

AÑO 1957

Expediente núm. ....



239082

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** ..... **I N V E N C I Ó N** .....

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE INVENCION** ..... por **20** años, en España

*a favor de*

**F. HOFFMANN-LA ROCHE & Cie., Société Anonyme**, de nacionalidad

**S U I Z A** domiciliado en **BASILEA (SUIZA)**

calle de ..... núm. ....

*por:*

« **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES DE CARO-  
TENOIDES HIDRODISPERSABLES** », .....

Nº 4486

Agente Sr. Jaime Isorn Miralles



120

239082

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES DE CAROTENOIDES HIDRODISPERSABLES", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & Cie., Société Anonyme, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a composiciones hidrodispersables de carotenoides y a un procedimiento para la preparación de las mismas. La invención se refiere, más particularmente, a composiciones secas de carotenoides que son estables a aire y humedad y que pueden ser dispersadas en medios acuosos.

10. Los carotenoides son pigmentos amarillos a rojos de estructura alifática o alicíclica que contienen numerosos enlaces dobles conjugados de carbono a carbono, por ejemplo, caroteno, licopeno, bixina, ceaxantina, criptoxantina, luteína

239082



- y ésteres de miembros del grupo que contiene hidroxilo o carboxilo. Los miembros de la clase están ampliamente distribuidos en los reinos animal y vegetal. Estos pigmentos son útiles; potencialmente, como agentes colorantes para preparaciones alimenticias, con la finalidad de suministrar un aspecto natural, siendo particularmente interesantes como substitutos para colorantes artificiales. Los carotenoides, no obstante, no han alcanzado todo su potencial, puesto que no se disuelven o dispersan fácilmente. En materiales sólidos las substancias cristalinas presentan una tendencia a motear; en preparaciones líquidas tienden a sedimentarse rápidamente. Debido a la limitada solubilidad de los carotenoides en la mayoría de los disolventes comestibles e inaptitud para la dispersión de estas substancias en medios acuosos, el uso de soluciones no ha resuelto el problema hasta el presente. Particularmente en productos de base acuosa, como zumos, bebidas, helados, etc., y en productos secos que antes de su empleo son reconstituídos o tratados con agua, como mezclas secas de pasteles, bases secas de bebidas, postres de gelatina, macarrones y material farináceo similar, etc., la insolubilidad en agua de los carotenoides impide el empleo de los agentes colorantes naturales.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Aunque los carotenoides se caracterizan, generalmente, como solubles en aceite, su solubilidad es de un orden tan bajo a temperatura ordinaria, que no alcanza un nivel práctico. Por ejemplo, la substancia utilizada más comúnmente, beta-caroteno, presenta una solubilidad de aproximadamente 0.08% en peso en aceites vegetales a temperatura ambiente. Las soluciones supersaturadas de los carotenoides en aceites comestibles, como aceites vegetales que son líquidos a aproximadamente la temperatura ambiente, pueden ser preparadas calentando el acei

25.

30.



239082

te a temperaturas elevadas. Estas soluciones, no obstante, son inestables y normalmente el carotenoide se cristaliza pronto, particularmente al ser enfriadas.

5. Es un objeto de la presente invención, el preparar agentes colorantes en forma seca que son estables y que comunican un color uniforme a productos secos en estado de partícula en los que son distribuidos, o a tales productos en estado de partícula secados, después de su reconstitución con agua.

10. Las composiciones de carotenoide hidrodispersables, según la invención, comprenden una solución supersaturada de un carotenoide en un aceite comestible, dispersado en un material gelificable hidrosoluble, siendo solidificados en forma de partícula seca. Se ha encontrado que las composiciones que contienen elevadas concentraciones de carotenoides y que son hidrodispersables, pueden ser preparadas, formando una solución supersaturada de un carotenoide en un aceite comestible, emulsionando dicha solución supersaturada en un material gelatinoso acuoso y solidificando la emulsión en forma de partícula y seca.

15. Esta solución de carotenoide supersaturada puede ser conservada para su uso a temperaturas normales sin cristalización del pigmento, contrariamente a la experiencia normal, por emulsionado de la solución de aceite caliente en un material gelatinoso, como goma hidrosoluble, o solución de coloi-  
25. de gelificable, y convirtiendo la emulsión así formada, en una forma de partícula seca, por ejemplo en perlititas, polvo, etc. La emulsión puede ser solidificada en forma seca, vg. mediante secado por atomización, o atomizando la emulsión en  
30. gotitas finas en un polvo colector seco.



