[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 13/04 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580002855.7

[43] 公开日 2007 年 2 月 7 日

[11] 公开号 CN 1909960A

[22] 申请日 2005.2.4
[21] 申请号 200580002855.7
[30] 优先权
[32] 2004. 2. 6 [33] DK [31] PA200400184
[32] 2004. 2. 6 [33] US [31] 60/541,947
[86] 国际申请 PCT/DK2005/000078 2005.2.4
[87] 国际公布 WO2005/075066 英 2005.8.18
[85] 进入国家阶段日期 2006.7.20
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 C·L·汉森
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 郭建新

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

水分散体及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种分散体，它包含分散于改性淀粉水溶液中的至少一种活性物质的颗粒，其中，所述水溶液具有 5 ~ 10 范围内的 pH 值，以及该分散体的应用。 本发明还涉及制备本发明的分散体的方法，所述方法包括如下步骤：a) 提供所述改性淀粉的水溶液，b) 在所述溶液中添加所述至少一种活性物质，c) 处理这样获得的混合物，从而制备所述至少一种活性物质的颗粒在包含所述改性淀粉的所述水溶液中的分散体，其特征在于，所述方法还包括步骤 d)：调节所述改性淀粉水溶液的 pH 到 5 – 10 范围内。 本发明的分散体适合制备诸如具有改善的质量的微胶囊这样的产品。

1.一种分散体，它包含分散于改性淀粉水溶液中的至少一种活性物质的颗粒，其中，所述分散体具有 5 ～ 10 范围内的 pH 值。

2.权利要求 1 的分散体，其中，所述改性淀粉得自天然天源，例如马铃薯、小麦、玉米、木薯或大米。

3.权利要求 1 或 2 任一项的分散体，其中，所述改性淀粉是化学改性的或酶促改性的淀粉。

4.权利要求 1 ～ 3 任一项的分散体，其中，所述改性淀粉是正辛烯基琥珀酰酸改性的淀粉。

5.权利要求 1～4 任一项的分散体，其中，所述分散体具有 7～10 范围内的 pH 值。

6.权利要求 1 ～ 5 任一项的分散体，它还包含抗氧化剂。

7.一种制备分散体的方法，所述分散体包含分散于改性淀粉水溶液中的至少一种活性物质的颗粒，其中，所述分散体具有 5 ～ 10 范围内的 pH 值，所述方法包括如下步骤：

a)提供所述改性淀粉的水溶液，

b)在所述溶液中添加所述至少一种活性物质，

c)处理这样获得的混合物，从而制备所述至少一种活性物质的颗粒在包含所述改性淀粉的所述水溶液中的分散体，

其特征在于，所述方法还包括下列步骤：

d)在添加所述至少一种活性物质之前或之后，调节所述改性淀粉的水溶液的 pH 到 5 ～ 10 范围内。

8.权利要求 7 的方法，用于制备包含包埋于改性淀粉基质中的至少一种活性物质的微胶囊，该方法还包括下列步骤：

c1)将步骤 c)中获得的分散体细分散和干燥而获得大量颗粒，这些颗粒各自含有包埋于包含所述改性淀粉的基质中的所述至少一种活性物质的一颗或许多颗液态或固态微小颗粒。

