptos para compresión a la materia prima que comprende PVPP. Se conocen muchos aglutinantes en la técnica anterior, y están limitados únicamente debido a que resultan apropiados para el producto final, la aplicación deseada y los atributos del producto. Los ejemplos específicos de aglutinantes incluyen, sin limitación (por orden alfabético): goma arábiga, celulosas, lactosas, aceites, polioles, polisacáridos, polivinilpirrolidonas, almidones y tragacanto y sus respectivos derivados.

Los coadyuvantes desintegrantes y los agentes disipantes se pueden incluir con PVPP en la materia prima. Los coadyuvantes desintegrantes son aquellos materiales que contribuyen a la ruptura de las formas comprimidas, en las cuales los agentes disipantes sirven para transportar líquidos, especialmente agua, en virtud de su forma y composición química. Tanto los coadyuvantes de desintegrantes como los agentes disipantes se usan ampliamente en las formas de producto comprimidas y no comprimidas, tales como comprimidos y cápsulas/sobres. Los ejemplos de coadyuvantes desintegrantes y agentes disipantes incluyen: ácido algínico, silicato de calcio, carboximetilcelulosa sódica, celulosas (por ejemplo, microcristalina y en forma de polvo), quitosano, dióxido de silicio coloidal, croscarmelosa sódica, goma guar, hidroxipropilcelulosa, silicato de aluminio y magnesio, metilcelulosa, poliacrilina de potasio, alginato de sodio, bicarbonato de sodio, glicolato de almidón de sodio y almidón. Los coadyuvantes desintegrantes aprobados farmacéuticamente y los agentes disipantes se describen en The Handbook of Pharmaceutical Excipients de R.C. Rowe, P.J. Sheskey y S.C. Owen (Pharmaceutical Press and American Pharmaceutical Association, 2003).

Se prevé que la materia prima que comprende PVPP se pueda comprimir directamente "tal y como está". No obstante, también se contempla que la humidificación de la materia prima puede contribuir a la etapa de compresión y al rendimiento del producto además de reducir el contenido de finos. El agua es un conocido plastificante, lo que significa que rebaja la temperatura de transición vítrea de los materiales no cristalinos. La humidificación puede mejorar la aptitud de compresión de la materia prima, y puede demostrarse útil si los co-ingredientes mezclados requieren una aptitud de compresión mejorada. Es preferible que la humidificación (si la hubiera) de la materia prima sea suficiente para favorecer la aptitud de compresión sin provocar dificultades de proceso tales como adhesión a los rodillos. Adicionalmente, se reconoce que la humidificación de la materia prima se puede lograr simplemente en virtud de donde se almacenen los materiales, por ejemplo, un almacén o habitáculo de procesado con humedad suficiente, especialmente para las materias primas hidrófilas y/o higroscópicas (por ejemplo, PVPP).

Adicionalmente, se contempla que la materia prima puede comprender otros plastificantes para mejorar las propiedades plásticas de la composición de materia prima, por ejemplo, aumento de la flexibilidad y/o durabilidad mediante la reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición. Otros ejemplos de dichos plastificantes incluyen (por orden alfabético): citratos (por ejemplo, citratos de acetiltributilo, acetiltrietilo, tributilo y trietilo), glicoles (por ejemplo, polietilen glicol y propilen glicol, glicerina), triglicéridos de cadena media (por ejemplo, mezclas de ácido caprílico y ácido cáprico), ftalatos (por ejemplo, ftalato de dibutilo, dietilo y dimetilo), estearatos (por ejemplo, monoestearato de glicerilo) y triacetina. El nivel necesario de adición de plastificante depende del grado de plastificación necesario.

Se pueden incluir otros co-ingredientes con PVPP en la materia prima para el procesado por compresión.

A continuación se describe la invención con referencia particular a los siguientes ejemplos no limitantes:

Ejemplos

Ejemplo 1

Se comprimieron individualmente dos tipos de PVPP de calidad alimentaria, Polyclar® XG y Polyclar® 10 (International Specialty Products), usando un TF Mini Roller Compactor (Vector Corporation, Marion, IA) que operaban a una velocidad de husillo de aproximadamente 83 rpm, una velocidad de rodillos de 6,5 rpm, y una presión de rodillos de 4 toneladas.

Las tiras resultantes procedentes del compactador de rodillos se granularon usando un Erweka® AR400 Oscillating Granulator (Heusenstamm, Alemania). Se separaron por tamaño los productos sólidos granulados usando tamices de tamaño de malla metálica 10 y 18. Se devolvió el producto que pasó a través de la malla metálica 18 ("finos") a la corriente de alimentación para el procesado por re-compresión.

5 La figura 1 es un diagrama esquemático del proceso, en el que

- El punto A representa el recipiente de materia prima.
- El punto B representa el sistema de alimentador de taladro.
- 10 • El punto C representa los rodillos de un compactador de rodillos y el espacio de separación que forman (en la flecha).
- El punto D representa la tira comprimida que abandona los rodillos.
- El punto E representa el granulador.
- El punto F representa un primer tamiz a la salida del granulador.
- 15 • El punto G representa el producto granulado que tiene un tamaño menor que el tamaño de malla metálica del tamiz F, pero mayor que la malla metálica del tamiz H.
- El punto H representa un segundo tamiz, más fino que el tamiz F, para la eliminación de finos.
- El punto I representa el producto con tamaño inferior que pasó a través del segundo tamiz (Punto H) que se recicla de nuevo al recipiente de materia prima para el procesado adicional por compresión.

20 La Figura 2 muestra una fotografía de una tira de PVPP comercial comprimida.

Se generó un producto de PVPP granular de baja formación de polvo tras la descarga a partir del granulador. Las fotografías de los dos lotes de productos granulares se ilustran en las Figuras 3 y 4, en las que la regla mostrada es una regla métrica convencional con gradaciones de 1 mm.

Ejemplo 2

30 Se midieron distribuciones de tamaño de partícula seca e hidratada para los dos lotes de producto generados en el Ejemplo 1. Se usó un Malvern Mastersizer S (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Reino Unido) con lentes de intervalo de 300 mm, una longitud de haz de 10,00 mm, un índice de refracción de partículas de 1,729 + i0,1000, un índice de refracción de dispersante (aire) de 1,000 + i0,000 y 5.000 barridos.

35 Tras la rehidratación, los productos granulares experimentaron desintegración hasta casi la distribución de tamaño partícula original de la materia prima procesada PVPP (Tabla 1).

Tabla 1: Resultados de distribución de tamaño de partícula del Ejemplo 2.

material	estado del material	distribuciones de tamaño de partícula (µm)			
		d ₁₀ %	d ₅₀ %	d ₉₀ %	lapso
Polyclar® XG	polvo de materia prima: no procesada, seca	6,1	11,5	18,2	1,0
	polvo de materia prima: no procesada, hidratada,	2,9	14,3	23,8	1,5
	comprimido + producto granulado: malla metálica 10, hidratada	5,0	18,2	44,4	2,2
	comprimido + producto granulado: malla metálica 18, hidratada	4,5	16,6	37,8	2,0
Polyclar® 10	polvo de materia prima: no procesada, seca	12,7	23,9	42,9	1,3
	polvo de materia prima: no procesada, hidratada	9,0	30,1	76,3	2,2
	comprimido + producto granulado: malla metálica 10, hidratada	8,6	30,4	82,3	2,4
	comprimido + producto granulado: malla metálica 18, hidratada	8,3	30,1	81,9	2,4

Método 1: Ensayo de absorción de catequina (un polifenol)

40 Disolución Convencional: En un matraz volumétrico ámbar se disolvieron 80 mg de catequina hidratada (+ catequina hidratada, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) en 50 ml de etanol, que posteriormente se diluyeron en 1 l de agua destilada.

45 Disolución de Referencia: En un matraz volumétrico de 50 ml (absoluto) se diluyó hasta 1 l con agua destilada.

Contenido de agua del coadyuvante de tratamiento de bebidas: Se determinó el contenido de agua del coadyuvante de bebida de PVPP usando análisis de Karl Fisher.

50 Disoluciones de Ensayo (por duplicado): Se pesaron 50 mg de coadyuvante de tratamiento de bebidas (peso corregido para el contenido de humedad) y se añadió a un vaso de precipitados que contenía una barra agitadora magnética de Teflon®. A este vaso de precipitados se añadieron 100 ml de Disolución Convencional y se agitó la muestra por medio de la barra de agitación magnética. Después de exactamente 5 minutos de agitación, se extrajo una alícuota y se hizo pasar a través de un filtro de Teflon® de 0,45 µm. Se almacenó la muestra filtrada en un lugar oscuro, y frío durante 55 un máximo de 1 hora antes de medir la absorbancia UV.

Disolución de Blanco: Se pesaron 50 mg de muestra de coadyuvante de tratamiento de bebidas (peso corregido para el contenido de humedad por medio de análisis de Karl Fisher) y se añadieron a un vaso de precipitados que contenía una barra agitadora magnética de Teflon®. A este vaso de precipitados se añadieron 100 ml de Disolución de Referencia y se agitó la muestra por medio de la barra de agitación magnética. Después de exactamente 5 minutos de agitación, se extrajo una alícuota y se hizo pasar a través de un filtro de Teflon® de 0,45 µm. Se almacenó la muestra filtrada en un lugar oscuro, y frío durante un máximo de 1 hora antes de medir la absorbancia UV.

Se midieron las absorbancias para las dos alícuota de Disolución de Ensayo y Disolución de Blanco filtradas usando cubetas de cuarzo de 1 cm a 280 nm usando un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 559A (Waltham, MA). Se usó la Disolución de Referencia para el cero del espectrofotómetro, y sirvió como referencia para cada muestra filtrada.

La absorción de polifenoles del coadyuvante de tratamiento de bebidas se calculó según:

$$A = \frac{A_o - (A_r - A_b)}{A_o} \times 100$$

donde:

A_o es la absorción de polifenol de la Disolución Convencional,
 A_r es la absorción de polifenol de la Disolución de Ensayo, y
 A_b es la absorción de polifenol de la Disolución de Blanco,

Se presentó el promedio de las dos Disoluciones de Ensayo para cada coadyuvante de tratamiento de bebidas.

25 Ejemplo 3

Se midió la capacidad de absorción por medio del Método 1 para los lotes tratado y no tratado del Ejemplo 1.

Al contrario de lo esperado, no se midió pérdida alguna de la capacidad de absorción para los productos de PVPP granulados, de baja formación de polvo (Tabla 2).

Tabla 2: Resultados de capacidad de absorción del Ejemplo 3.