239082

5. Los carotenoides que son particularmente aptos para el uso, según la presente invención, con objeto de producir agentes colorantes hidrodispersables, incluyen caroteno, licopeno, bixina, metilbixina, etilbixina, luteína, ceaxantina y criptoxantina. Los carotenoides en forma concentrada comunican colores de matiz variable. Sin embargo pueden ser utilizados mediante conveniente dilución para comunicar varios matices en el orden amarillo a rojo. Por ejemplo, el beta-caroteno puede ser utilizado para comunicar un color anaranjado o amarillo que presenta el matiz de las naranjas, o el matiz dorado de la mantequilla.

10. Los carotenoides como el caroteno, por ejemplo, existen en más de una forma isómera. La presente invención puede ser aplicada y abarca las diversas formas isómeras de los carotenoides.

15. Los aceites que pueden ser utilizados para producir composiciones de carotenoides hidrodispersables, supersaturadas, secas según la presente invención, son aceites comestibles que son líquidos a temperatura ambiente, o ligeramente superior a la temperatura ambiente, por ejemplo de unos 20-40°C, y en los cuales los carotenoides son solubles en un grado substancial a temperatura elevada, por ejemplo 100 a 160°C. Estos aceites son, preferentemente, aceites vegetales comestibles, como aceite de coco, aceite de sésamo, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, etc. De los aceites vegetales es preferido el aceite de coco. Otros aceites comestibles que puede utilizarse son, el aceite de manteca de cerdo y el aceite de mantequilla. Se puede disolver hasta aproximadamente 20% en peso del carotenoide en el aceite comestible calentado, si

20.

25.

30.



239082

bien este límite varía algo para los carotenoides respectivos. Por ejemplo hasta más o menos 18% de caroteno, el carotenoide preferido se disuelve en el aceite. Siete a 17% de caroteno produce resultados óptimos.

5. Se puede adicionar a la composición medios preservadores y antioxidantes como hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, galato de propilo, tocoferoles, palmitato de ascorbilo, etc., para aumentar ulteriormente la estabilidad al deterioro por el calor, el aire y la humedad. Preferentemente, estos materiales son introducidos en la fase de aceite.
10. Gomas hidrosolubles y coloides gelificables que pueden ser utilizados para formar la fase continua de la emulsión que estabiliza la solución de caroteno-en-aceite, comprenden gelatina, pectina, goma arábica, pirrolidona polivinílica, etc.
15. Preferentemente se disuelve un plastificante en el coloide gelificable, para comunicar plasticidad y resistencia al deterioro mecánico en el producto acabado. Plastificantes convenientes incluyen azúcares y alcoholes de azúcar, como sacarosa, glucosa, sorbitol, manitol, azúcar invertido, etc.
20. Las composiciones de carotenoide secas, preparadas según la invención, pueden ser dispersadas fácilmente en una mezcla seca y/o en solución acuosa sin cristalización, moteado o sedimentación del pigmento de carotenoide. Pueden ser utilizadas como agentes colorantes para preparaciones alimenticias secas que han de ser reconstituídas o tratadas con agua antes de ser servidas como mezclas de pastel secas, bases de bebidas secas, postres de gelatina, macarrones y material farináceo similar, etc. Por ejemplo, el polvo seco suministrará un color amarillo o dorado uniforme a una mezcla de pastel seca y este color es llevado a través del proceso de mezclado y cocción
- 25.
- 30.

239082



hasta el pastel acabado. De modo semejante, los productos de la presente invención, hacen posible la coloración de productos alimenticios de base acuosa, como zumos, bebidas, helados, etc., dispersando la preparación seca en el líquido acuoso, sin cristalización o sedimentación del pigmento.

5.

Sigue una descripción más detallada del invento. Los componentes preferidos, gelatina, azúcar (sacarosa) y caroteno, son mencionados a título ilustrativo, aunque el método pueda ser aplicado a cada uno de los carotenoides. Todas las proporciones están expresadas en tantos por ciento en peso de la composición inmediata de que se está tratando, si no se especifica de otro modo.

10.

Se calienta a una temperatura de unos 60 a 100°C una solución acuosa de gelatina. La solución de gelatina acuosa contiene aproximadamente 50% en peso de gelatina.

15.

Por separado, se prepara una solución supersaturada de caroteno, disolviendo cristales del pigmento en un aceite vegetal comestible, por ejemplo aceite de coco, que ha sido calentado a una temperatura elevada dentro del orden de unos 100 a 160°C, preferentemente 135 a 145°C. La adición del caroteno es efectuada, preferentemente, en una atmósfera inerte, vg. bajo nitrógeno o dióxido de carbono. Aproximadamente 1 a 18% en peso de caroteno puede ser disuelto en la fase de aceite. Entonces la solución caliente de caroteno-en-aceite es emulsionada rápidamente con la solución acuosa de gelatina caliente. La solución de aceite y la solución de gelatina son combinadas a razón de más o menos una parte de la primera a alrededor de una a seis partes de la segunda, sobre una base de peso.