9.权利要求 7 或 8 任一项的方法，其中，所述改性淀粉得自天然

来源，例如马铃薯、小麦、玉米、木薯或大米。

10.权利要求 7 ~ 9 任一项的方法，其中，所述改性淀粉是化学改性的或酶促改性的淀粉。

11.权利要求 7 ~ 10 任一项的方法，其中，所述改性淀粉是正辛烯基琥珀酰酸改性的淀粉。

12.权利要求 7 ~ 11 任一项的方法，其中，在步骤 d)中将 pH 调节到约 7 ~ 10。

13.权利要求 7 ~ 12 任一项的方法，它包括又一步骤 e)：从水性介质中除去截留的空气和/或氧气。

14.权利要求 13 的方法，其中，通过抽空/减压除去所述水性介质中截留的空气和/或氧气。

15.权利要求 13 的方法，其中，通过蒸汽喷射接着在真空下蒸发(闪蒸冷却)除去所述水性介质中截留的空气。

16.权利要求 7 ~ 15 任一项的方法，其中，步骤 c)中的处理是通过均化、乳化、研磨或分散实现的。

17.权利要求 7 ~ 16 任一项的方法，它还包括将抗氧化剂加到所述水溶液中。

18.权利要求 7 ~ 17 任一项的方法，它还包括将抗氧化剂加到所述非水溶液中。

19.权利要求 7 ~ 18 任一项的方法，它还包括步骤 f)：后来将 pH 再调节到酸性条件，例如调节到 3.5 ~ 5。

20.一种制备包含包埋于改性淀粉基质中的至少一种活性物质的颗粒的微胶囊的方法，该方法包括，干燥权利要求 1 ~ 6 任一项的分散体以除去水。

21.权利要求 1 ~ 6 任一项的分散体在制备微胶囊中的应用。

22.包含包埋于改性淀粉基质材料中的至少一种活性物质的微胶囊，其特征在于，它可通过权利要求 8 ~ 20 任一项的方法获得。

23.一种产品，它包含权利要求 1 ~ 6 任一项的分散体。

24.一种产品，它包含可根据权利要求 7 或 9 ~ 19 任一项获得的

分散体。

25.一种产品，它包含权利要求 22 的微胶囊。

26.权利要求 23 ～ 25 任一项的产品，其特征在于，它是食品、食品增补剂、饮料、药物或兽药产品、饲料或饲料增补剂、个人护理用品或家用产品。

水分散体及其应用

发明领域

本发明涉及包含分散于改性淀粉中的活性物质的水分散体，制备这种分散体的方法及其应用，例如，用于制备微胶囊。

发明背景

天然的和改性的多糖，以及天然的亲水性胶体，例如藻酸盐、酪蛋白酸盐、角叉菜聚糖、明胶、果胶、阿拉伯树胶、金合欢胶、龙须胶(tragant)、淀粉和改性淀粉，作为用于敏感性或不稳定的活性物质的微囊包封的基质材料得到广泛应用，所述活性物质例如食品、食品增补剂、药品和农产品中的维生素、香味和风味物质，以便保护它们以免暴露于氧气、水分和辐射以及免受物理影响，例如压力的影响，从而避免所述活性物质的化学和/或物理降解和改善它们的贮存稳定性。

基于应用植物源基质材料的微囊包封的产品通常优选用于某些产品，例如素食食品、按犹太教规制成的食品和按穆斯林教规制作的食品。由于立法的限制，它们还可有利地用作基质材料代替动物源基质材料。

文献中描述的动物源基质材料的一种替代物质是淀粉和改性淀粉，例如解聚淀粉和淀粉水解产物，它们可用于分散目的。文献中还描述了制备包含淀粉和改性淀粉的分散的产品的方法。

EP 1 066 761 A2 描述了包含包封于碳水化合物基质中的脂溶性物质的组合物，所述基质包含麦芽糖或低分子量碳水化合物的混合物，并且描述了制备该组合物的方法。

美国专利 No.3 455 838 描述了包含包封了水不溶性物质的干燥的、自由流动的颗粒，其中，这些颗粒基本上由包囊剂的固体基质构

成，而所述包囊剂基本上由取代二羧酸的糊精化淀粉酸酯组成。还描述了包封水不溶性物质的方法，它包括，制备包囊剂的水分散体，将所述水不溶性物质在所述分散体中乳化，以及干燥所得分散体而形成干燥的、自由流动的颗粒。优选的包囊剂是得自辛烯基琥珀酸酐的取代的琥珀酸的糊精化淀粉酸酯。