Calidad de PVPP	Material de ensayo	Absorción de polifenol
Polyclar® XG	polvo de materia prima no comprimido	60,2 %
	comprimido + producto granulado: malla metálica 10	59,8 %
	comprimido + producto granulado: malla metálica 18	60,8 %
Polyclar® 10	polvo de materia prima no comprimido	56,1 %
	comprimido + producto granulado: malla metálica 10	55,9 %
	comprimido + producto granulado: malla metálica 18	55,1 %

35 Método 2: Medición de polifenoles que producen turbidez y proteínas

Se usó el dispositivo de valoración automático PT Standard de OPTO-EMS (Dannstadt, Alemania) para medir el contenido de proteínas y polifenoles que producían turbidez. El instrumento dosifica automáticamente un reactivo específico para los polifenoles (T125, un reactivo apropiado basado en polivinilpirrolidona) o proteínas (P40, un reactivo apropiado basado en sulfato de amonio). Estos reactivos forman complejos con el polifenol y "forman sales" con las proteínas, respectivamente, para cuantificar su contenido en las bebidas. En cada caso, la turbidez resultante de la bebida aumenta inicialmente con la adición de reactivo, y posteriormente disminuye. El valor presentado coincide con la turbidez máxima de una muestra de ensayo.

Disolución de ensayo de cerveza: Se pesó el coadyuvante de tratamiento de bebidas granulado (por ejemplo, PVPP granulado) y se añadió a un vaso de precipitados que contenía una barra agitadora magnética Teflon®.

Para el coadyuvante de tratamiento de bebidas fue una muestra de cerveza, y se agitó la muestra por medio de la barra de agitación magnética.

Después de exactamente 5 minutos de agitación, se extrajo una alícuota y se hizo pasar a través de un filtro de 0,45 µm.

Se añadió una muestra de 4 ml de cerveza filtrada a una cubeta limpia PT Standard, que se colocó en la cámara de medición y las posiciones de cabecera de dosificación.

55 Transcurridos 30 segundos de equilibrado, se ajustó a cero el instrumento para obtener el valor de turbidez de referencia.

Se inició la valoración pulsando, "arranque" usando bien el reactivo P40 (para el análisis de proteínas) o bien el reactivo T125 (para el análisis de polifenoles).

- 5 Se llevó a cabo la valoración automática y la medición de turbidez por medio del instrumento PT Standard hasta lograr un valor pre-programado de turbidez.

Los resultados se presentan en unidades de "ml de reactivo/100 ml de cerveza". Los valores crecientes indican mayores demandas de reactivo, y por tanto mayor estabilidad de la cerveza.

10

Ejemplo 4

Se aplicó el Método 2 para medir el rendimiento de absorción para seis coadyuvantes de tratamiento de bebidas granulados. Se sometió a ensayo una cerveza lager estilo americano a 10 g de PVPP/hl (= 100 mg de PVPP/l).

15

No se midió pérdida alguna de estabilidad de turbidez usando las composiciones producidas en el Ejemplo 1 (Tabla 3).

Tabla 3: Valoraciones de estabilidad de turbidez del Ejemplo 4.

material	Material de ensayo	Magnitud de valoración (ml)	
		Reactivo T-125 (polifenoles)	Reactivo P-40 (proteínas)
Polyclar® XG	polvo de materia prima	40,8	34,8
	comprimido + producto granulado: malla metálica 10	39,7	34,6
	comprimido + producto granulado: malla metálica 18	39,1	35,2
Polyclar® 10	polvo de materia prima	34,1	33,7
	comprimido + producto granulado: malla metálica 10	32,1	34,1
	comprimido + producto granulado: malla metálica 18	32,7	33,4
	cerveza no tratada	12,4	32,6

20

Ejemplo 5

Se analizó la distribución de tamaño de partícula de polvinilpirrolidona reticulada, comercializada bajo el nombre comercial de Polyclar® 10 (International Specialty Products), en estado seco por medio de una técnica de dispersión de luz (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). Los resultados indican que el tamaño de partícula de percentil 50 (d₅₀) fue de aproximadamente 23 µm (Figura 5). Aproximadamente un 10 % de las partículas fueron menores que 10 µm.

25

El lote descrito de Polyclar® 10 se compactó por medio de rodillos secos con un Chilsonator® (Fitzpatrick Company, Elmhurst, IL) que operaba con taladros de alimentación horizontal y vertical. Se ajustó el espacio de los rodillos de compactación para producir una tira de PVPP compactada.

30

Se alimentó la tira compactada en un molino de martillos para granular el producto comprimido. Se descargó el producto del molino a través de un tamiz de malla metálica 10 sobre un tamizador vibratorio con malla metálica 20 o tamiz 42.

35

Ejemplo 6

Se separó por tamaños el producto granular seco del Ejemplo 5 usando un agitador de tamiz roscado rotatorio Ro-Tap (Laval Lab, Inc, Quebec, CA) equipado con cuatro tamices: malla metálica 80 (0,178 mm), malla metálica 40 (0,422 mm), malla metálica 20 (0,854 mm) y malla metálica 10 (2,06 mm).

40

Ningún producto granular quedó retenido en el tamiz de malla metálica 10, mientras que más de la mitad del producto granular se recogió sobre el tamiz de malla metálica 20 (Figura 6). Las partículas menores que la malla metálica 80 (178 µm) constituyeron un 4,6 % del producto.

45

Ejemplo 7: Tres gránulos de PVPP formulados para fabricación de vino

Se prepararon tres composiciones granulares que contenían PVPP (Polyclar® V, International Specialty Products) con uno de los dos ingredientes aprobados para bebidas (Tabla 4). Se compactaron los gránulos usando un TF Mini Roller Compactor (Vector Corporation, Marion, IA) con una velocidad de husillo de 40 rpm, una velocidad de rodillos de 5 rpm, y una presión de rodillos de 4 toneladas. Las tiras resultantes procedentes del compactador de rodillos se granularon usando un Erweka® AR400 Oscillating Granulator (Heusenstamm, Alemania) equipado con un tamiz de malla metálica 10 (2 mm). Se produjeron gránulos de baja formación de polvo. Las Figuras 7, 8 y 9 ilustran los productos granulados del presente Ejemplo.

50

55

Se separaron por tamaños las tres composiciones granulares usando cuatro tamices, malla metálica 80 (0,178 mm), malla metálica 40 (0,422 mm), malla metálica 20 (0,854 mm) y malla metálica 10 (2,06 mm). Como en el Ejemplo 6, se recogió la mayoría del producto granulado sobre los tamices de malla metálica 20 y 40; no se recogió material alguno sobre el tamiz de malla metálica 10, y se recogió muy poco producto sobre el tamiz de malla metálica 80 (Composición A-Figura 10, Composición B-Figura 11). En ambas composiciones las partículas menores que el tamaño de malla 80 (178 µm) constituyeron menos de un 3 % del producto.

En una comparación de los métodos de medición, las distribuciones de tamaño de partícula de las tres composiciones granulares también se midieron usando un analizador con dispersión de luz (LA-950 Particle Size Analyzer, Horiba Ltd.).

Tabla 4: Composiciones de gránulos de PVPP formulados

Composición	PVPP (Polyclar® V)	fibra de celulosa (Fibra-Cel® BH-40)	bentonita de sodio (Volclay KWK 200)
A	30 %	15 %	55 %
B	70 %	15 %	15 %
C	80 %	20 %	0 %

Ejemplo 8: Tratamiento de vino blanco para control total de polifenoles

Se usaron las composiciones A-C para tratar vino blanco sauvignon y determinar el efecto de la composición de gránulos sobre el contenido total de polifenoles.

En primer lugar, se prepararon suspensiones acuosas de cada composición del Ejemplo 7 a un 10 % (peso/volumen) y se hidrataron durante 24 horas antes de la dosificación para permitir la formación completa de gel del componente de bentonita (en caso de estar presente). Se dosificaron las muestras de vino blanco a temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C) con cada suspensión a dos tasas de dosificación, 25 g/hl y 50 g/hl. Se otorgó a las muestras de vino dosificadas un tiempo de contacto de 1 hora con los gránulos aunque en agitación continua por medio de agitador de plataforma. Posteriormente, se filtraron a vacío las muestras a través de un filtro de fibra de vidrio Whatman. Se añadió una solución conservante de metabisulfito de sodio (peso/volumen) al 5 % en todas las condiciones a un nivel de adición de 1,2 ml/l. Se colocaron el control (procesado sin ninguna materia prima no procesada añadida o composiciones del Ejemplo 7) y se colocaron tres condiciones experimentales sobre el ensayo acelerado por medio de incubación de las mismas durante 3 semanas a 50 °C.

Se analizaron las alícuotas filtradas de muestras tratadas y no tratadas por medio de espectroscopia ultravioleta/visible (Cintra® 40, GPC Scientific,) y un medidor de turbidez, LG Automatic Haze Meter, calibrado usando patrones de turbidez (AMCO Clear Primary Standards, GFS Chemicals). Como resulta convencional en la industria, el contenido total de polifenoles fue la absorbancia medida a 275 nm, y las muestras se diluyeron con agua desionizada (según resultó necesario) con el fin de aportar la lectura dentro de los límites medibles, y se multiplicó la lectura por el factor de dilución para proporcionar el índice de polifenoles.

Las composiciones A-C proporcionar hasta aproximadamente 1 punto porcentual de reducción (o un 28 % de la inicial) en el contenido total de polifenoles del vino blanco (Figura 12). Los consumidores pueden apreciar esta reducción como mejora del perfil de aroma, ya que el vino es menos astringente.

Ejemplo 9: Tratamiento de vino blanco para "rosado"

Se repitió el método descrito en el Ejemplo 8 con el fin de determinar el efecto de las composiciones A-C (del Ejemplo 7) sobre el "rosado" del vino blanco, midiendo la absorbancia a 520 nm.

Las composiciones A-C lograron una reducción significativa del "rosado" relacionado con el envejecimiento del vino blanco. A ambas tasas de dosificación, las Composiciones A-C redujeron el aumento natural del "rosado" apreciado en el control no tratado (Figuras 13A y 13B). La mayor reducción de "rosado" se logró usando el tratamiento del Ejemplo 8 y Ejemplo 9 a una tasa de dosificación más elevada de 50 g/hl.

Ejemplo 10: Tratamiento de vino blanco para "oscurecimiento"

Se repitió el método descrito en el Ejemplo 8 con el fin de determinar el efecto de las composiciones A-C (del Ejemplo 7) sobre el "oscurecimiento" del vino blanco, midiendo la absorbancia a 420 nm.

