



(I P) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91460 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08L005/12 A

C12N001/00 B

B01J013/00 B

A61K007/48 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.08.16	(73) <i>Titular(es):</i> UNILEVER NV. 455, WEENA NL-3013 AL ROTTERDAM NL
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.08.17 EP 88201754	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.03.08	(72) <i>Inventor(es):</i> CHARLES RUPERT TELFORD BROWN GB ALAN NORMAN CUTLER GB IAN TIMOTHY NORTON GB
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 11/94 1994.11.23	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE BASE LÍQUIDA CONSTITUÍDA POR UM POLI-SACARÍDEO GELIFICANTE SUSCEPTÍVEL DE FORMAR UM GEL REVERSÍVEL PARA UTILIZAÇÃO EM MEIOS DE CULTURA, EM PRODUTOS ALIMENTARES E EM PRODUTOS PARA USO PESSOAL

(57) *Resumo:*

[Fig.]

10

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 91 460


REQUERENTE: UNILEVER N.V., holandesa, industrial e comercial, com sede em Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Países Baixos.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE BASE LÍQUIDA CONSTITUÍDA POR UM POLI-SACARÍDEO GELIFICANTE SUSCEPTÍVEL DE FORMAR UM GEL REVERSÍVEL PARA UTILIZAÇÃO EM MEIOS DE CULTURA, EM PRODUTOS ALIMENTARES E EM PRODUTOS PARA USO PESSOAL".

INVENTORES: Charles Rupert Telford Brown, Alan Norman Cutler e Ian Timothy Norton.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

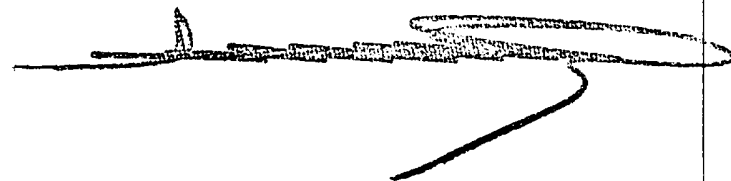
Patente Europeia em 17 de Agosto de 1988,
sob o nº. 88201754.4.



Descrição referente à patente de invenção de UNILIVER N. V., holandesa, industrial e comercial, com sede em Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Países Baixos, (inventores: Charles Rupert Telford Brown, Alan Norman Cutler e Ian Norten, residentes na Grã-Bretanha), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE BASE LÍQUIDA CONSTITUÍDA POR UM POLI-SACARÍDEO GELIFICANTE SUSCEPTÍVEL DE FORMAR UM GEL REVERSÍVEL".

Descrição

A presente invenção refere-se a uma composição de base líquida, constituída, pelo menos, por um polissacarídeo gelificante, capaz de formar um gel reversível, e um método para a preparação de uma tal composição de base líquida. Aqui, um gel reversível significa um gel que funde quando aquecido e forma de novo um gel quando arrefecido em seguida. Os exemplos de polissacarídeos gelificantes susceptíveis de formarem geles reversíveis são agar, carrageno, furcellerano, gelano, pectina, etc.

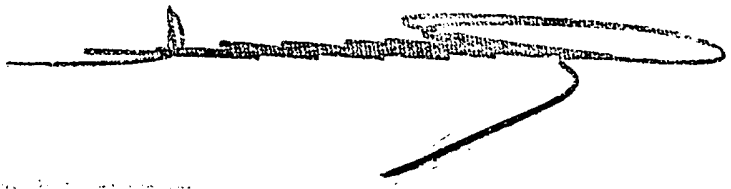


A preparação de geles reversíveis tem sido amplamente descrita na técnica anterior. Um exemplo muito bem conhecido é a preparação de geles de agar, utilizados para formar placas de agar que são um suporte comum das culturas biológicas. As placas de agar fabricam-se convencionalmente, vertendo uma solução de agar aquecida em placas de petri e deixando as placas inalteradas enquanto a solução gelifica num estado imóvel.

Um aspecto da presente invenção é uma composição de base líquida constituída pelo menos por um polissacarídeo gelificante capaz de formar um gel reversível, sendo a composição caracterizada por, à temperatura T, ser um fluído e essencialmente menos rígido do que o gel formado depois de aquecida a referente composição a sua temperatura superior à de transição e ser subsequentemente arrefecida, sob condições de imutabilidade, à mesma temperatura T, estando o (s) polissacarídeo(s) gelificante(s) predominantemente presente(s) na composição, como microgeles possuindo um diâmetro médio equivalente menor do que 100 micro, mais preferencialmente menor do que 50 micra. A temperatura T está, de preferência, dentro da gama dos 0°C a 100°C, mais preferencialmente na gama dos 5°C a 50°C.

A temperatura de transição duma composição particular é a temperatura para a qual, para um ligeiro aumento da temperatura, a forma organizada, seja ela de dimensão microscópica ou macroscópica, desaparece completamente. A temperatura de transição pode medir-se por meio de um calorímetro de varrimento diferencial. A temperatura de transição da presente composição pode ser algo superior ao seu ponto de fusão do gel.

O ponto de fusão do gel da presente composição pode ser determinado medindo o ponto de fusão de um gel, contendo exactamente os mesmos ingredientes, obtido




por arrefecimento sob condições de imutabilidade. Por arrefecimento sob condições de imutabilidade deve entender-se arrefecimento na ausência de qualquer agitação. Aqui o termo agitação abarca acções tais como corte, agitação e estremecimento.

A temperatura de fusão de um gel pode ser medida adequadamente utilizando o procedimento seguinte: verte-se uma amostra num tubo de ensaio de vidro e permite-se que fique completamente cheio a 5°C . Coloca-se então o tubo de ensaio num invólucro de água ligado a um banho de água programável. Coloca-se uma esfera de aço, possuindo um diâmetro de aproximadamente 1mm, sobre a superfície da amostra e empurra-se levemente para baixo de forma a minimizar os efeitos da tensão superficial. Deixa-se equilibrar durante uma hora a 25°C , ou a uma temperatura inferior no caso de um gel de fusão baixa, e aplica-se então um regime de aquecimento de $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O ponto de fusão do gel é a temperatura para a qual a esfera começa a afundar-se na amostra. O movimento da esfera pode ser observado utilizando um microscópio de viagem.