20.

25.

30.

Cuando la solución de caroteno-en-aceite haya quedado



- completamente emulsionada, se adiciona a la emulsión una solución acuosa concentrada de azúcar, por ejemplo una solución al 50% aproximadamente. La relación de gelatina a azúcar puede ser variada, pero la relación (basada en sólidos) de caroteno-aceite a gelatina-azúcar debería mantenerse en el orden de aproximadamente 1:2, a aproximadamente 1:12. La emulsión acabada es diluida seguidamente a viscosidad de atomización, es decir, 20-40% de sólidos, mediante adición de agua a la emulsión. La emulsión resultante, que comprende una solución supersaturada de caroteno-en-aceite dispersada en una fase acuosa de gelatina-azúcar, entonces es convertida en una forma de partícula seca, como se describe a continuación.
- 5.
- 10.

- La emulsión que lleva caroteno puede ser solidificada en la forma de perlita seca, convirtiendo la emulsión en gotitas finas, por ejemplo por atomización a través de una tobera giratoria y recogiendo las gotitas individuales en una masa de polvo colector de tal manera que las gotitas son mantenidas separadas entre sí hasta que se solidifiquen en una forma de partícula. El polvo colector en el que las gotitas de la emulsión son rociadas, consiste, preferentemente, en almidón, o en un almidón modificado químicamente, que es substancialmente insoluble en agua fría, resistente a la humectación con agua, libremente fluyente y que presenta una apreciable capacidad de absorber o de adserber el agua. Es de importancia que el polvo colector presente un contenido de humedad inferior a un 8% aproximadamente, lo cual puede ser logrado por secado de un almidón comercialmente disponible o un almidón modificado químicamente. Un polvo colector preferido es un éster de almidón como se divulga en la patente estadounidense nº 2.613.206, siendo disponible una realización comercial del mismo, bajo la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



denominación comercial "Dry-Flo", distribuida por la National Starch Products Inc., de Nueva York, N.Y. La dispersión de caroteno-en-aceite en gelatina se solidifica en forma de per-  
lita en el polvo colector, pudiendo ser separada del mismo  
5. por tamizado. Las perlitas de caroteno pueden ser secadas ul-  
teriormente, si se desea, por calentamiento en una estufa se-  
cadora.

Alternativamente, la emulsión de aceite-gelatina an-  
tes descrita, puede ser solidificada en la forma de un polvo  
10. seco fino por la técnica de secado de atomización. Esto signi-  
fica que la emulsión es atomizada en la forma de gotitas muy  
finas o de niebla, vg. por atomización a través de una tobe-  
ra en una cámara calentada a una temperatura en el orden de  
unos 60 a 90°C. Las gotitas caen a través de la cámara calen-  
15. tada, siendo convertidas en una forma sólida. La composición  
recogida de la base de la cámara comprende un polvo seco fi-  
namente dividido que contiene caroteno-en-aceite dispersado  
en gelatina.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la inven-  
20. ción.

E J E M P L O 1.

1.20 g de hidroxitolueno butilado y 0.12 g de hidroxí-  
anisol butilado son disueltos en 93.0 g de aceite de coco. La  
solución de aceite es calentada a 140-145°C bajo una atmósfera  
de nitrógeno. 7.0 g de cis-beta-caroteno son disueltos en el  
25. aceite caliente. La solución es agitada y mantenida a 140°C  
durante unos dos minutos y entonces enfriada a 70-75°C. La so-  
lución de aceite entonces es emulsionada en 100 g de una solu-  
ción acuosa de gelatina al 50%, mantenida a una temperatura  
30. comprendida dentro del orden de 65-75°C. A la emulsión son



230000

adicionados 250.0 g de sacarosa como una solución al 50% en agua y la emulsión es agitada otra vez durante un breve tiempo. Se adiciona agua a la emulsión para alcanzar la viscosidad de atomización.

5. La emulsión es cargada en un depósito conectado con una tobera de atomización giratoria, operando en una cámara cerrada. La emulsión que pasa a través de la tobera de atomización por gravedad, es convertida en finas gotitas que caen al fondo de la cámara en un lecho agitado de polvo de almidón
10. colector "Dry-Flo". Se deja permanecer durante la noche las perlititas que se juntan en el "Dry-Flo", separándolas entonces del polvo de almidón, por tamizado. Las perlititas rojizas entonces son secadas ulteriormente en una estufa con aire en circulación a 56<sup>o</sup>, durante la noche.
15. Se repite el procedimiento antes descrito, pero substituyendo 93.0 g de aceite de coco por la misma cuantía de manteca de cerdo. Se produce perlititas secas que contienen caroteno, similares a las antes obtenidas.
20. Se repite el procedimiento anterior, empleando 93.0 g de aceite de mantequilla en substitución de la misma cuantía de aceite de coco, para obtener similares perlititas secas que contienen caroteno.
- Las composiciones preparadas según el invento pueden ser utilizadas como sigue:
25. 0.2 gramo de caroteno en perlititas que contienen aceite de coco, producidas como se describe antes son adicionados bajo agitación a un litro de una bebida de frutas agrias usual disponible comercialmente. La bebida de fruta obtenida adquiere un color amarillo anaranjado. La bebida es tratada de la manera convencional, o sea pasteurizada y enlatada.
- 30.