Las composiciones granuladas producidas en el Ejemplo 7 redujeron el alcance del "oscurecimiento" de blanco de sauvignon con el tiempo (Figuras 14A y 14B). Se comprobó que ambos niveles de dosificación de 25 g/hl y 50 g/hl fueron eficaces, con la mayor reducción de oscurecimiento con el nivel más elevado.

Los datos de "rosado" y "oscurecimiento" revelan que las composiciones de la invención son útiles para el tratamiento de vino blanco con el fin de minimizar los cambios naturales de color que tienen lugar a medida que el vino envejece. También se sabe por parte del experto en la técnica que los agentes de color retirados del vino blanco también contribuyen a aromas no deseados. De hecho, se ha evidenciado que el vino blanco tratado de este modo también exhibe un perfil de aroma mejorado.

Ejemplo 11: Tratamiento de vino blanco para control de turbidez

Se repitió el método descrito en el Ejemplo 8 con el fin de determinar el efecto de las composiciones A-C (del Ejemplo 7) sobre la turbidez del vino, midiéndose a temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C) usando un medidor de turbidez Lg Automatic calibrado usando patrones de turbidez EBC.

El desarrollo de turbidez disminuyó considerablemente tras el tratamiento del vino blanco con las composiciones A-C granuladas (Figuras 15A y 15B). Como se aprecia para el "rosado" y el "oscurecimiento", las composiciones B y C controlaron el desarrollo de brillo de la mejor manera. Trascurridos 21 días, las muestras de vino blanco tratadas de este modo desarrollaron la mitad de turbidez que el control no tratado.

Existe una fuerte demanda por parte de los consumidores de vinos blancos que muestren escaso o nula turbidez; se prefieren vinos transparentes. Por lo tanto, las composiciones de la invención, y el uso de las mismas para el tratamiento de vino blanco encuentran gran utilidad para contribuir a que los fabricantes produzcan un producto de elevado valor.

Ejemplo 12: Tratamiento de vino tinto para control total de polifenoles

Se repitieron los métodos descritos en el Ejemplo 8 para tratar un vino tinto merlot y determinar el efecto de las composiciones de PVPP granuladas sobre el contenido total de polifenoles. El nivel de disolución de conservante de metabisulfito sódico presentado en el Ejemplo 8 se redujo a 0,6 ml/l, y las tasas de dosificación también se redujeron a 15 g/hl y 25 g/hl.

Debido en parte del mayor nivel de polifenoles totales en el vino tinto con respecto al vino blanco (42 puntos porcentuales vs 3,6 puntos porcentuales), los gránulos de PVPP mezclados del Ejemplo 7 lograron una reducción mayor de los polifenoles totales, hasta 8 puntos porcentuales (Figura 16) con respecto a lo medido para el vino blanco. Tanto la formulación de gránulos como la tasa de dosificación afectaron a la hora de determinar el contenido total de polifenoles del vino tratado. En este experimento, la composición C (80 % de PVPP, 20 % de celulosa) a una tasa de dosificación de 25 g/hl proporcionó la mayor reducción total de polifenoles.

Tal y como se describe en el Ejemplo 8 para vino blanco, la reducción de los polifenoles totales se puede apreciar como mejora del perfil de aroma, ya que el vino es menos astringente.

Ejemplo 13: Tratamiento de vino tinto para control de color

Se repitió el método del Ejemplo 10 para evaluar la influencia de las formulaciones de gránulos de PVPP sobre el color del vino tinto. Mientras que se usa la absorción a 420 nm para evaluar el "oscurecimiento" del vino blanco, se usa el presente valor para describir el color de los vinos tintos. En el presente ejemplo, las tasas de dosificación fueron de 15 g/hl y 25 g/hl.

Tal y como se describe para el vino blanco, los gránulos formulados limitaron satisfactoriamente el envejecimiento del "color" del vino tinto con respecto al control no tratado (Figuras 17A y 17B).

Como se aprecia para los vinos blancos, existe una fuerte demanda por parte de los consumidores de vinos tintos y rosados que muestre brillo de color, lo que se traduce en un paladar de color que sea de naturaleza roja o rosada y sin tonos marrones. Por lo tanto, las composiciones de la invención, y el uso de las mismas para tratar vinos tintos y rosados, encuentran gran utilidad para contribuir a que los fabricantes generen un producto de alto valor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de una composición granular de baja formación de polvo que comprende al menos un 30 % (peso/peso) de polivinilpirrolidona reticulada (PVPP), donde los gránulos están secos y tienen un tamaño mayor de 200 µm, en la preparación de bebidas, donde la composición posee un 80 % o más de absorción de polifenoles en comparación con la materia prima no granulada.
- 10 2. El uso de la reivindicación 1, donde la composición además comprende uno o más ingredientes usados en la preparación de bebidas, ingredientes que son coadyuvantes de proceso para bebidas.
3. El uso de la reivindicación 2, donde dicho ingrediente está seleccionado entre el grupo que consiste en: carbonos activados, arcillas de bentonita, carrageninas, tierra de diatomeas, fibras de celulosa, polisacáridos, sílices y mezclas de los mismos.
- 15 4. El uso de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3, donde la composición esencialmente comprende: PVPP, fibra de celulosa y bentonita de sodio,
5. El uso de la reivindicación 4 donde dicha composición comprende esencialmente: PVPP y fibra de celulosa.
- 20 6. El uso de la reivindicación 1, donde la composición consiste en PVPP.
7. El uso de la reivindicación 1, donde dicha preparación implica la eliminación de polifenol, proteína o tanto polifenol como proteína.
- 25 8. El uso de la reivindicación 1, donde dicha bebida es una bebida alcohólica o una bebida no alcohólica.
9. El uso de la reivindicación 8 donde dicha bebida alcohólica comprende: cerveza o vino o donde dicha bebida no alcohólica comprende: zumo de frutas, te o mezclas de los mismos.
- 30 10. Un método de producción de composiciones de PVPP de baja formación de polvo, comprendiendo dicho método: (A) compactar una materia prima que tiene al menos un 30 % (peso/peso) de polivinilpirrolidona reticulada, y (B) romper dicha materia prima para dar lugar a gránulos, granos o partículas de manera que las partículas secas tienen un tamaño mayor de 200 µm.