在制备包含包埋于基于淀粉和改性淀粉的基质材料中的活性物质的微胶囊的公知方法中，在微囊包封以前，由于添加待分散的活性物质之前淀粉的胶态水分散体的起泡、以及由于终产品中的空气截留而引起了问题。这样产生的终产品(分散体或微胶囊)由于操作、贮存和应用的缘故不如人们可能希望的那样稳定和密实。

本发明的目的是提供包含分散于改性淀粉中的活性物质的改良分散体以及制备它的改良方法。所述分散体适合制备包含包埋于改性淀粉基质中的活性物质的微胶囊。

发明概述

因此，本发明涉及新型分散体，它包含分散于改性淀粉的水溶液中的至少一种活性物质的颗粒，其中，所述分散体具有 5 ~ 10 范围内的 pH 值。

本发明还涉及制备本发明的分散体的方法，该方法包括如下步骤：

a)提供所述改性淀粉的水溶液，

b)在所述溶液中添加至少一种活性物质，

c)处理这样获得的混合物，从而制备所述至少一种活性物质在包含所述改性淀粉的所述水溶液中的分散体，其中，所述方法还包括下列步骤：

d)在添加所述至少一种活性物质之前或之后，调节所述改性淀粉的所述水溶液的 pH 到 5 ~ 10 范围内。

如本文应用的术语“分散体”既包括乳液，它指的是包含分散于水性介质中的液体颗粒(油滴)的混合物，又包括悬浮液，它指的是分散于水性介质中的固体颗粒，例如细研磨的类胡萝卜素或其混合物。

本发明应用的改性淀粉指的是得自天然来源例如马铃薯、小麦、玉米、木薯和大米的淀粉。改性淀粉是通过(部分)降解、解聚、水解等从未改性淀粉制备的。本发明应用的一种很合适的改性淀粉是n-OSA 改性淀粉，例如辛烯基琥珀酸钠改性的淀粉，即这种淀粉，其中，一部分羟基被辛烯基琥珀酰酸(octenyl succinyl acid)酯化了，提供该淀粉的表面活性。

本发明的分散体是有利的，因为减小了由改性淀粉水溶液制成的分散体中起泡的倾向。所以，形成的分散体将基本上和实际上不含空气。最适 pH 取决于改性淀粉的类型。

本发明制备分散体的方法呈现出生产优势，因为减小了分散体中起泡的倾向。在传统方法中，分散体中的 pH 比中性 pH 低得多，通常约 3 ~ 5，它取决于改性淀粉的类型。似乎，当根据本发明将 pH 调节到约 5 ~ 10，例如约 6 ~ 10 或者约 7 或 7.5 ~ 9 或 9.5 时，泡沫的消失比传统方法中迅速得多。

术语“基本上”或“实际上”不含空气指的是包含的空气的量如此少，以致分散体将在真空下沸腾而不引起任何显著的起泡或体积的增大。

本发明的分散体具有许多优点，这使它适合生产例如具有改善的机械和化学稳定性以及机械强度的微胶囊。

因此，本发明在其它重要方面涉及分散体在制备微胶囊中的应用以及制备微胶囊的方法，所述微胶囊包含包埋于改性淀粉基质中的至少一种活性物质的颗粒，所述方法包括，干燥本发明的分散体以除去水。