082

a abrir la lata, la bebida de frutas agrias presenta el mismo color amarillo anaranjado y conserva el contenido en caroteno presente antes del tratamiento.

5. 135 mg de caroteno en perlitas que contienen aceite de coco, preparadas como se ha descrito antes, son mezclados con 257.2 g de mezcla normal de pastel blanca, comercialmente disponible. Las perlitas son adicionadas amasando en la mezcla de pastel. La mezcla es tratada del modo convencional para obtener un batido, y entonces cocida al horno. El color amarillo dorado uniforme es conservado durante el tratamiento y el pastel acabado presenta la misma coloración.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. 0.85 g de hidroxitolueno butilado y 0.085 g de hidroxianisol butilado son disueltos en 70 g de aceite de coco y la solución es calentada a 140°C. 5.2 g de cis-beta-caroteno son disueltos entonces en la solución agitando y bajo una atmósfera de dióxido de carbono. La temperatura es mantenida a 140°C durante unos dos minutos y entonces dejada enfriar a temperatura ambiente, manteniendo aún la atmósfera de dióxido de carbono.
20. La solución de caroteno-en-aceite es mezclada bien con 300 g de goma arábica en un mortero. Se adiciona 150 ml de agua, mezclando bien la emulsión en una mezcladora del tipo de cizallamiento de alta velocidad.

25. La emulsión acabada entonces es atomizada en un pequeño secador de atomización Bowen a una temperatura de cámara de atomización de 77-83°C y una velocidad de alimentación de 20-25 ml por minuto. El material recogido de la cámara de secado por atomización es un polvo anaranjado con un fino tamaño de partícula.



239082

EJEMPLO 3.

5. 1.2 g de hidroxitolueno butilado y 0.12 g de hidroxianisol butilado son disueltos en 93 g de aceite de coco y la solución es calentada a 140-150°C. Se adiciona 7 g de metilbixina (éster dimetílico de norbixina) agitando y bajo una atmósfera de dióxido de carbono, y la temperatura es mantenida a 140°C durante unos tres minutos. La solución de aceite es enfriada a unos 100-110°C. La solución de aceite entonces es emulsionada en 225 g de una solución acuosa al 50% de gelatina. Después de terminado el emulsiónamiento son adicionados 112.5 g de sacarosa como una solución al 50% en agua, emulsionando ulteriormente. El ajuste de la viscosidad de atomización se efectúa por adición de agua y entonces el material es atomizado en polvo colector "Dry-Flo", tal como está descrito en el ejemplo 1.

10.

15.

EJEMPLO 4.

20. Se produce perlitas que contienen licopeno, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 3, utilizando las siguientes cantidades de ingredientes: 7 g de licopeno, 1.2 g de hidroxitolueno butilado, 0.12 g de hidroxianisol butilado, 93 g de aceite de coco, 300 g de solución acuosa al 50% de gelatina y 150 g de sacarosa (como solución al 50% en agua).

25. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

239082

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad estadounidense número 627.996 del 13 de Diciembre de 1956.

5. 1. Procedimiento para la preparación de composiciones de carotenoides hidrodispersables, caracterizado porque comprende la formación de una solución supersaturada de un carotenoide en un aceite comestible, el emulsionamiento de dicha solución supersaturada en un material gelatinoso acuoso y solidificación de la emulsión en forma de partícula seca.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disuelve 1 a 20% de un carotenoide en un aceite, siendo efectuada la preparación de la emulsión mediante empleo de una parte de una solución de carotenoide-en-aceite, por una a seis partes de un material gelatinoso acuoso, sobre una base de peso.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el aceite comestible es un aceite vegetal y el material gelatinoso acuoso consiste en gelatina y azúcar.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque consiste en atomizar la emulsión en forma de finas gotitas y en solidificar dichas gotitas como perlititas secas, reuniéndolas en un polvo de almidón.
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el carotenoide es caroteno.

239082



6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el carotenoide es licopeno.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el carotenoide es bixina.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el carotenoide es metilbixina.

9. Procedimiento para la preparación de composiciones de carotenoides hidrodispersables.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de Diciembre de 1957

F. HOFFMANN-LA ROCHE & Cie., S.A.

p.a.