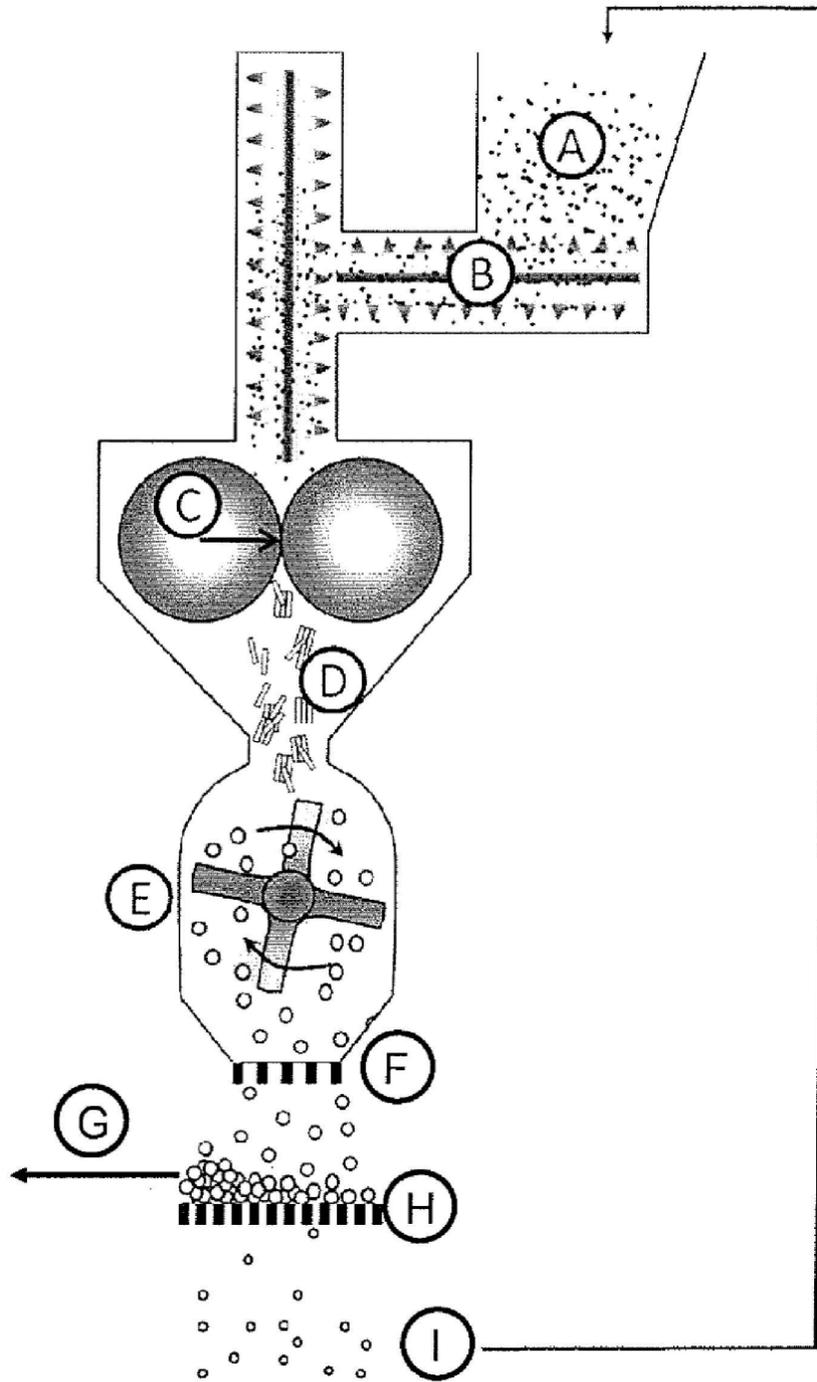


Figura 1

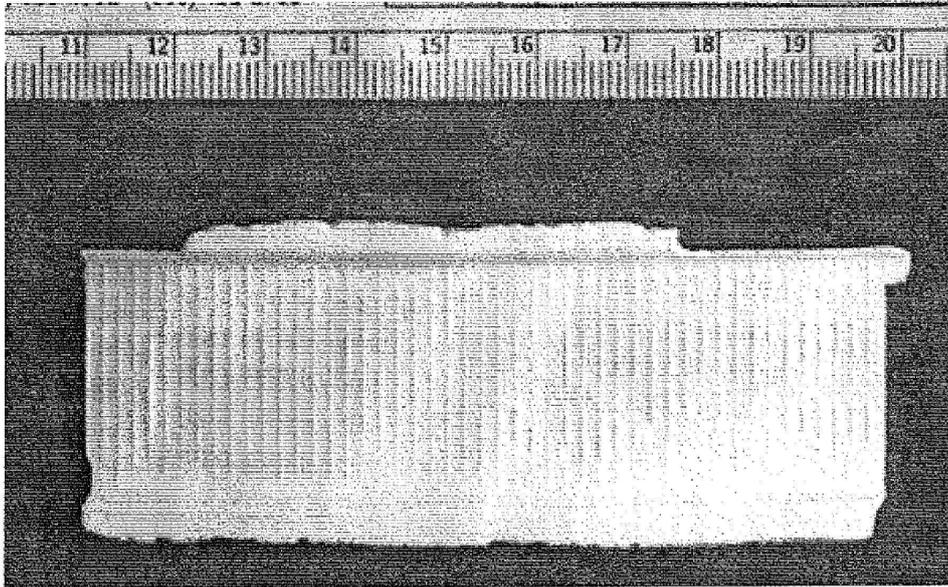


Figura 2

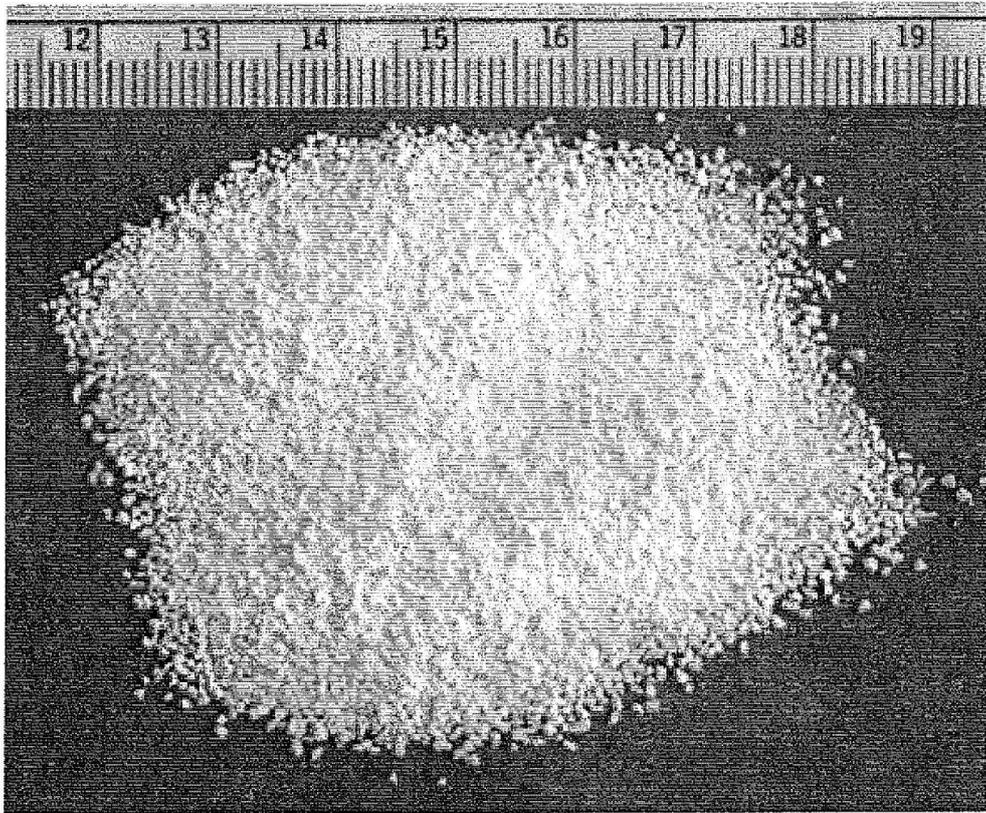


Figura 3

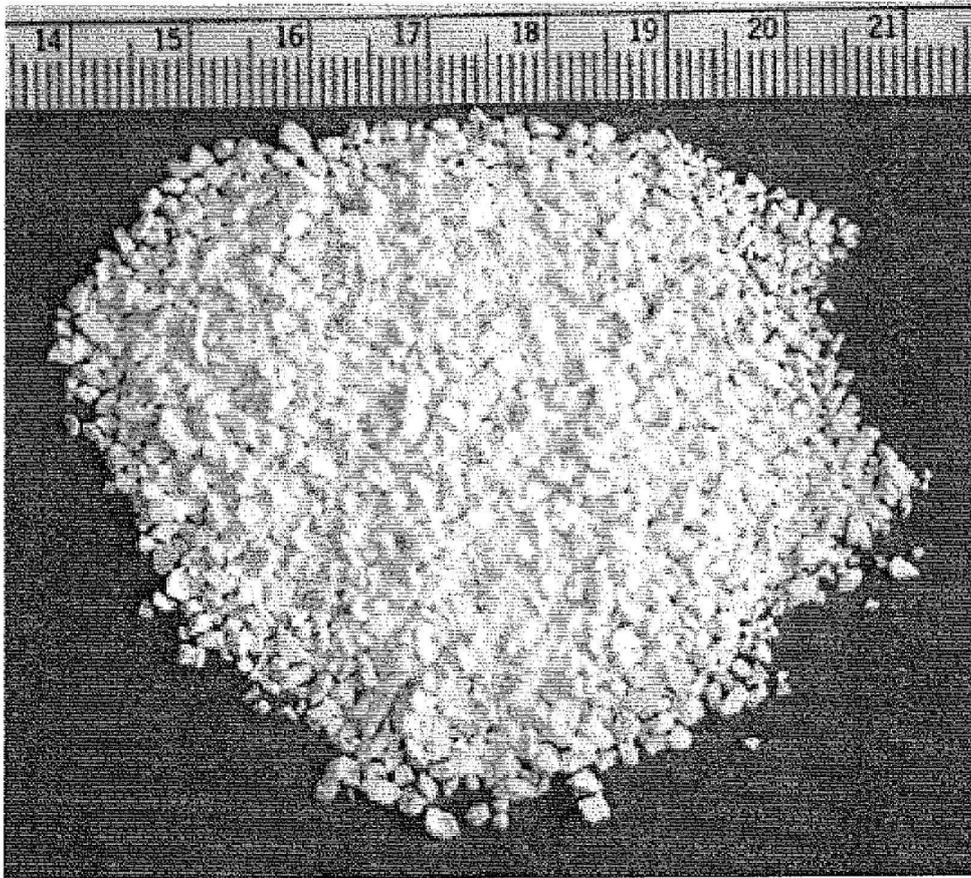


Figura 4