A composição fluida, de acordo com a presente invenção, oferece várias vantagens. A presente composição pode ser armazenada indefinidamente no seu estado mais móvel, mas pode fazer-se regressar ao seu estado normal, mais rígido, a qualquer momento, por simples aquecimento à temperatura de transição referida composição, depois do que a solução aquecida pode formar um gel por arrefecimento sob condições de imutabilidade

Devido ao seu estado móvel, a presente composição fluída iguala um flúido que se pode verter, capaz de fluir e de formar uma superfície de nível. O estado móvel da composição fluída, de acordo com esta invenção, propor




ciona um transporte fácil. A composição é susceptível de ser bombada com facilidade e pode ser convertida num gel no estado rígido, sempre que desejado. O gel rígido assim obtido, não se distingue muitas vezes de um gel preparado normalmente, a partir dos mesmos ingredientes, por aquecimento e subsequente arrefecimento, sob condições de imutabilidade.

A presente composição fluida possui além disso a vantajosa propriedade de se romper para baixa de formação (por exemplo, fricção ou mastigação) para proporcionar uma consistência muito macia, análoga à gordura. Esta propriedade faz com que a composição fluída possa ser transformada adequadamente em produtos tais como, cremes para a pele, loções hidratantes, aspersões, etc., pela inclusão de ingredientes adequados (por exemplo, perfume, corantes, aromatizantes). A rotura macia, para baixa de formação, da presente composição, é essencialmente diferente da fractura observada quando se submetem geles rígidos a condições de de formação.

A composição fluida, de acordo com esta invenção, pode utilizar-se com vantagem como um meio de cultura, por exemplo em placas Petri. Uma certa quantidade da composição fluida pode ser vertida simplesmente numa placa Petri e actuar como um meio de cultura. Se se desejar um suporte de cultura rígido, a quantidade medida da composição fluida pode ser vertida numa placa Petri, depois do que se aquece a placa Petri a uma temperatura superior ao ponto de fusão do gel e se deixa arrefecer. Forma-se assim um meio de cultura rígido que não se distingue dum meio obtido por processos por via convencional, bem conhecidos da técnica.

Outra vantagem da presente composição fluida é a de que pode ser utilizada adequadamente na preparação de aspersões. A composição fluida, de acordo com a presente invenção, constituída por partículas de gel mais ou menos discretas, pode dispersar-se com vantagem numa matriz




duma gordura, de forma a obter uma dispersão de água no óleo. Desta forma podem ser preparadas dispersões que contêm ingredientes solúveis na água o que pode impedir a preparação de uma dispersão de água no óleo quando se utiliza um processamento convencional.

A utilização da composição fluida, de acordo com esta invenção, na preparação de emulsões tais como aspersões, oferece também a vantagem de o tamanho das gotas de gel na emulsão depender fortemente do tamanho das gotas de gel na composição fluida. Na verdade, quando a composição fluida de acordo com esta invenção, se incorpora numa fase gorda contínua, utilizando técnicas convencionais de emulsificação, os diâmetros equivalentes da emulsificação, não são essencialmente diferentes. Assim o tamanho da gota pode ser controlado mais facilmente, do que num processo convencional, em que o agente gelificante (aquecido) contendo a fase aquosa, é emulsionada dentro da fase gorda.

A condição de mobilidade da presente composição não deve ser confundida com a melhoria da mobilidade que se pode conseguir quebrando um gel em partículas que podem rolar e deslizar umas sobre as outras. As partículas de gel assim obtidas são de tamanho macroscópico e são visíveis a olho nú, isto é, elas têm um tamanho médio que excede as 100 micra. Efectivamente um gel assim quebrado é composto de numerosos fragmentos relativamente grandes, possuindo as mesmas propriedades, por exemplo rigidez, do gel original. Outra diferença notória entre os geles quebrados e as composições de acordo com esta invenção, é a de que os geles quebrados apresentam uma tendência clara para perder líquido.

Em contraste com os geles quebrados, a presente composição fluida, quando vista ao microscópio, apresenta-se composta por microgeles muito pequenos, microge-

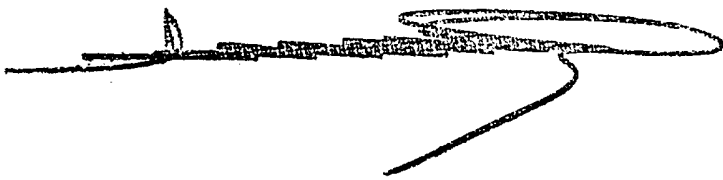


les que possuem um diâmetro equivalente médio que não excede as 100 micra, mais preferencialmente não excede 50 micra. Aqui o diâmetro médio equivalente é o número ponderado do diâmetro médio equivalente dos microgeles possuindo um diâmetro equivalente na gama das 0,1 a 200 micra. Mais preferencialmente, os microgeles presentes na composição de base líquida desta invenção, possuem um diâmetro médio equivalente na gama dos 0,1 a 30 micra.

A distribuição do diâmetro equivalente dos microgeles pode ser convenientemente estabelecida a partir de imagens de microscópio. Embora tal possa ser feito à mão, para obter resultados mais reprodutíveis é preferencial determinar a distribuição do diâmetro por meio de um computador avalizador de imagem. Naturalmente que a ampliação aplicada deve ser adequada para uma determinação conveniente da distribuição do diâmetro. Para a determinação da distribuição do diâmetro pode ser ilustrada pela comparação do módulo de rigidez de ambas as composições, à mesma temperatura. O módulo de rigidez da presente composição fluída, a uma temperatura T , é, de preferência, pelo menos 5 vezes mais baixo do que o modelo de rigidez do gel obtido depois de aquecido e subsequentemente arrefecido sob condições de imutabilidade à mesma temperatura T .

O módulo de rigidez de uma composição pode ser determinado utilizando o método descrito nesta aplicação, sendo que, com vista a estabelecer o módulo de rigidez a uma certa temperatura T , equilibra-se a amostra àquela temperatura sem aquecimento precedente acima da temperatura de transição.

O ponto de solidificação do gel, como referido nesta aplicação, significa a temperatura à qual, sob um arrefecimento lento, se forma uma estrutura organizada.