如本文应用的术语“微胶囊”指的是各自包含一种基质材料的颗粒，所述基质材料中包埋有一颗或很多颗固态或液态的微小颗粒。

本发明的分散体以及从该分散体制备的微胶囊具有改善的固体物质含量。

应当强调的是，根据本发明提出的 pH 调节不是显而易见的。

本方法的优势和终产品的改善的质量，提供了更经济的生产方法，

这是由于当干燥分散体时总的固含量增加了。此外，十分意外的是，pH 调节对于起泡/空气截留具有这种影响。

附图将显示包含本发明分散体的产品的改善性能，其中：

图 1 显示了通过传统方法制备的微胶囊的 SEM(扫描电镜术)照片，其中，pH 是 4.2，即，没有根据本发明的范围进行调节。

图 2 显示了从本发明的分散体制备的微胶囊的 SEM 照片，其中，在添加活性物质以前将 pH 调节到 7.5，以及

图 3 显示了从本发明的分散体制备的微胶囊的 SEM 照片，其中，在添加活性物质以前将 pH 调节到 9.5。

从所述照片显然可见，从本发明的分散体制备的微胶囊实际上不含空气(图 2 和 3)，而从没有调节 pH 的分散体制备的产品包含截留的空气(图 1)。

这些照片还显示，基质材料以高密度包围包封的活性物质，从而减小贮存期间的氧化程度和增强贮存稳定性。因此，可避免或减少常规抗氧化剂的添加，或者备选地，可应用效果更小的抗氧化剂体系。

发明详述

在本发明的分散体的一个优选的实施方案中，所述改性淀粉是正辛烯基琥珀酰酸改性的淀粉，例如辛烯基琥珀酸钠，在该情况下，pH 值优选是 6 ～ 10，更优选是 7 ～ 9。

在另一个实施方案中，所述分散体进一步包含抗氧化剂。

在本发明一个实施方案中，它涉及制备包含包埋于改性淀粉基质材料中的至少一种活性物质的微胶囊的方法，该方法包括如下步骤：

a)提供所述改性淀粉的水溶液，

b)在所述溶液中添加所述至少一种活性物质，

c)处理这样获得的混合物，从而制备所述至少一种活性物质的颗粒在包含所述改性淀粉的所述水溶液中的分散体，

c1)将步骤 c)中获得的分散体细分散和干燥而获得大量颗粒，这些颗

粒各自含有包埋于包含所述改性淀粉的基质中的所述至少一种活性物质的一颗或许多颗液态或固态微小颗粒，

其中，所述方法还包括如下步骤

d)在添加所述至少一种活性物质之前或之后，调节所述改性淀粉的水性介质的 pH 到 5 ~ 10 范围内。

在另一个优选的实施方案中，本方法包括又一步骤 e)：从所述水性介质中除去截留的空气和/或氧气。该截留的空气的除去例如可在调节 pH 以后进行。可通过任何方便的方法进行空气/氧气的除去，例如通过抽真空/减压。还可通过蒸汽喷射接着闪蒸冷却(在真空下蒸发)进行去除。

通常，步骤 d)中水性介质的 pH 调节可受到如下因素的影响：将改性淀粉加到介质中之前或者添加改性淀粉以后的调节，以及在添加活性物质之前或以后的调节；如果必要的话，可在操作以后或操作当时对它进行调节。

本发明方法的步骤 c)中的处理可通过任何方便的方法进行，例如均化、乳化、研磨或分散。

本发明方法的步骤 c1)可利用常规方法进行，例如喷雾冷却、喷雾干燥、改良的喷雾干燥或网板干燥(sheet drying)和破碎，例如参见 WO 91/06292。

步骤 d)中 pH 的调节可通过添加任何合适的碱来进行，例如添加氢氧化钠。

在本发明一个实施方案中，在后来的步骤 f)中将分散体的 pH 再调节到酸性 pH。在该情况下，术语“后来”表示在该方法中比步骤 d)中的 pH 调节更迟地进行的步骤中对 pH 进行调节。包括 pH 再调节的该实施方案可能是优选的，因为所得分散体更稳定，而且在酸性 pH 下具有更长的贮存期限，例如就微生物稳定性来说，而且因为改性淀粉的乳化性能在低 pH 下更好。