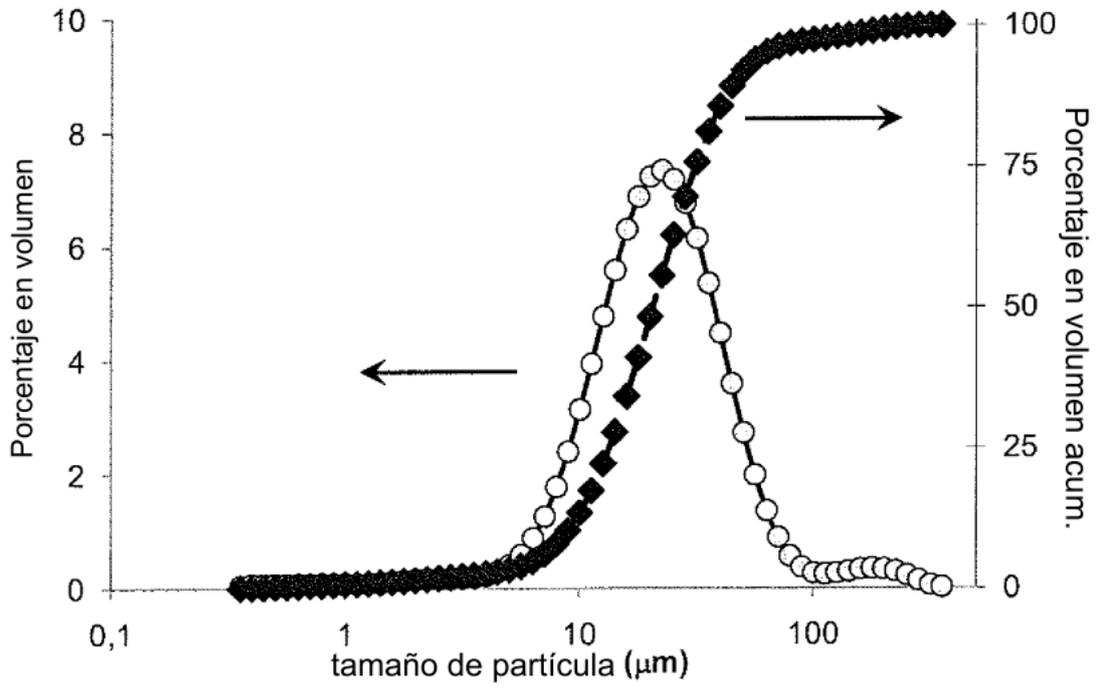


Figura 5

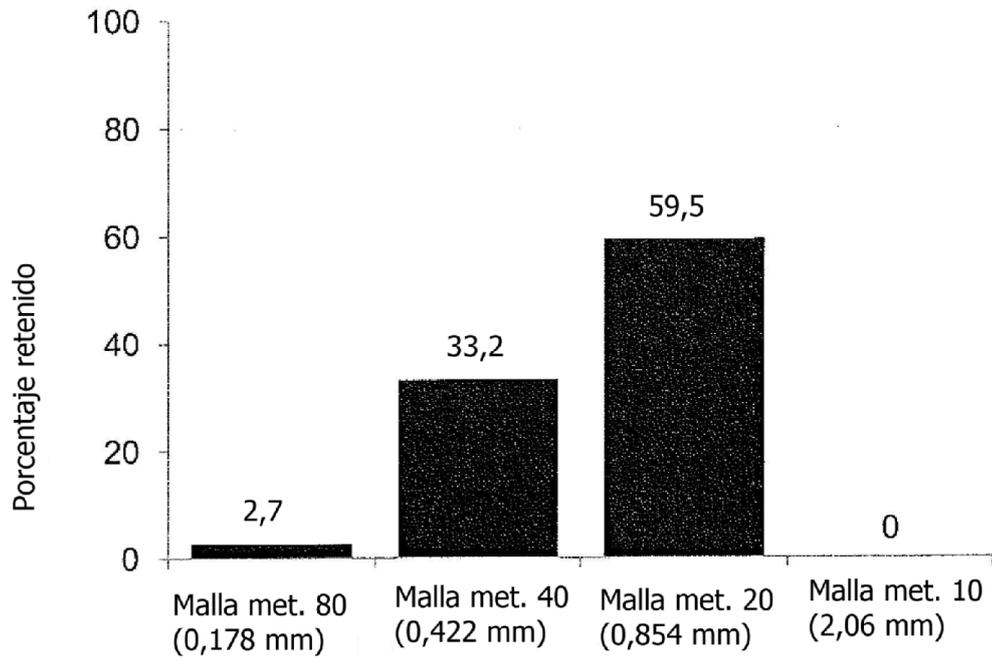


Figura 6

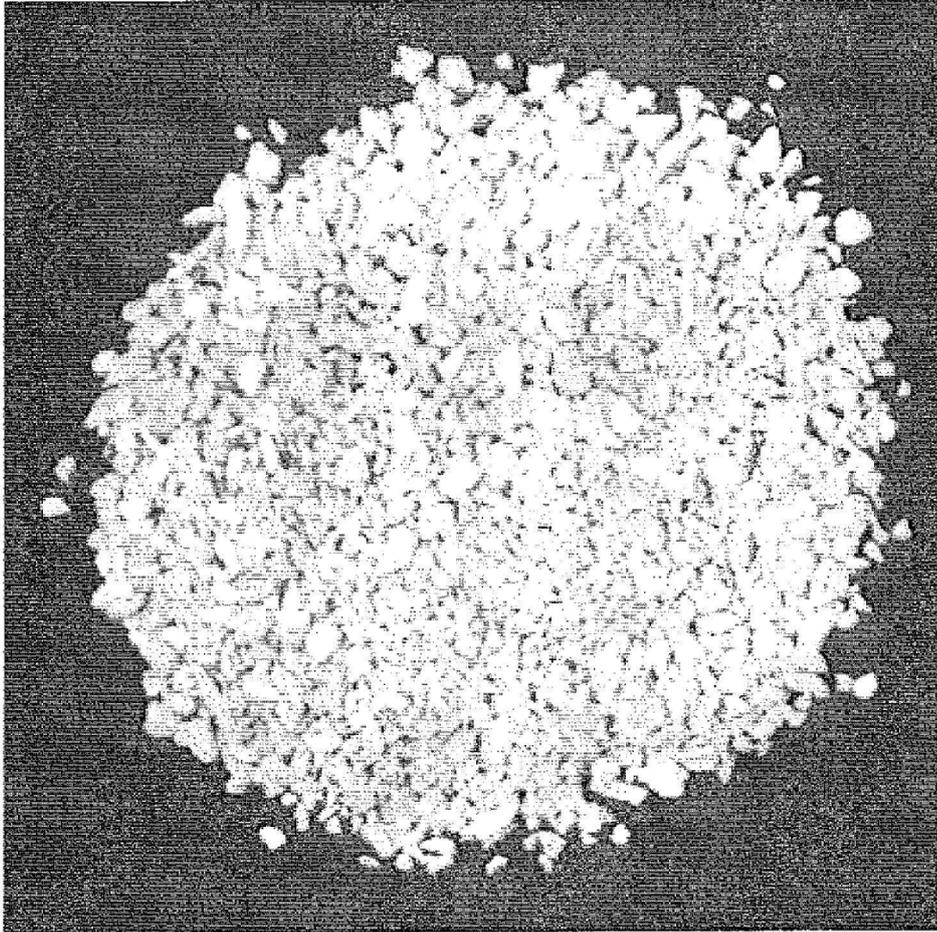


Figura 7

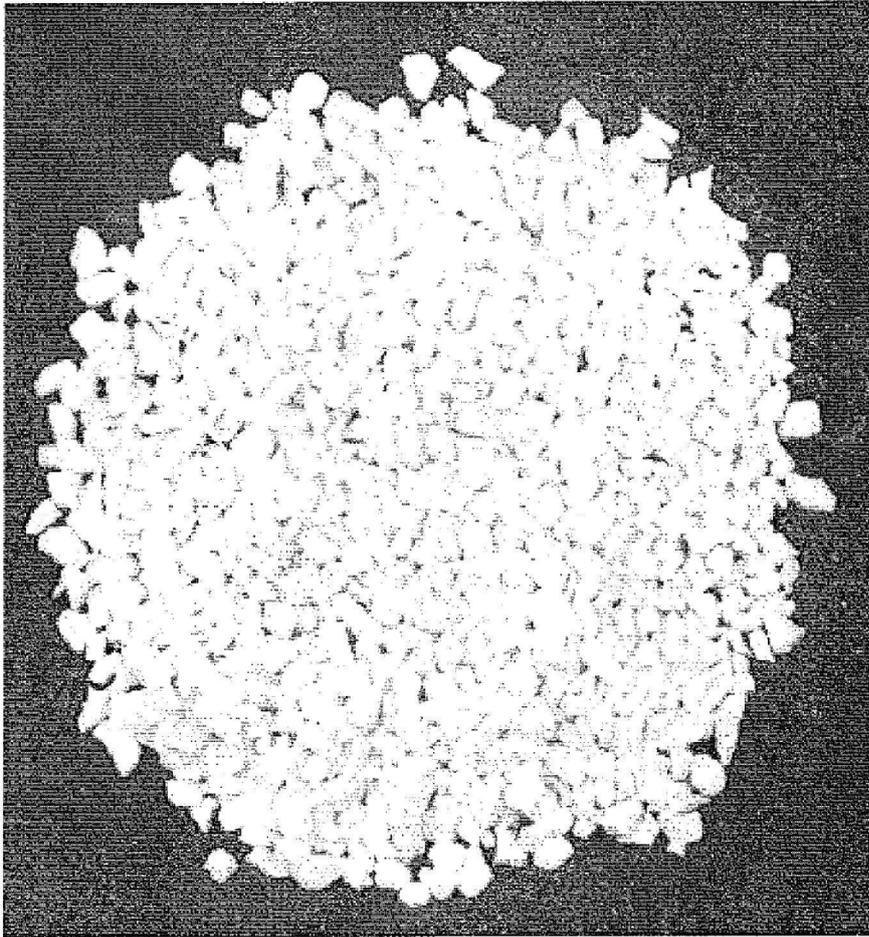


Figura 8

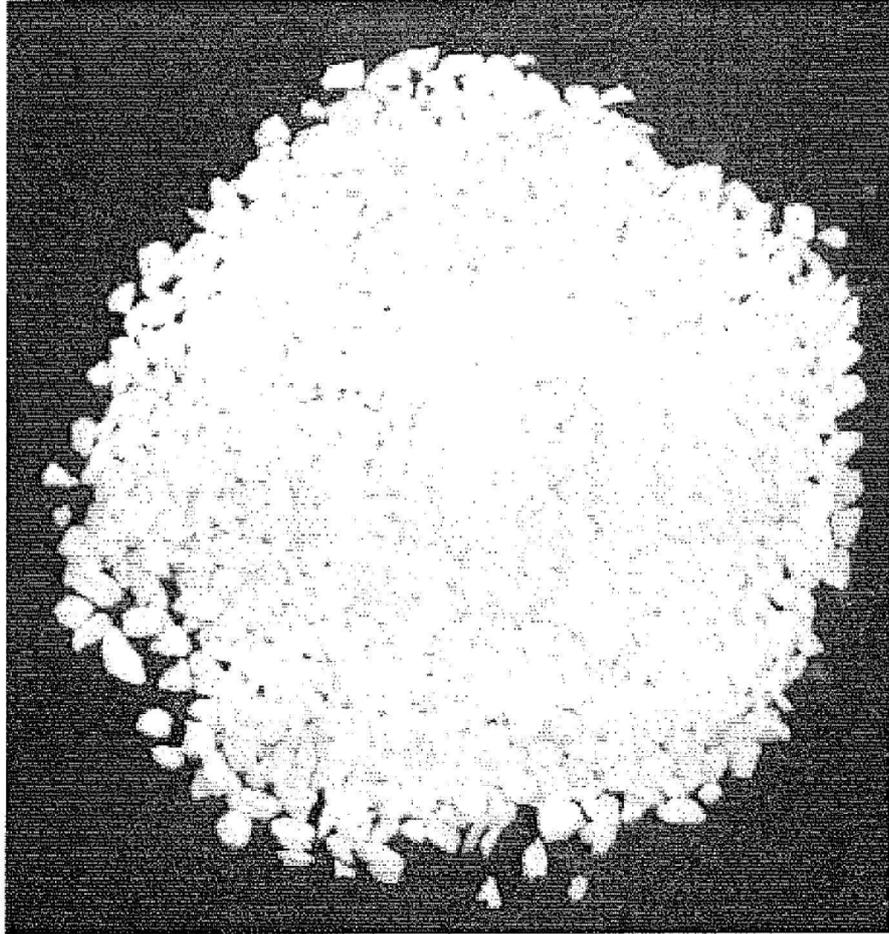