O ponto de solidificação do gel, para uma composição de acordo com a invenção, pode ser determinado aquecendo a composição do ponto de transição, dividindo esta num certo número de amostras que se equilibram em seguida, sob condições de imutabilidade, a diferentes temperaturas separadas de 1° centigrado, e deixando cair uma esfera de aço de cerca de 1mm de diâmetro sobre cada uma das amostras depois de equilibradas. Se as amostras se ordenam de acordo com a temperatura para a qual as amostras se equilibraram, começando da amostra equilibrada à temperatura mais elevada, a temperatura de solidificação do gel é a temperatura de equilíbrio da primeira amostra na qual a esfera de aço não se afunde.

Numa forma de realização ainda mais preferencial, o módulo de rigidez da composição fluida de acordo com esta invenção, à temperatura T, é menor do que 200Pa. mais preferencialmente o módulo de rigidez está dentro da gama de 1 a 150 Pa., e o módulo de rigidez do gel obtido depois do aquecimento e arrefecimento imutável subsequente da composição à mesma temperatura T, é pelo menos de 100Pa., mais preferencialmente de pelo menos 200Pa.

A presente invenção aplica-se a polissacarídeos gelificantes cujas soluções formam naturalmente geles constituídos por uma estrutura em rede tri-dimensional. Um certo número de polissacarídeos apresentam estas características dum maneira muito pronunciada, em particular o agar, carragenano Kappa, carragenano iota e furcelerano.


Embora não desejando ser limitados pela teoria, acredita-se que o estado móvel da presente composição fluída se possa explicar pela ausência, numa escala macroscópica, de uma rede tri-dimensional, como se pode ver nas figuras 1 e 2, que representam respectivamente uma fotografia de uma imagem de microscópio de uma composição que se pode verter de acordo com a presente invenção e uma micro-fotogra-



fia da mesma composição diluída de um factor 10, a composição que se pode verter referida, é essencialmente composta por microgeles não agregados. Como pode ser retirado das figuras 1 e 2, os microgeles na presente composição, podem ser de uma forma esférica ou irregular.

A presente composição fluida baseia-se de preferência, num líquido polar. Mais preferencialmente o referido líquido selecciona-se do grupo constituído por: água, etanol, isopropanol e suas misturas. Para a maioria dos objectivos, a água é o líquido mais adequado para ser utilizados. De preferência, a presente composição, à temperatura ambiente, é constituída por pelo menos 50% em peso, mais preferencialmente por pelo menos 70% em peso do líquido.

A composição de base líquida, de acordo com a presente invenção, além do líquido e dos polissacarídeos gelificantes, pode também incluir outros componentes. Tais componentes adicionais podem ser não miscíveis com o líquido no qual se dissolve o polissacarídeo gelificante. Assim a presente composição pode conter duas ou mais fases distintas. Embora, no caso em que os componentes não miscíveis adicionais correspondem à maior parte da composição, se possa argumentar que um tal produto não é uma composição de base líquida, uma tal composição é, todavia, abarcada pela presente aplicação. Na verdade a presença de um polissacarídeo gelificante relativamente móvel, contendo líquido, é também considerada em tais produtos que contêm pelo menos duas fases distintas. Um exemplo de uma composição fluída de acordo com a presente invenção, contendo um componente que é não miscível com o líquido, é uma composição constituída por uma fase aquosa contínua contendo o polissacarídeo gelificante e uma fase gorda que se dispersa na referida fase aquosa.




A composição fluída, de acordo com a presente invenção, devido à sua reologia especial e desde que lhe sejam adicionados os ingredientes certos pode ser utilizada com vantagem, como um produto para cuidados pessoais incluindo produtos cosméticos, tais como cremes para a pele, loções hidratantes, gel para o cabelo, desodorizantes, anti-transpirantes, etc., ou como produto farmacêutico tal como unguento. A presente composição fluída forma normalmente a parte principal de tais produtos farmacêuticos ou produtos de cuidados pessoais.

A presente composição pode ser empregue com benefício em sistemas relativamente viscosos tais como unguentos e cremes para a pele e sistemas menos viscosos tais como desodorizantes. Quando utilizada em unguentos e cremes para a pele a presente composição oferece a vantagem de se poder obter uma reologia adequada sem necessidade de utilizar emulsões gordas que dão um aspecto oleoso, persistente, à pele.

Quando utilizada em, por exemplo, desodorizantes, a presente composição oferece a vantagem de se obter uma composição fluída viscosa pela inclusão de polímeros naturais, em vez dos polímeros sintéticos normalmente utilizados. A inclusão conhecida, de polissacarídeos gelificantes, nos desodorizantes, tem a desvantagem de formar um gel mais ou menos rígido, que dificulta a descarga do desodorizante do recipiente em que está contido.

Exemplos de substâncias que podem ser adequadamente incluídas em produtos Farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais, de acordo com a presente invenção são:

(i) Perfumes, os quais aumentam a resposta olfativa na forma de uma fragância, e perfumes desodorizantes, tais como os des-



critos na patente Norte Americana 4. 278.658 (Lever Brothers & Co), que em adição a proporcionarem uma resposta de fragância, podem também reduzir o mau odor corporal,

(ii) Líquidos refrigerantes da pele, tais como mentol, lactato de mentilo, mentil-pirrolidona carboxilato de N-etil-p-metano-3-carboxamida e outros derivados do mentol, que proporcionam um aumento duma resposta táctil na forma de uma sensação refrescante da pele; e

(iii) Emulsionantes tais como iso-propil-miristato, óleos de silicóne, óleos minerais e óleos vegetias que produzem um aumento da resposta táctil na forma de um aumento de lubrificação da pele.

(iv) Desodorizantes diferentes de perfumes, cuja função é a de reduzir o nível ou eliminar a microflora à superfície da pele, especialmente aqueles responsáveis pelo desenvolvimento do mau odor corporal. Podem também empregar-se outros precursores dos desodorizantes diferentes do perfume.


(v) Anti-Transpirantes activos, cuja função é a de reduzir ou eliminar o aparecimento de transpiração à superfície da pele.

(vi) Anti-colinérgicos activos, cuja função é a de reduzir ou eliminar a geração de transpiração antes de atingir a superfície da pele, exemplos dos quais são os derivados das escopolamina, tais como hidro-brometo de escopolamina e seus esteres, tais como hidrobrometo de benzoíl-escopolamina.

(vii) Emulsionantes

Os emulsionantes podem ser não iónicos, aniónicos ou cationicos.