应用的 n-OSA 淀粉例如可能是得自 National Starch and Chemical Company 的 Capsul®，或者任何相似的产品。

本发明的分散体或者根据本发明制备的微胶囊中包含的活性物质可能是任何物质，它们在贮存、运输、处理和应用期间需要保护，例如免受氧气、水分、光辐射和物理影响，以避免该物质的物理和化学分解。还将这些活性物质定义为在化学或生物系统中是有活性的。可应用保护性基质来防止活性物质与组合物中存在的其它物质反应，或者与应用过程中它可能接触到的而且将会对活性物质的所需性能产生有害影响的物质反应。还有，可应用保护性基质将难于处理(例如由于粘性)的液体和其它物质转化为在应用期间适合处理和加工的固体形式，例如微胶囊的粉末。

适合与本发明共同应用的活性物质的实例有脂溶性物质，例如维生素，例如维生素 A 及其酯，维生素 E 及其酯，例如维生素 E-乙酸酯，维生素 D 和 K，脂肪酸(天然来源的和通过发酵法获得的)，例如单不饱和的和多不饱和的脂肪酸，它们可以下列形式添加：鱼油，尤其包含(n-3)脂肪酸二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA)，共轭的亚麻酸(CLA)，得自例如蛋黄的磷脂，以及呈月见草油和蓖麻油的形式，尤其包含(n-6)脂肪酸γ-亚麻酸，花生四烯酸，硫辛酸，类胡萝卜素，例如β-胡萝卜素，叶黄素，番茄红素，β-隐黄质，虾青素，班蝥黄(Cantaxanthin)，citranaxanthin 和玉米黄质，姜黄素，苯醌，例如辅酶 Q10(泛癸利酮)，植物甾醇，油和脂肪；水溶性物质，例如维生素 C；酶，例如淀粉酶；药物，例如灰黄霉素，布洛芬，苯并二氮杂䓬，非那西丁，激素和 4-乙酰氨基酚；以及其它营养增补剂，例如矿物质和异黄酮。优选的物质是维生素 A 和 E 及其酯，维生素 D 和 K，PUFA 油，类胡萝卜素和辅酶 Q10。特别优选的物质是维生素 A 和 E 及其酯和维生素 D，β-胡萝卜素和辅酶 Q10。

另外的活性物质是香味和风味化合物。

非水溶性物质或基质材料(视情况而定并且取决于添加剂的类型)可能包含常规添加剂，例如抗氧化剂，例如叔丁基羟基甲苯(BHT)、叔丁基羟基苯甲醚(BHA)、抗坏血酸、棕榈酸抗坏血酸酯、抗坏血酸钠、柠檬酸、柠檬酸钠、EDTA 或其盐、生育酚、TBHQ、乙氧基喹

(ethoxyquine)、棓酸丙酯，以及草本植物的提取物，尤其是迷迭香或牛至提取物；打粉剂，例如淀粉、改性淀粉、磷酸三钙、乳糖、甘露糖醇、乙基纤维素、凝固白蛋白、硬化明胶、酪蛋白、硬脂酸钙、硬脂酸钠、金属皂、氢化蓖麻油、多氧化物、滑石、蜡和硅酸盐；防结块剂，例如磷酸三钙和硅酸盐，尤其是二氧化硅和硅酸铝钠；增塑剂，例如糖类和糖醇，它们的实例有蔗糖、葡萄糖、果糖、乳糖、转化糖、山梨糖醇、甘露糖醇、海藻糖、塔格糖、茁霉多糖、Raftilose(低聚果糖)、糊精、麦芽糖糊精、甘油、及其混合物，优选是蔗糖、海藻糖、茁霉多糖、糊精和 Raftilose 及其混合物。

本发明还涉及包含包埋于改性淀粉基质材料中的至少一种活性物质的微胶囊，它们可通过本发明的方法获得。

根据本发明制备的产品适合宽范围的应用，例如食品、食品增补剂、饮料、药物和兽药产品、饲料、饲料增补剂、个人护理用品和家用产品。因此，本发明涉及包含本发明的分散体或微胶囊的产品。

本发明的方法可根据下列一般制法进行:

将包括淀粉材料的水溶性组分加到热的(例如 45 ～ 70℃，如 60 ～ 65℃)离子交换水中并且在连续搅拌下溶解。将油溶性组分(如果有的话)在搅拌下加到加热的活性物质(例如维生素 A-乙酸酯)油中。然后将该油相加到水相中，再将混合物乳化/均化。如果需要的话，如前述雾化以前可将它稀释到适当的粘度。

现在参照如下实施例更详细描述本发明。

实施例

分散体和微胶囊的制备

实施例 1(pH = 7.5)

在连续搅拌下将 400 g 改性淀粉(一种得自 National Starch 的 n-OSA)和 430 g 异麦芽糖醇溶于 650 ml 的 65℃下加热的离子交换水中。通过添加适当量(15 ml)的 4 M NaOH 将溶液的 pH 调节到 pH = 7.5。在 pH 约为 5.5 下开始从泡沫中排气。

将溶液抽真空直到沸腾。

将 278 g 维生素 A-乙酸酯和 12.5 g dl-α-生育酚加热到 65℃并且充分混合。将该油性混合物加到所述水溶液中并在氮气氛下剧烈搅拌。

将分散体充分均化后稀释到可喷雾的粘度。

随后将分散体在喷雾干燥塔中雾化，此处分散体颗粒被一薄层淀粉覆盖并且干燥。

所得干粉末具有约 544.000 IU/g 的维生素 A-乙酸酯效价。

为了研究该产品的稳定性，称出约 3 克产品，放入一个小铝箔袋中，密封，在 25℃/60%RH 和 40℃/75%RH 下贮存 6 个月。

分别在 0、1、2、3 和 6 个月后分析样品。给出如下结果:

效价:	25℃/25%RH	40℃/75%RH
开始:	100%	100%
1 个月:	-	92
2 个月:	-	86
3 个月:	96	82
6 个月:	90	69

实施例 2(pH = 9.5):

在连续搅拌下将 400 g 改性淀粉(一种得自 National Starch 的 n-OSA)和 430 g 异麦芽糖醇溶于 650 ml 65℃的离子交换水中。通过添加适当量(19 ml)的 4 M NaOH 将溶液的 pH 调节到 pH = 9.5。当 pH 超过约 8 时，空气/泡沫立即从溶液中完全消失。

将溶液抽真空直到沸腾。

将 278 g 维生素 A-乙酸酯和 12.5 g dl-α-生育酚加热到 65℃并且在氮气氛下充分混合。将该油性混合物加到所述水溶液中并剧烈搅拌。

将分散体充分均化后稀释到可喷雾的粘度。

随后将分散体在喷雾干燥塔中雾化，此处分散体颗粒被一薄层淀粉覆盖并且干燥。

所得干粉末具有约 573.000 IU/g 的维生素 A-乙酸酯效价。

为了研究该产品的稳定性，称出约 3 克产品，放入一个小铝箔袋中，密封，在 25℃/60%RH 和 40℃/75%RH 下贮存 6 个月。

分别在 0、1、2、3 和 6 个月后分析样品。给出如下结果:

效价:	25℃/25%RH	40℃/75%RH
开始:	100%	100%
1 个月:	-	98
2 个月:	-	94
3 个月:	100	90
6 个月:	94	81

对比例(没有调节 pH，pH 4.2)

在连续搅拌下将 400 g 改性淀粉和 430 g 异麦芽糖醇溶于 750 ml 65℃的离子交换水中。溶液的 pH 是 4.2。将溶液抽真空直到沸腾。

将 278 g 维生素 A-乙酸酯和 12.5 g dl-α-生育酚加热到 65℃并且充分混合。将该油性混合物加到所述水溶液中并剧烈搅拌。

将分散体充分均化后稀释到可喷雾的粘度。

随后将分散体在喷雾干燥塔中雾化，此处分散体颗粒被一薄层淀粉覆盖并且干燥。

所得干粉末具有约 563.000 IU/g 的维生素 A-乙酸酯效价。

为了研究该产品的稳定性，称出约 3 克产品，放入一个小铝箔袋中，密封，在 25℃/60%RH 和 40℃/75%RH 下贮存 6 个月。

分别在 0、1、2、3 和 6 个月分析样品。给出如下结果:

效价:	25℃/25%RH	40℃/75%RH
开始:	100%	100%

1 个月:	-	89
2 个月:	-	82
3 个月:	95	76
6 个月:	89	62

产品性能的检验

通过一些对本发明的产品和现有技术的产品进行的检验验证了 pH 对终产品性能的影响。在这些检验中，测定了固体物质的量。另外，使产品经历破碎试验，它是一种目视法。

此外，通过扫描电镜术(SEM)使 pH 影响形象化。

结果如下表 1 和附图所示。

表 1: pH 对终产品的影响

乳液:		实施例 1	实施例 2	对比例
水性介质中的 pH		7.5	9.5	4.2
密度	g/ml	1.16	1.18	1.14
粉末:				
破碎试验		良好	良好	易碎的
密度， 非振实的/振实的， ×100	g/ml	0.63/0.76	0.66/0.77	0.62/0.73

破碎试验如下进行:

在两块玻璃板之间，在给定的压力下挤压产品并且目视评价。破碎的颗粒愈少，产品强度就愈大。

图 1 - 3 的 SEM 照片显示，根据实施例 1 和 2 制备的微胶囊基本不含空气(图 2 和 3)，而根据对比例制备的产品含有截留的空气(图 1)。

图1

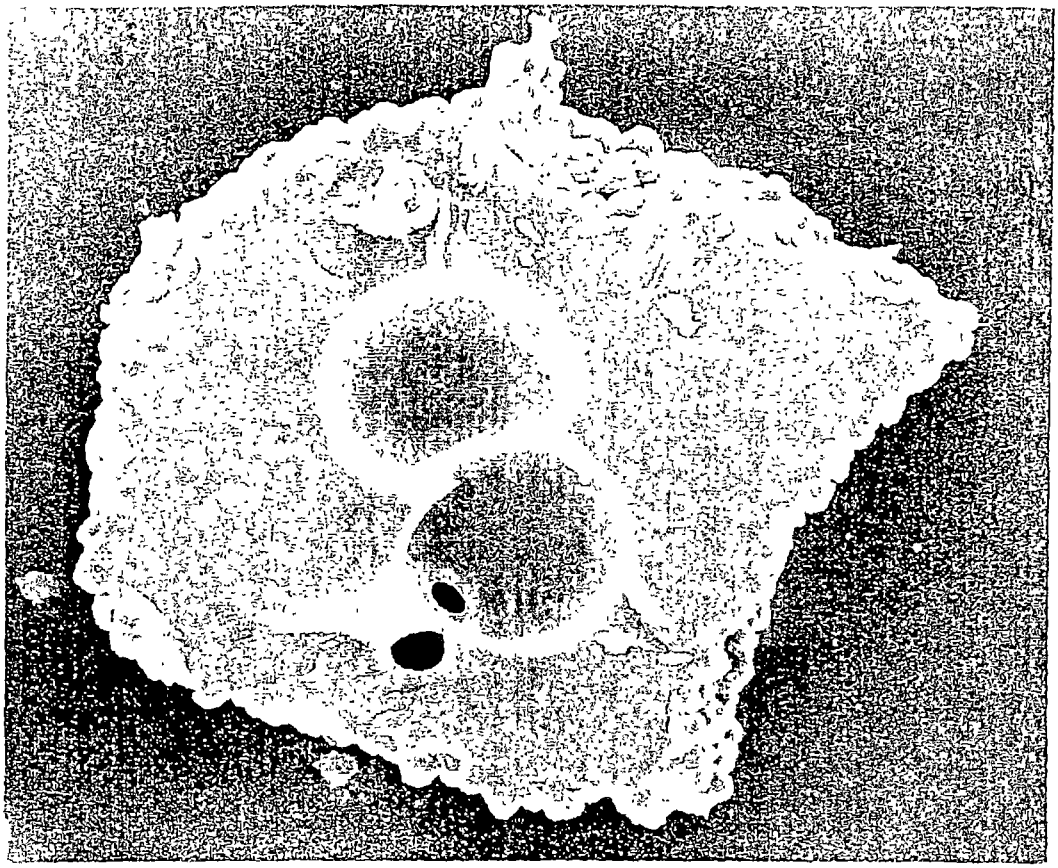


图2

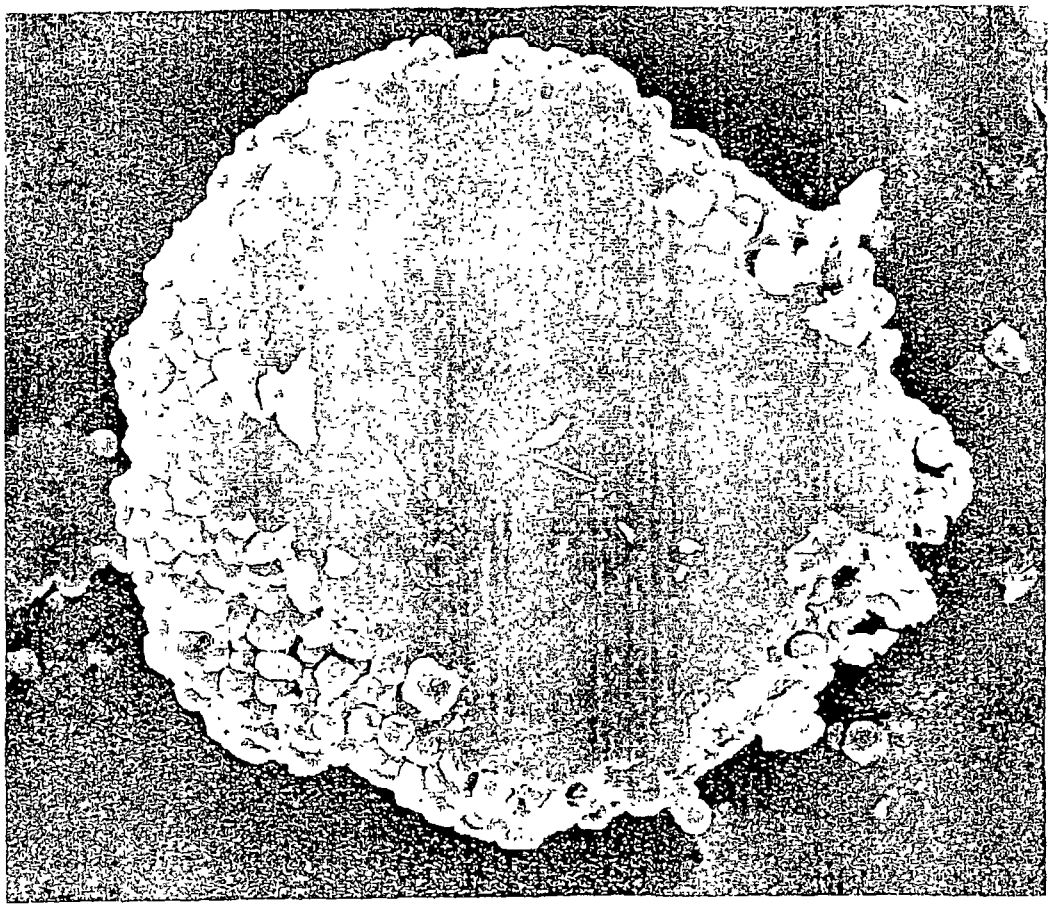


图3