Figura 9

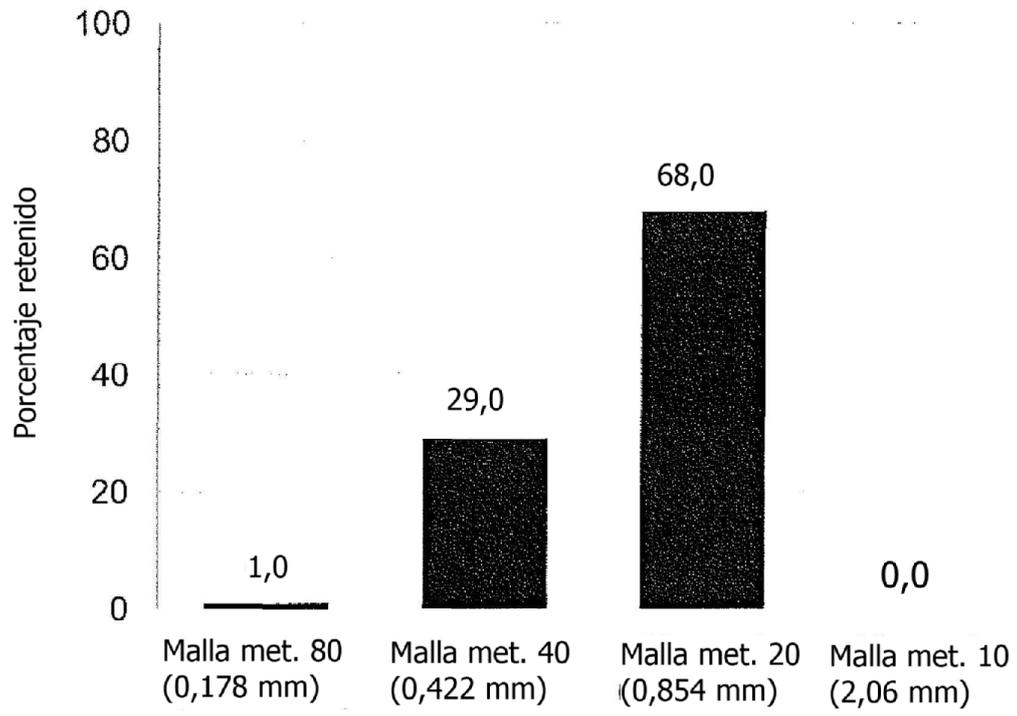


Figura 10

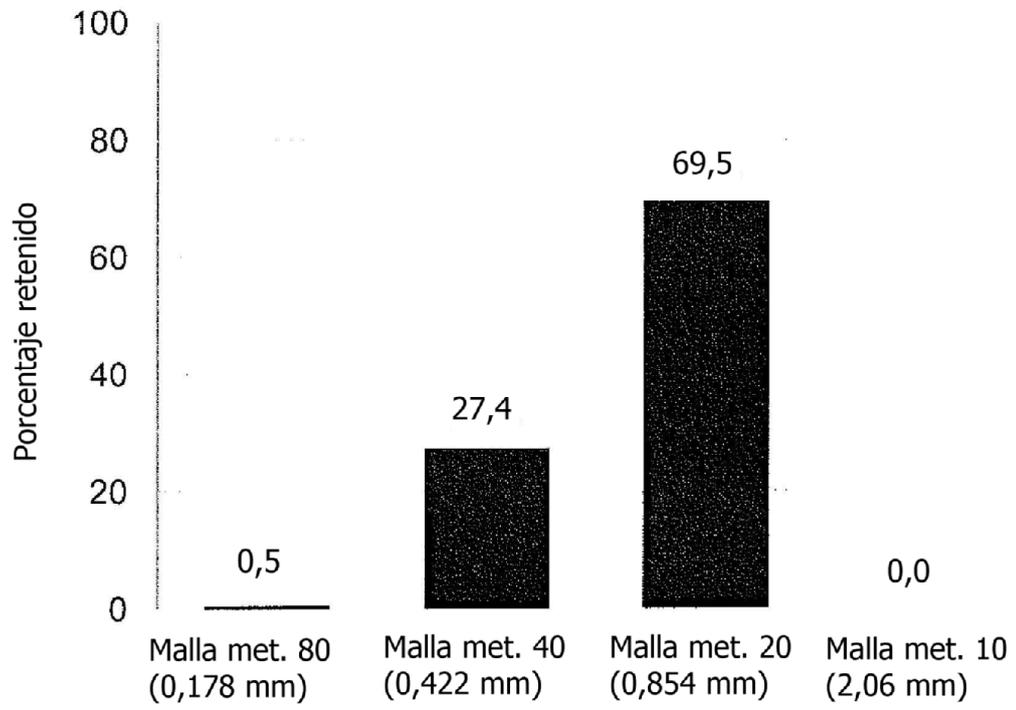


Figura 11

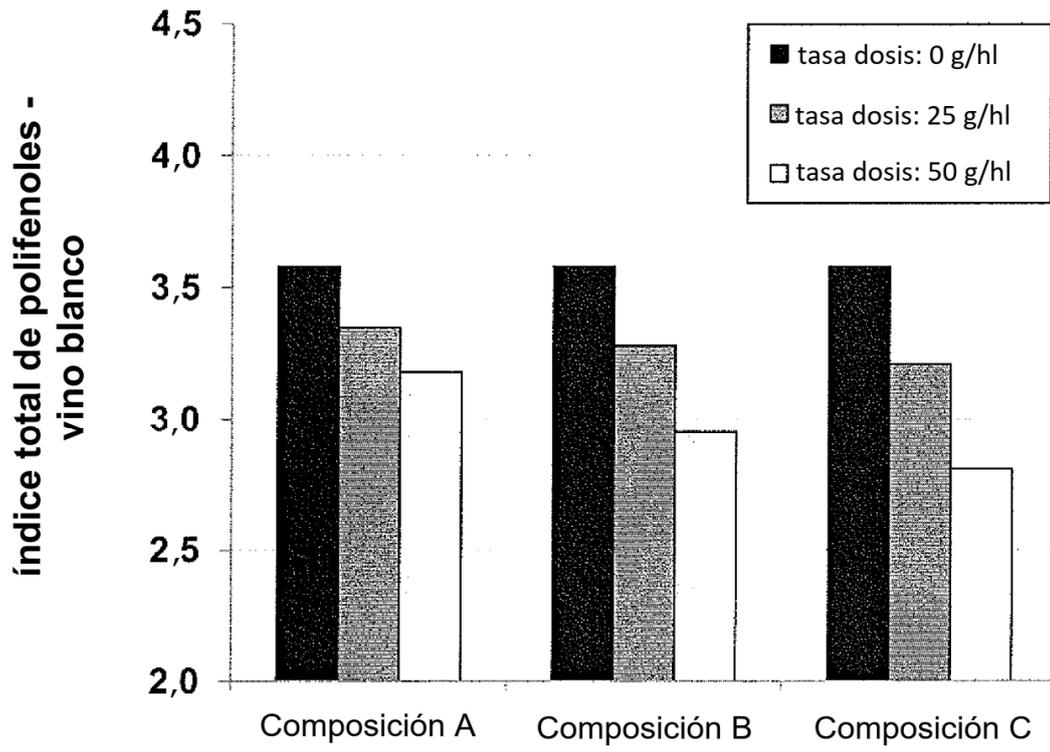


Figura 12

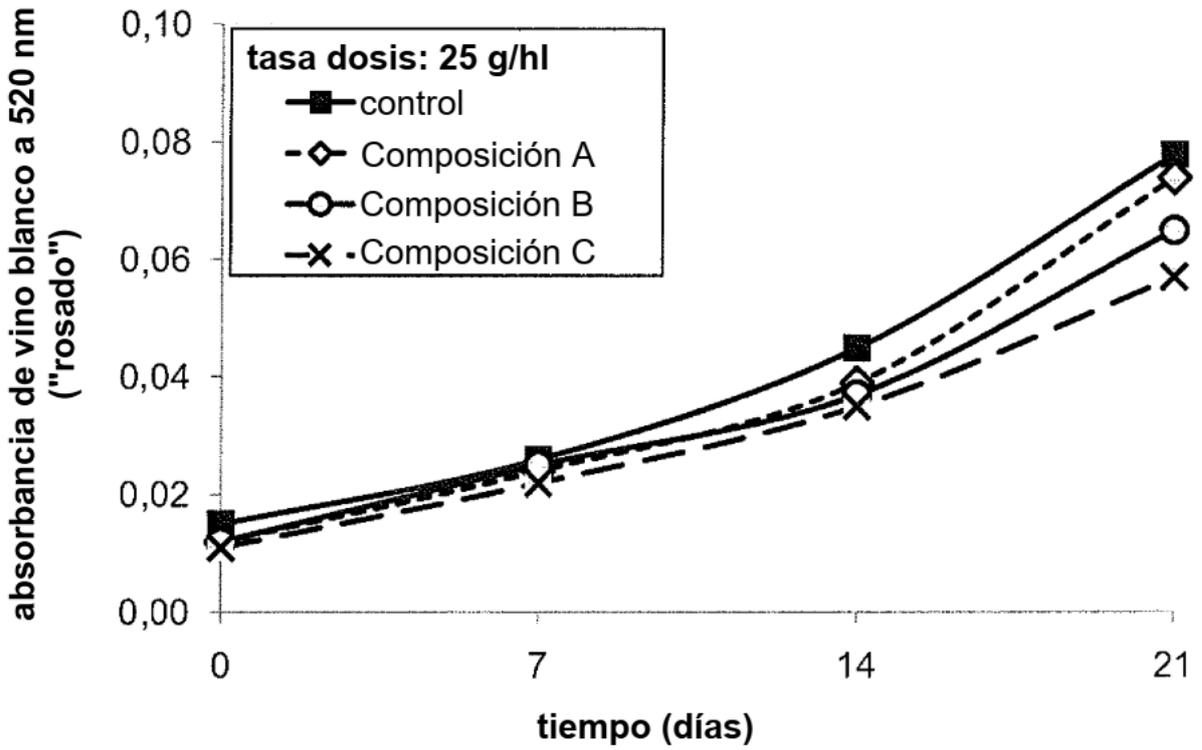