Os exemplos de emulsionantes adequados são:



	<u>HLB value</u>
BRIJ 72 (Éter de poli-oxi-etileno-2-estearido)	4.9
BRIJ 52 (Éter de poli-oxi-etileno-2-cetilo)	5.3

(viii) Agente Melhorador da Actividade

A composição, de acordo com a invenção, pode também incluir opcionalmente um melhorador da actividade que pode ser escolhido de entre uma larga variedade de moléculas. As classes particulares de agentes melhoradores da actividade incluem melhoradores de penetração e polímeros catiónicos. Faz-se referência ao pedido de patente Europeia co-pendente nº 89304841.3 em que são mencionados vários agentes melhoradores da actividade adequados.


(ix) Filtros Solares

A emulsão, de acordo com a invenção pode também incluir opcionalmente um ou mais ingredientes de filtro solar activo.

A quantidade de ingredientes de filtro solar activo que pode ser opcionalmente empregue de acordo com esta invenção, como uma quantidade terapêuticamente adequada, pode ser normalmente de 0,01 a 10%, de preferência de 0,1 a 5% e mais preferencialmente de 1 a 5% em peso da composição.

Em adição aos ingredientes anteriores utilizados convencionalmente em produtos de cuidados pessoais, a composição de acordo com a invenção, pode ser incluída, opcionalmente, ingredientes tais como corantes, conservantes, anti-oxidante, em quantidades que são convencionais nos produtos cosméticos, farmacêuticos, etc.

A presente composição fluída, contendo polissacarídeos gelificantes, quando possui uma reologia adequada e contém ingredientes particulares tais como aromatizantes, corantes, conservantes, gorduras, etc, pode consti-



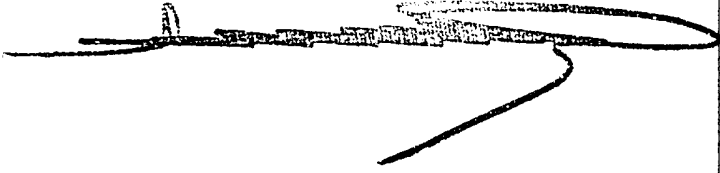
tuir um produto alimentar adequado tal como um produto para espalhar, em particular um produto para espalhar de baixas calorias.

A composição, de acordo com esta invenção, pode conter vários outros ingredientes tais como corantes, aromatizantes, gordura, sal, anti-oxidantes, emulsificantes, etc,. De preferência, de acordo com esta invenção, a composição é comestível e contém, em combinação, pelo menos 90% de peso de água e/ou gordura. Mais preferencialmente a presente composição é contínua em água e contém de 5 a 30% em peso de gordura.

O líquido, na presente composição fluida, contém, de preferência, polissacarídeos gelificantes, numa quantidade capaz de congelação imutável. Aqui, líquido significa a fase líquida no produto no qual o polissacarídeo gelificante se dissolve mais facilmente. A quantidade de polissacarídeo gelificante pode permanecer abaixo dos 12% em peso, mas concentrações ainda mais elevadas são possíveis. A gama mais preferencial de polissacarídeo gelificante, calculada com base no líquido, é de 0,1-15% em peso. Para o agar uma gama preferencial é de 0,2-5% em peso do líquido. Para os carragenanos e furcelerananos a gama preferencial é de 0,5 a 10% em peso do líquido. De acordo com uma forma de realização preferencial desta invenção, o líquido constitui uma fase contínua na presente composição.

A composição, de acordo com a invenção, pode conter materiais que possuem o efeito de modificar a temperatura de fusão e solidificação do gel, por exemplo, fontes de íões tais como sais, os quais possuem uma influência forte sobre o ponto de fusão e solidificação do gel.

Outro aspecto da presente invenção, é um método para a preparação duma composição fluida contendo



uma quantidade suficiente de pelo menos um polissacarídeo gelificante, para formar um gel reversível sob arrefecimento imutável, em que se submete um líquido contendo o polissacarídeo gelificante a uma tensão de corte suficiente enquanto se arrefece o líquido à sua temperatura de solidificação em gel, para obter uma composição essencialmente menos rígida do que a que pode ser obtida por arrefecimento sob condições de imutabilidade.

Embora seja possível obter vantagens do presente processo para um arrefecimento através de uma gama de temperaturas muito próximas, de preferência, a tensão de corte aplica-se quando o arrefecimento do líquido contendo o(s) polissacarídeo(s) gelificante(s) se faz para uma gama de temperaturas de pelo menos 10°C . Mais preferencialmente, aplica-se a tensão de corte quando se arrefece o líquido contendo o(s) polissacarídeo(s) gelificante(s) de pelo menos 10°C acima do ponto de solidificação do gel a pelo menos 10°C abaixo do ponto de solidificação do gel.

O método que se segue, pode ser utilizado para determinar, para uma dada composição e uma certa velocidade de arrefecimento, o tempo de corte necessário para obter um produto adequado:

Equipam-se um reómetro Bohlin VOR, ou aparelho equivalente, com uma placa de 30mm e um cone com 5 graus de inclinação e um banho de água. Coloca-se o banho de água a uma temperatura pelo menos superior em 10°C à temperatura de transição do material a ser analisado. Coloca-se a amostra do líquido do polissacarídeo a ser ensaiado entre o cone e a placa e fixa-se que a abertura no extremo da placa seja de 1mm. Aplica-se óleo de silicone na extremidade da placa para evitar que a amostra seque.

Aguarda-se dez minutos para que a temperatura da amostra se equilibre com a temperatura do ba-

~~_____~~

nho de água. Entretanto, fixa-se a frequência de oscilação (1) em 1Hz e a deformação em 7,2 graus. Fixa-se uma velocidade de arrefecimento igual ou pelo menos semelhante à utilizada no método de preparação da composição fluída e arrefece-se a uma temperatura de pelo menos 10°C abaixo da temperatura de solidificação do gel do material de ensaio.

Inicia-se a oscilação sinusoidal contínua e regista-se a deformação concordante em intervalos de tempo (t) convenientes, durante o arrefecimento e durante pelo menos 1hora depois de se ter atingido a temperatura mais baixa.