Figura 13A

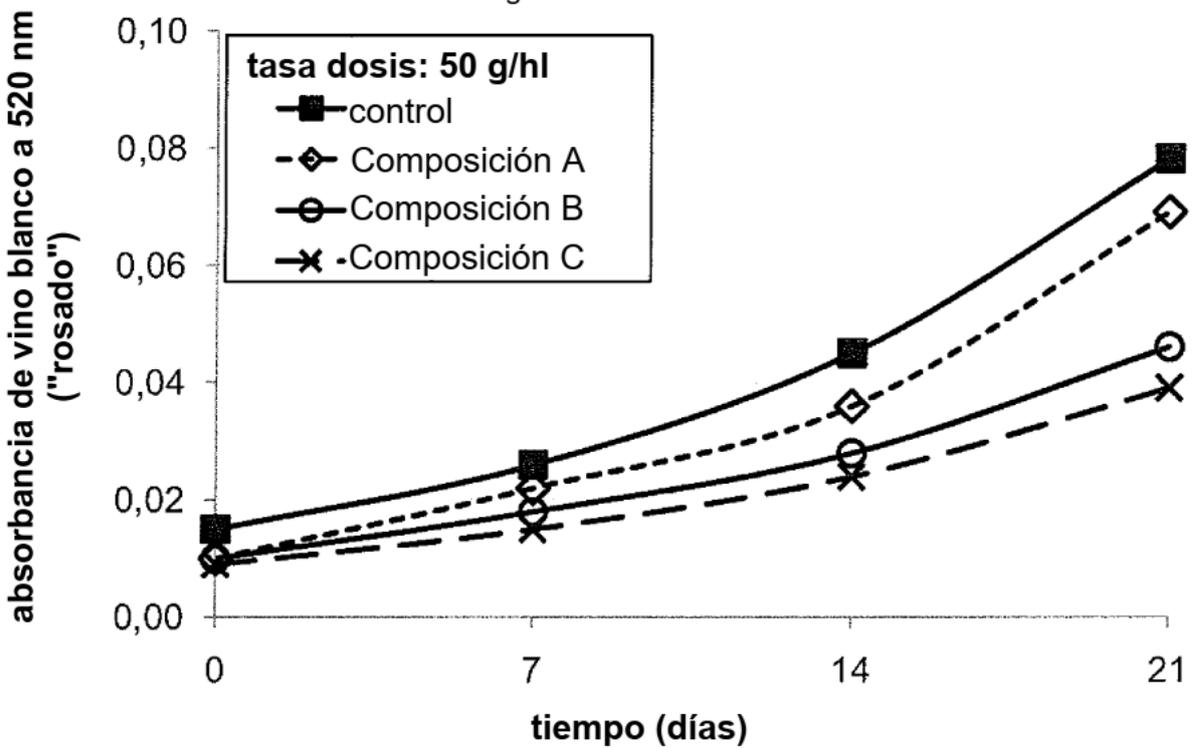


Figura 13B

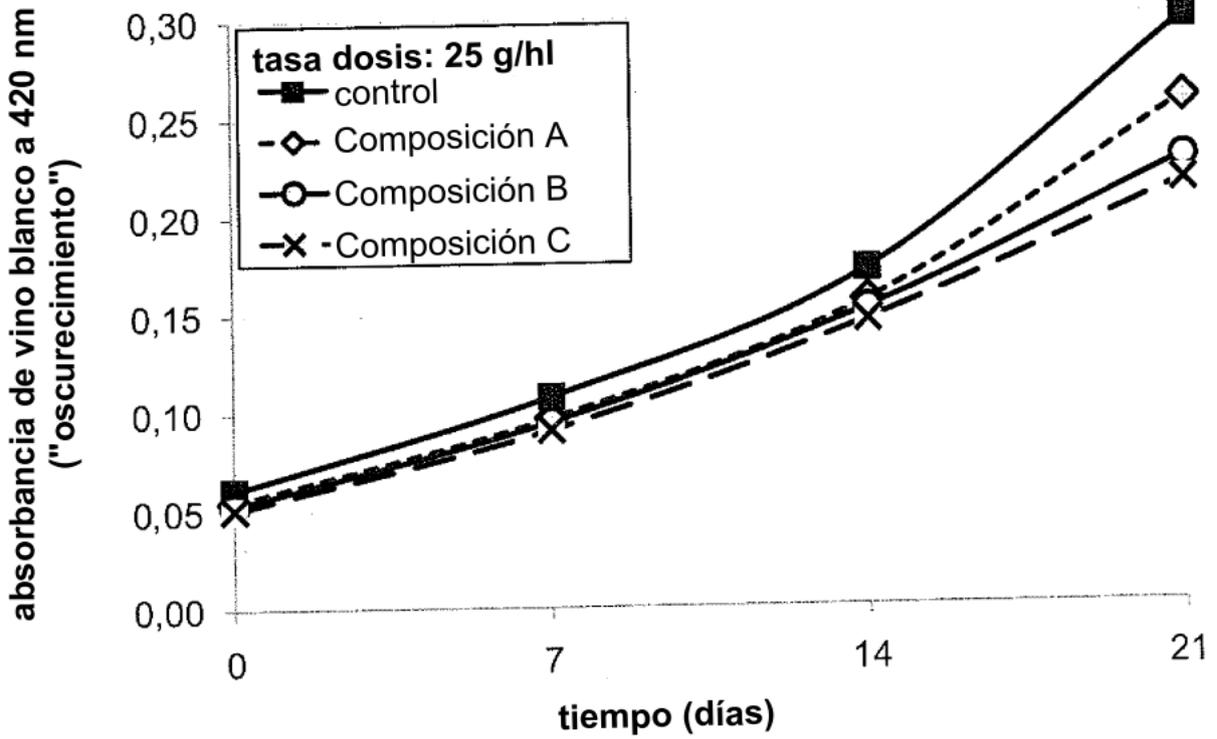


Figura 14A

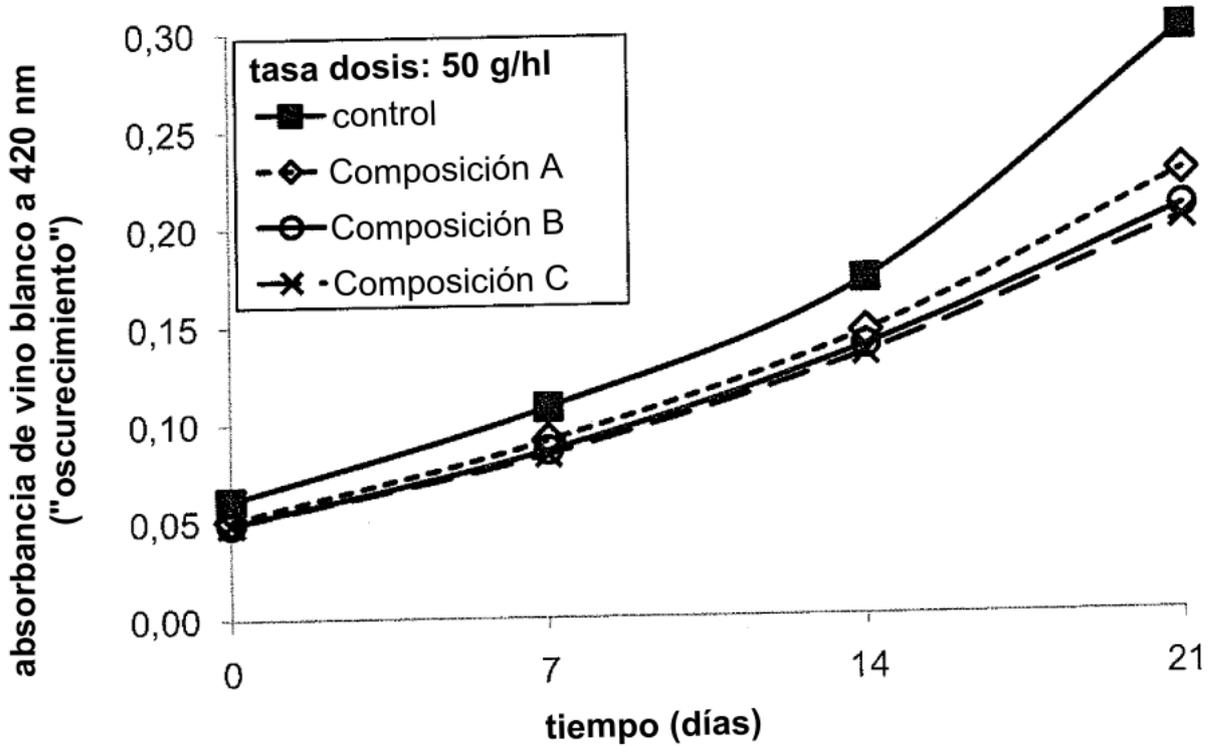


Figura 14B

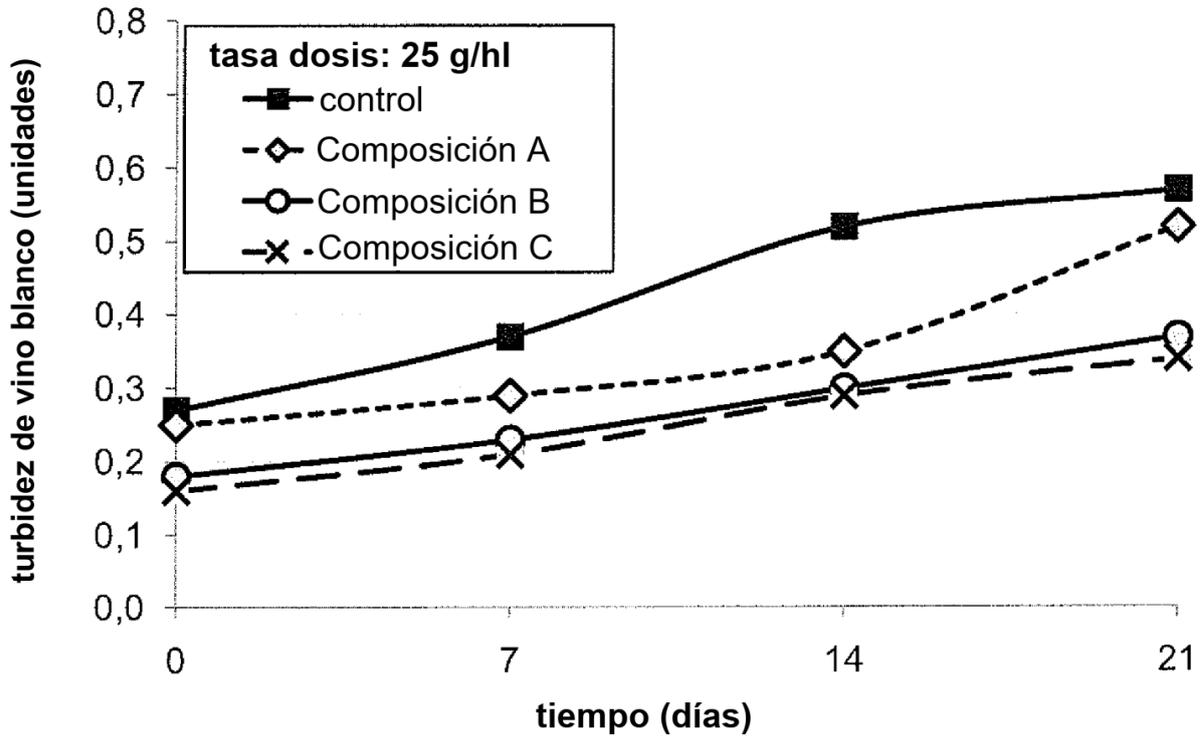


Figura 15A

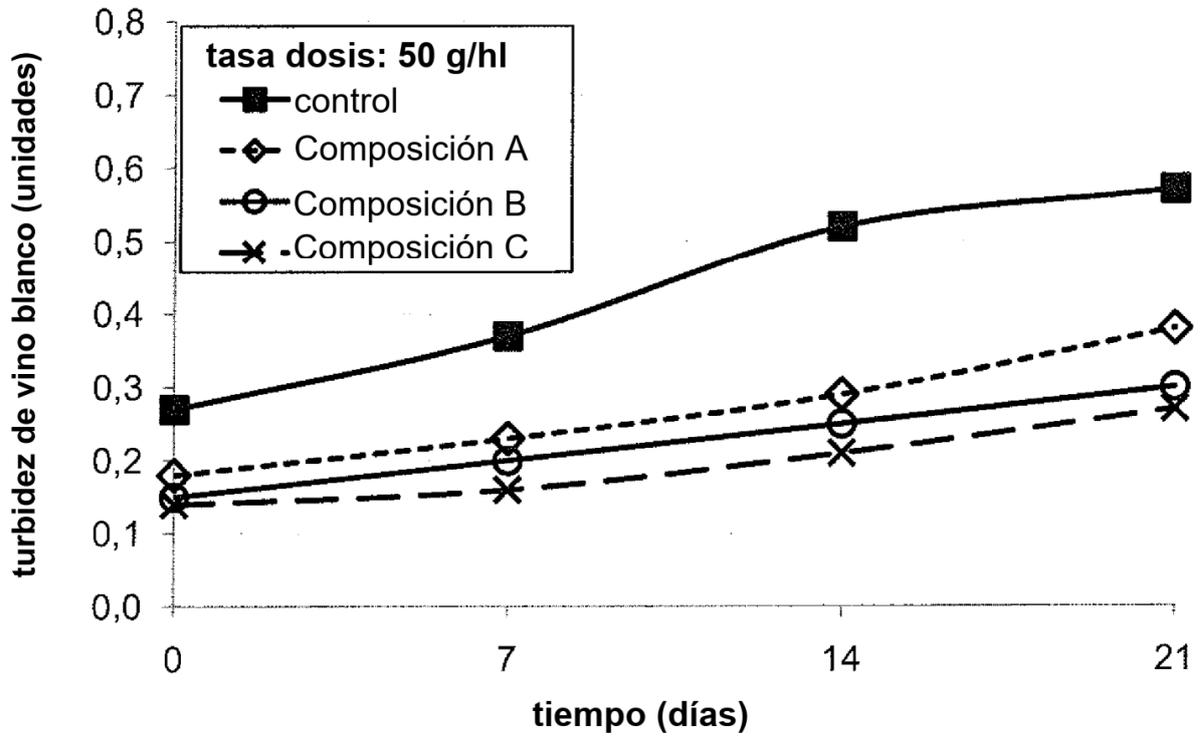


Figura 15B

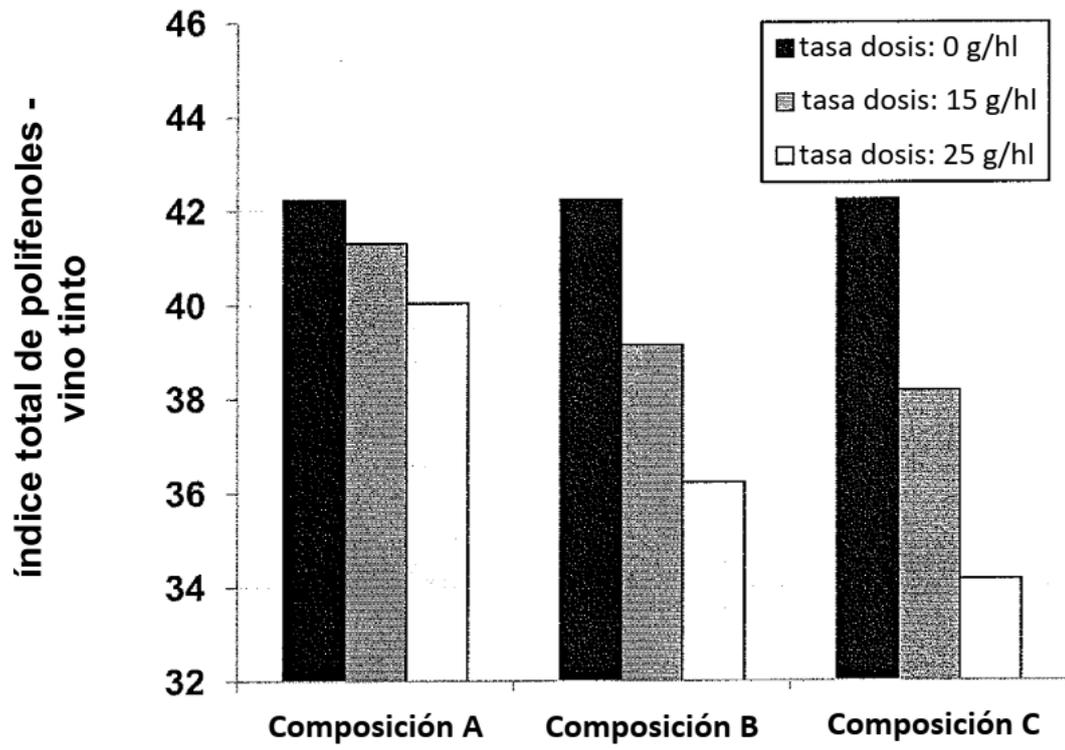


Figura 16

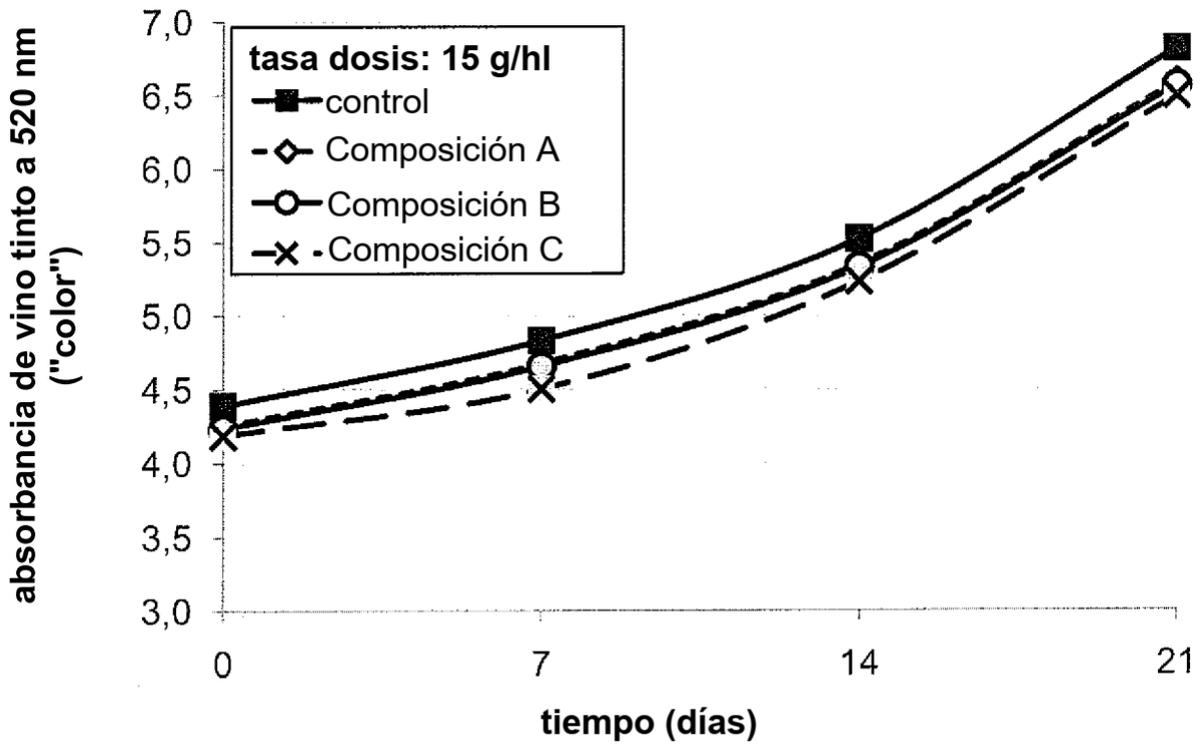


Figura 17A

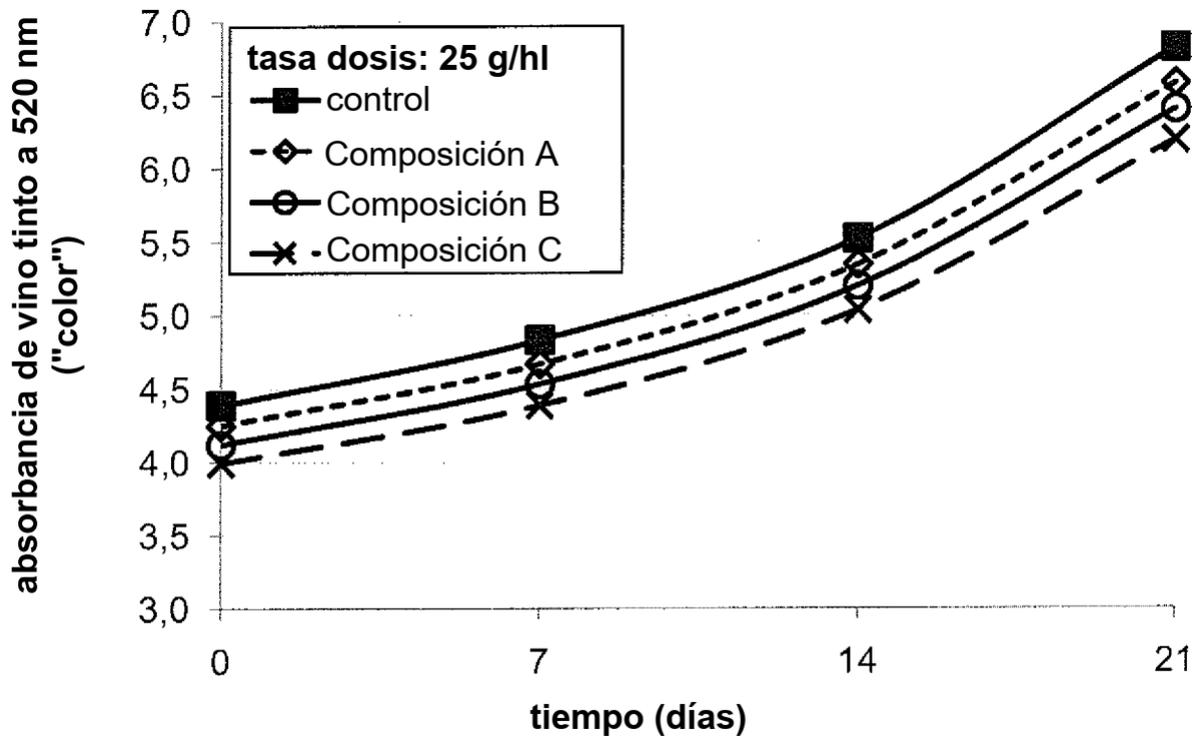


Figura 17B