Calcula-se o módulo de rigidez (G') a partir da relação:

$$G' = (\sigma_{21}^0 / \delta_{21}^0) \cos \delta$$

onde

$$\sigma_{21}^0 = \sigma_{21} / \sin (\omega t + \delta)$$

$$\delta_{21}^0 = \delta_{21} / \sin \omega t$$

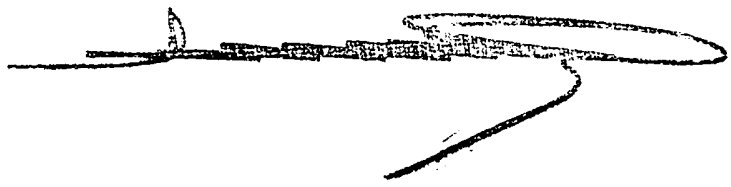
σ é a tensão de corte

δ é a deformação de corte

e δ é o coeficiente angular de fase

Informações mais pormenorizadas podem ser encontradas em "Viscoelastic Properties of Polymers" de J.D. Ferry, Capítulo 1, páginas 4-16, Std Book Number 471 25774 5, publicado por J. Wiley & Sons Inc.

O valor de equilíbrio de G', o qual se pode obter de um gráfico de G' em função do tempo, é então característico do gel formado. Apresenta-se um exemplo na figura 3 para 50:50 carragenano kappa/iota (1% p/p) em solução aquosa de NaCl (1,5% p/p) e sorbato de potássio (0,2% p/p).




Com referência ao método de análise, no presente método de preparação da composição fluída, o corte inicia-se de preferência antes de G' atingir os 5%, mais preferencialmente 2% do seu valor de equilíbrio, e o corte não termina antes de G' atingir os 90%, mais preferencialmente 95% do seu valor de equilíbrio. Com vista a conseguir uma indicação útil do período de duração durante o qual o corte deve ser aplicado no presente processo, é crucial que o regime de arrefecimento aplicado no método de análise, seja muito semelhante ao regime de arrefecimento aplicado ao referido processo.

O presente processo pode ser realizado como um processo por etapas, mas é preferencial realizar o processo dum maneira contínua ou semi-contínua, por exemplo, fazendo passar continuamente uma corrente (pré-aquecida) de polissacarídeo gelificante contendo o líquido, através de uma ou mais unidades de arrefecimento e corte.

A presente invenção abrange um processo para preparar uma dispersão contínua em gordura, contendo uma fase aquosa dispersa, por inversão de uma emulsão de óleo-na-água numa dispersão de água-no-óleo. No último processo, uma emulsão de óleo-na-água, contendo uma quantidade suficiente de polissacarídeo gelificante para gelificar a fase aquosa, arrefeceu-se à temperatura de solidificação do gel sob condições de corte. Assim converteu-se a fase aquosa contínua numa composição fluída composta por microgeles. Depois da formação de microgeles as condições de arrefecimento e corte podem induzir à inversão da emulsão contínua em água numa dispersão água-no-óleo.

A presente invenção abrange também a aplicação de mais de um polissacarídeo gelificante. No caso do líquido que contém polissacarídeos gelificantes, incluir dois ou vários polissacarídeos gelificantes em níveis de con-



centração respectivos, que excedem a concentração crítica do polissacarídeo na referida composição, o líquido deve ser cortado para os pontos de endurecimento do gel, de cada um dos polissacarídeos referidos. A concentração crítica de um polissacarídeo gelificante numa composição particular pode ser calculada a partir da medição do módulo de rigidez de uma série de amostras contendo concentrações diferentes do agente gelificante, como descrito no Br. Polymer J. 17 (1985), 164.

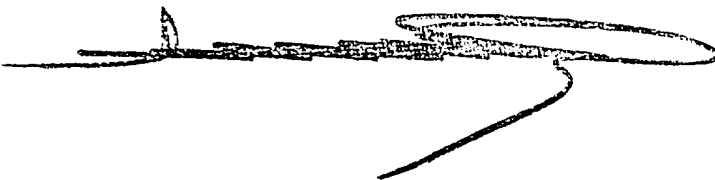
Esta invenção ilustra-se adicionalmente por meio dos exemplos seguintes:

Exemplo 1

Preparou-se uma formulação constituída por 1% em peso de agar (OxoidTM L11) e 99% em peso de água desionizada. Dissolveu-se o agar em água a 80°C depois do que se aqueceu a solução a 95°C e se permitiu então um arrefecimento lento, num copo de vidro, enquanto se agitava vigorosamente com um agitador magnético. Continuou-se o arrefecimento até que a solução agitada atingisse a temperatura de 13°C. Para um arrefecimento da solução abaixo da temperatura ambiente, emergiu-se o copo em água gelada.

Permitiu-se o aquecimento da solução a 20°C. A solução quer a 13°C quer a 20°C era um líquido vertível. Verificou-se que este líquido era estável e podia ser armazenado à temperatura ambiente durante seis meses sem apresentar modificação nas suas condições. Outros materiais podem ser adicionalmente agitados dentro do líquido, novamente sem modificação das suas condições.

Reaqueceu-se uma amostra do líquido a 95°C e permitiu-se que arrefecesse sem agitação. Esta arrefeceu originando um gel rígido que não se distingue do gel obtido por arrefecimento, sob condições de imutabilidade, duma



amostra da solução de agar original aquecida. O módulo de rigidez do gel rígido obtido depois de reaquecido é 5 vezes maior do que o módulo de rigidez do líquido vertível obtido por arrefecimento de corte.


Exemplo 2

Repetiu-se o exemplo 1 mas depois de se dissolver o agar e se aquecer a solução a 95°C, arrefeceu-se num processo contínuo a uma razão de 25g por minuto. Arrefeceu-se a solução durante a passagem através de quatro unidades de um aparelho. Na primeira, terceira e quarta unidades (conhecidas como Votators^R) submeteu-se a solução a força de corte por raspagem sobre uma superfície arrefecida. Na segunda unidade (chamada uma unidade C) a solução passou através do espaço anular entre um rotor suportando radialmente hastes projectadas e um invólucro arrefecido circundante do qual as hastes se projectam radialmente para dentro também do rotor. Os invólucros de todas as quatro peças do aparelho arrefecerem-se com água a 10°C.

A solução de agar, obtida por arrefecimento com este processo contínuo, era novamente um líquido vertível estável, que podia ser armazenado e o qual podia ser convertido num gel rígido por aquecimento a 95°C, e permitindo então o arrefecimento sem perturbação. O módulo de rigidez do gel de agar rígido, obtido depois do reaquecimento do líquido vertível, é 5 vezes superior ao módulo de rigidez do líquido vertível obtido por arrefecimento de corte.

Exemplo 3

Repetiu-se o exemplo 2, utilizando uma formulação constituída por 2% de agar e 98% de água desionizada, e arrefecimento sob corte, numa unidade-C única, num líquido vertível que podia ser convertido num gel rígido auto



-sustentável por reaquecimento a 95°C e permitindo o arrefecimento não perturbado. O módulo de rigidez do gel rígido, obtido depois do reaquecimento, é 5 vezes superior ao módulo de rigidez do líquido vertível, obtido por arrefecimento de corte.

Observou-se o líquido vertível ao microscópio com uma ampliação de x320. Representa-se uma fotografia da imagem obtida na figura 1. Dilui-se subsequentemente o líquido vertível de um factor 10, com água desionizada, depois do que se retirou uma amostra e se observou ao microscópio com uma ampliação de x4000. Representa-se uma fotografia da imagem na figura 2

O diâmetro médio equivalente dos microgeles presentes na amostra, obtidos depois da diluição, determinou-se por meio de um analisador da dimensão das partículas Quantiment 970. O diâmetro médio equivalente, tendo medido 514 microgeles, verificou-se ser cerca de 10 micra. Menos 5% das partículas apresentavam um diâmetro equivalente maior do que 25 micra. De facto o verdadeiro diâmetro médio equivalente era mesmo menor do que 10 micra, pois observou-se alguma sobreposição entre os microgeles.

Exemplo 4

Utilizou-se uma formulação constituída por:

1,3% de carragenano


0,41% de cloreto de sódio

1,05% de sorbato de potássio

-- restante — água desionizada --

O carragenano era carragenano kappa e iota numa razão em peso de 70:30.

O carragenano e os sais dissolveram-se na água desionizada a 80°C e aqueceram-se rapidamente a



95°C. Permitiu-se o arrefecimento da solução a 66°C e então arrefeceu-se de 66°C para 30°C enquanto se aplicava a força de corte. O arrefecimento, enquanto se aplicava a força de corte, realizou-se por passagem da solução através dum Votator^R arrefecido.

A composição arrefecida era um líquido grosso bombável o qual, quando aquecido lentamente, apresentava uma perda rápida de viscosidade a aproximadamente 55°C. O módulo de rigidez do gel rígido obtido depois do reaquecimento a 95°C e subsequente arrefecimento, é 5 vezes superior ao módulo de rigidez, medindo à mesma temperatura, do líquido vertível obtido por arrefecimento de corte.

Exemplo 5

Preparou-se uma formulação contendo:

1,3% de carragenano (70:30 kappa:iota)

0,41% de cloreto de sódio


0,15% de sorbato de potássio

-- restante — água desionizada --

Dissolveram-se os sólidos na água a 80°C e então arrefeceram-se enquanto se aplicava a força de corte, como descrito no exemplo 4. Depois de arrefecido o produto era um líquido espesso o qual, depois de aquecido lentamente, apresentava uma redução da espessura, a 35°C.

Exemplo 6

Repetiram-se os exemplos 4 e 5 utilizando um carragenano que era uma mistura em partes iguais de carragenano kappa e iota. Obtiveram-se resultados muito semelhantes mas verificou-se ser necessário aplicar uma força de corte mais vigorosa à solução durante o arrefecimento.



Exemplo 7

Preparou-se uma solução constituída por:

4% de carragenano (kappa:iota 85:15)

0,41% de cloreto de sódio

1,05% de sorbato de potássio

-- restante — água desionizada --

Dissolveram-se os sólidos em água desionizada a 80°C e arrefeceram-se enquanto se aplicava a força de corte como no exemplo 4. O produto depois de arrefecido era um líquido com uma consistência bastante espessa.

Exemplo 8

Preparou-se uma formulação constituída por:

4% de carragenano kappa

9% de amido hidrolizado

0,41% de cloreto de sódio


1% de sorbato de potássio

-- restante — água desionizada --

Seguiu-se de novo o procedimento do Exemplo 4. O produto depois de arrefecido no corte possuía uma consistência semelhante à geleia de petróleo. A agregação do amido hidrolizado ao produto aumentou a dispersão ligeira da solução de forma que o produto tem uma aparência opaca.

Exemplo 9

Repetiu-se o exemplo 4 utilizando 1% de carragenano que era uma mistura de 60:40 carragenanos kappa:iota. Obtiveram-se resultados essencialmente semelhantes.



Exemplo 10

Preparou-se uma loção hidratante com base nos ingredientes seguintes:

<u>Ingrediente</u>	<u>p.%</u>
Carragenano-kappa X6960 ¹	1.05
Carragenano-iota X6055 ¹	0.45
Glicerol	3.00
Cloreto de sódio	0.60
Nipagen TM M ²	0.10
Agente corante	0.03-0.06
Aromatizante	0.10
Água	o restante

¹ ex Copenhagen Pectin Factory, Copenhagen, Denmark

² Metil-para-benzoato de sódio, conservante, ex NIPA

Prepararam-se quatro amostras diferentes, da mesma maneira como descrito no Exemplo 4, utilizando diferentes agentes corantes e aromatizantes, nomeadamente:

<u>Amostra</u>	<u>Agente Corante</u>	<u>Aroma</u>
(a) Rosa	0.05% Rosa Natural	Óleo de fraboesa
(b) Azul	0.06% Carmim Indigo	Óleo de cereja
(c) Amarelo	0.06% Crocino	Eucalipto Óleo
(d) Verde	0.03% Clorofila Cobra	Óleo de maçã

As loções obtidas, quando esfregadas sobre a pele, mostraram ser amaciadoras e hidratantes. Depois dum curto período após aplicação, a pele mostra-se muito macia e não gordurosa.

Exemplo 11

Preparou-se um creme hidratante com base nos ingredientes se-

guintes:

<u>Ingrediente</u>	<u>P.%</u>
Kappa-carragenano X6960	0.840
Iota-carragenano X6955	0.360
Glicerol BP	3.000
Cloreto de sódio	0.410
Cloreto de potássio	0.045
Agente corante	0.03-0.06
Aromatizante	0.10
Água	o restante

Prepararam-se quatro amostras diferentes de forma idêntica à descrita no Exemplo 4, utilizando diferentes agentes corantes e aromatizantes, nomeadamente:

<u>Amostra</u>	<u>Agente Corante</u>	<u>Aroma</u>
(a) Rosa	0.05% Rosa Natural	Óleo de framboesa
(b) Azul	0.06% Carmim Indigo	Óleo de cereja
(c) Amarelo	0.06% Crocino	Eucalipto Óleo
(d) Verde	0.03% Clorofila Cobre	Óleo de maçã

Verificou-se que os cremes hidratantes possuíam efeito amaciador e hidratante notório, quando esfregados sob a pele.

Exemplo 12

Preparou-se um gel de limpeza de forma idêntica e com os mesmos ingredientes como no Exemplo 11, com excepção de que em vez de glicerol, o material de partida continha 7,5% em peso de Brij 58 (tensio activo não iónico, por exemplo, Sigma Chemicals Ltd., Poole, Dorset BH177NH, England).

Exemplo 13

Preparou-se um produto semelhante à vaselina contínuo em água a partir dos seguintes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>p.%</u>
Kappa-carragenano X6960	4.00
Cloreto de sódio	0.41
Sorbato de Potássio	1.05
Glicerol	3.00
Água	o restante

Processou-se a composição anterior passando a mistura aquecida a 93°C, através dum permutador de calor de superfície de raspagem (VotatorTM), operado como se segue:

Velocidade unitária	4200 rpm
Temperatura do invólucro	16°C
Temperatura de entrada	68°C
Temperatura de saída	38°C
Razão de alimentação	50 g/min

O produto assim obtido mostrou possuir um ponto de fusão do gel de cerca de 55°C e possuir uma viscosidade à pele muito semelhante à vaselina.

Exemplo 14

Preparou-se uma aspersão contínua em água com base na seguinte formulação:

<u>Ingrediente</u>	<u>p. %</u>
Carragenano-Kappa X6960	2
Óleo de Palma Kerner (endurecido a um ponto de fusão de 38°C)	24
Óleo de girasol	16
Cloreto de sódio	0.5
Sorbato de potássio	1.05
Caseinato de sódio	0.6
Aroma & beta caroneto	
Água	até 100

Seleccionou-se a formulação para proporcionar uma temperatura de fusão do gel de 49°C. Preparou-se a formulação dissolvendo os ingredientes solúveis na água à qual se adicionou a gordura fundida e se homogeneizou a 200 psi utilizando um homogenizador CrepecoTM. Ajustou-se então o ph a 5,8 utilizando ácido láctico.

Processou-se a mistura fazendo-a passar através dum permutador de calor de superfície de raspagem arrefecida (Votator^{MR}) rodando a 3000 rpm, com a temperatura do invólucro regulada para baixar a temperatura de 90° para 30°C a uma razão de 100g/min.

Produziu-se um segundo produto utilizando uma fase gorda de 60% em peso de hycoa 5, 40% em peso de óleo de girasol e uma fase aquosa de 3,3% em peso de carragenano kappa, 1,75% de sorbato de potássio e 0,85% em peso de cloreto de sódio. Isto proporcionou uma temperatura de fusão do gel de 67°C. Ambos os produtos eram macios e aspergíveis sem serem oleosos mesmo quando a temperatura era cíclica entre 45°C e 35°C durante um mês. Assim, produtos deste tipo são muito adequados para a produção e venda em países tropicais.

Exemplo 15

Preparou-se uma aspersão contínua em gordura a partir da formulação seguinte:

Fase aquosa

Cloreto de Sódio	1.0	p.%
Sorbato de Potássio	0.08	p.%
Agar	1.2	p.%
Água	57.72	p.%

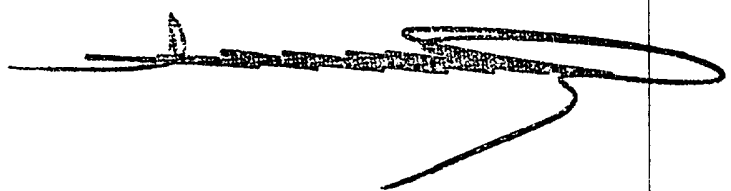
pH ajustado a 5.5 com ácido láctico

Fase gorda

Matéria prima	17.6	p.%
Óleo de girassol	22	p.%
Monogliceridos	0.2	p.%
Lecitina	0.2	p.%

Corante e aromatizante

A fase aquosa, possuindo uma temperatura inicial de 90°C, dividiu-se e arrefeceu-se em duas unidades-C arrefecidas, ambas girando a 1400 rpm e com uma temperatura de saída final de aproximadamente 20°C. Os microgeles, no produto assim obtido, possuíam um diâmetro médio ponderado de 10 micra e armazenou-se a 4°C durante a noite. Depois da armazenagem aqueceu-se a fase aquosa a 40°C e misturou-se com a fase gorda. Produziu-se uma aspersão utilizando uma sequência constituída por um permutador de calor de superfície de raspagem, uma unidade-C, um segundo permutador de calor de superfície de raspagem e uma segunda unidade-C. A razão empregue era de 50g/m com velocidades da haste de aproximadamente 1000 rpm. Verificou-se que a fase aquosa possuía um diâmetro médio ponderado de 9 micra. Obtiveram-se resultados semelhantes quando a concentração de agar na fase aquosa se reduziu de 1,2% em peso para 0,6% em peso, sem retenção durante a noite.



Exemplo 16

Preparou-se um meio de suporte para cultura a partir da formulação seguinte:

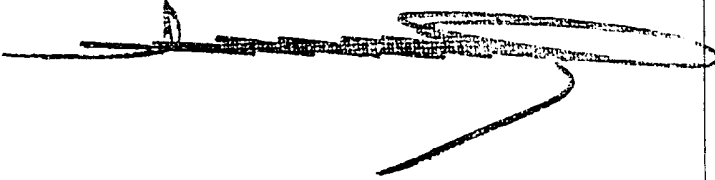
<u>Inngrediente</u>	<u>p.%</u>
Oxoid™ Agar L11	1
Oxoid™ Caldo Nº 2	2.5
Água	até 100

Dissolveram-se os ingredientes em água a 90°C. Uma sequência de quatro dispositivos de corte por arrefecimento (um permutador de calor de superfície de raspagem (unidade A), seguida por uma unidade C, um segundo permutador de calor de superfície de raspagem e uma segunda unidade C) lavaram-se com etanol e depois fez-se passar através deles o agar e o caldo. As condições de processamento empregues foram as seguintes:

<u>Unidade de processamento</u>	<u>rpm</u>	<u>temperatura de saída</u>
A-unidade 1	4000	23°C
C-unidade	4000	24°C
A-unidade 2	1500	21°C
C-unidade 3	1500	12°C

Obteve-se um líquido macio vertível, para uma razão de 50g/min., não formando o líquido vertível um gel rígido ao fim de quatro semanas a 5°C.

•
•
•



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -


Processo para a preparação de uma composição fluida que contem uma quantidade suficiente de pelo menos um poli-sacarídeo gelificante para formar um gel reversível num arrefecimento suave caracterizado por se submeter um líquido que contem o ou os poli-sacarídeos gelificantes a uma força de corte suficiente enquanto se arrefece o líquido até ao seu ponto de gelificação para se obter uma composição essencialmente menos rígida do que a obtida por arrefecimento suave.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a força de corte iniciada antes de G' (módulo de acumulação da força de corte) se situar a 5% do seu valor de equilíbrio, e a força de corte que não é interrompida antes de G' se situar a 90% do seu valor de equilíbrio, utilizando a relação entre G' e o tempo de passagem do líquido que contem o poli-sacarídeo, como quando se aplica a mesma velocidade de arrefecimento que no método de preparação da composição de fluido.

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por se submeter o líquido a uma força de corte enquanto se arrefece o líquido até uma temperatura de pelo menos 10°C .



- 4ª -

Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por a composição, a uma temperatura T, ser fluida e essencialmente menos rígida que o gel formado após o aquecimento da referida composição a uma temperatura superior à de transição e subsequente arrefecimento em condições suaves até à mesma temperatura T, estando o ou os poli-sacarídeos gelificante predominantemente presentes como microgeles possuindo um diâmetro médio equivalente inferior a 100 micra, de preferência inferior a 50 micra.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o módulo da força de corte da composição, a uma temperatura T, ser pelo menos 5 vezes menor que o módulo da força de corte do gel obtido após o aquecimento e subsequente arrefecimento da composição, sob condições suaves, para a mesma temperatura T.

- 6ª -

Processo de acordo com as reivindicações 4 ou 5, caracterizado por o ou os poli-sacarídeos gelificantes serem seleccionados no grupo constituído por agar, K-carragenano, j-carragenano, gelano, furcelerano e suas misturas.

- 7ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4 a 6, caracterizado por a temperatura T estar compreendida entre 0°C e 100°C.

- 8ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4 a 7, caracterizado por a composição compreender pelo menos 50% em peso de líquido.

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4 a 8, caracterizado por a composição ser comestível, contínua em água e conter entre 5 e 30% em peso de gordura e, em combinação, pelo menos 30% em peso de água e gordura.


- 10ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4 a 9, caracterizado por a concentração de poli-sacarídeo gelificante, calculada no líquido ser de 0,1 a 15% em peso.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente europeia apresentado em 17 de Agosto de 1988, sob o nº 88201754.4.

Lisboa, 16 de Agosto de 1989
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





"R E S U M O"

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE BASE LÍQUIDA CONSTITUÍDA POR UM POLI-SACARÍDEO GELIFICANTE SUSCEPTÍVEIS DE FORMAR UM GEL REVERSÍVEL PARA UTILIZAÇÃO EM MEIOS DE CULTURA, EM PRODUTOS ALIMENTARES E UM PRODUTOS PARA USO PESSOAL"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição fluida que contém uma quantidade suficiente de pelo menos um poli-sacarídeo gelificante para formar um gel reversível num arrefecimento suave que compreende submeter-se um líquido que contém o os poli-sacarídeos gelificantes a uma força de corte suficiente enquanto se arrefece o líquido até ao seu ponto de gelificação para se obter uma composição essencialmente menos rígida do que a obtida por arrefecimento suave.

A composição destina-se nomeadamente à utilização em meios de cultura, em produtos alimentares e em produtos para uso pessoal.

•
•
•



Fig. 1

1 cm = 31 microns

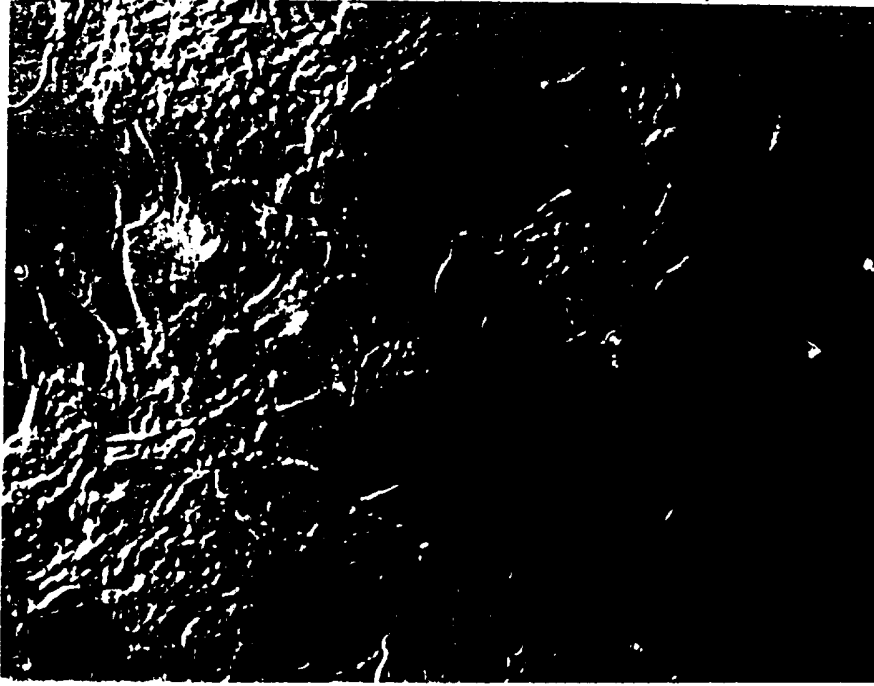


Fig. 2

1 cm = 25 microns



Fig.3.

