

11 ENF 1963

P - 23.255  
PH 17327-Spain vDo/MS



280687

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCIÓN  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de N. V. PHILIPS'GLOBILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"METODO DE PRODUCCION DE UNA PREPARACION ALIMENTICIA"

---

5

Es conocido que con la intensificación de los criaderos de aves, se suministra a los pollos un alimento que contiene poco o no contiene alimento verde, como resultado de lo cual el color de las yemas de los huevos se vuelve amarillo pálido.

10

Por lo tanto se han hecho esfuerzos para obtener un color amarillo intenso satisfactorio de las yemas, a pesar de la falta de alimento verde, mediante adiciones al alimento. En la literatura se hace referencia, por ejemplo, al xantofil, cantaxanteno y beta-apo-B'-caro-





les como harina de pescado y harina de sangre, harina  
de carne y polvo de suero y además también aquellos  
constituyentes que usualmente son incorporados en los  
alimentos en baja concentración, tales como minerales,  
5 por ejemplo tiza, fosfato ácido de calcio y cloruro de  
sodio iodado, sales de hierro, cobre, manganeso, cobal  
to y zinc y vitaminas, por ejemplo las vitaminas A, B,  
D, E y H.

Un alimento normal, listo para ser usado, como  
10 es sabido, puede consistir por ejemplo, en una mezcla  
de 90 a 75 partes de harina con un contenido elevado de  
almidón, y 10 a 25 partes de harina con un contenido  
elevado de proteínas, al que se agregan, por kilogra-  
mo, aproximadamente de 3000 a 6000 U.I de vitamina A,  
15 1000 a 2000 U.I. de vitamina D, 4 a 15 mgrs de ribof-  
lavina, 8 a 20 mgrs de ácido pantoténico, 10 a 30 mgrs  
de ácido nicotínico, 2 a 10 mgrs de vitamina K<sub>3</sub>, 1 a  
5 mgrs de tiamina, 50 a 200 mgrs de colina, 1 a 3 mgrs  
de vitamina B<sub>6</sub>, agregándose además, por kilogramo, de  
20 20 a 50 grs de una mezcla mineral que consiste por ejem-  
plo en 50 a 80% de tiza, 10 a 40% de fosfato ácido de  
calcio, 2 a 8% de cloruro de sodio iodado, 0,3 a 1% de  
sulfato ferroso, 0,2 a 0,8% de sulfato de manganeso y  
0,05 a 0,5% de sulfato de cobre.

25 Tal alimento preparado, de acuerdo con la invención  
contiene preferentemente por cada kgr de 5 a 100 mgrs  
de la nueva sustancia colorante, aunque pueden usarse  
con éxito concentraciones más bajas, por ejemplo, si el  
alimento contiene constituyentes ricos en sustancias  
30 pigmentadoras por naturaleza, por ejemplo una harina de



maíz amarillo de alta calidad.

Un ejemplo de una preparación alimenticia de acuerdo con la invención está constituido por un alimento preparado de acuerdo con la descripción precedente con el que son íntimamente mezclados de 5 a 100 mgrs de la nueva sustancia colorante.

De acuerdo con la invención son producidas preferentemente preparaciones alimenticias que contienen la nueva sustancia colorante en una concentración mucho mayor, por ejemplo entre 0,1 a 10% en peso, siendo estas preparaciones particularmente adecuadas para ser mezcladas por el suministrador del alimento listo para ser usado o por el criador de aves, con una gran cantidad de alimento normal para obtener una mezcla de 5 a 100 mgrs de la nueva sustancia colorante.

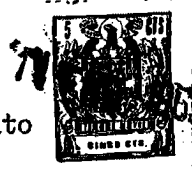
Para producir tal preconcentrado puede usarse un alimento que ya contiene todos los ingredientes del alimento final en las relaciones deseadas para el alimento preparado, pero la nueva sustancia colorante preferentemente será mezclada primeramente con solamente uno o con una mezcla de unos pocos constituyentes del alimento preparado.

Una preparación alimenticia de acuerdo con la invención es obtenida preferentemente mezclando 100 partes de la nueva sustancia colorante, finamente pulverizada con 1000 a 10.000 partes de una de las clases de harina convencionalmente usadas para alimento de aves, por ejemplo, harina de avena, harina de trigo, harina de cebada o harina de maíz.

Son particularmente importantes de acuerdo con la invención aquellas preparaciones alimenticias que contienen, además de la nueva sustancia colorante, una o más de las restantes sustancias que deben ser agregadas al alimento preparado en aquellas cantidades, por ejemplo vitaminas y/o minerales en una forma concentrada, siendo tal la relación que mezclando el preconcentrado con una gran cantidad de un alimento que aún no contiene estos constituyentes, se obtiene una composición correcta del alimento preparado. Por ejemplo, entre 5 y 100 grs de la nueva sustancia colorante, 3.000.000 a 6.000.000 U.I de vitamina A, 1.000.000 a 2.000.000 U.I. de vitamina D<sub>3</sub> son mezcladas con 1 kgr de harina, por ejemplo harina de avena o harina de trigo, de modo que se obtiene una preparación alimenticia que, cuando es mezclada con una cantidad de aproximadamente mil veces mayor de un alimento normal que aún no contiene estas vitaminas se obtiene un alimento de la composición correcta para su uso.

Si fuera deseable, a tal preconcentrado puede agregarse también las restantes vitaminas y/o minerales requeridos en una forma concentrada.

De acuerdo con la invención puede ser preparado un así llamado "alimento concentrado" que consiste de una mezcla de productos ricos en proteínas, por ejemplo harina de sangre, harina de pescado, harina de carne y polvo de suero, vitaminas, minerales y la nueva sustancia colorante, de modo que añadiendo uno o más de los tipos de harina que ordinariamente contienen almidón, por ejemplo harina de avena, harina de cebada o harina de maíz,



en una relación de 10 a 2 a 1 se obtiene un alimento listo para ser usado.

5 El ácido retiniliden ciano-acético, lo mismo que las sales y los ésteres del mismo, en un compuesto aún no descrito en la literatura, compuesto que, sin embargo, puede ser producido por métodos ya conocidos para producir este tipo de compuestos y por métodos análogos a los mismos.

10 Este compuesto o un éster del mismo puede ser producido por ejemplo, condensando aldehído de vitamina A (retineno) mediante una condensación de Knoevenagel con ácido ciano-acético o un éster del mismo. Esta reacción puede ser realizada por los métodos descritos para las condensaciones de Knoevenagel en general en Houben-Weyl, 15 4ª edición, Volumen IV, parte 2, pag. 51, y para estas condensaciones en la serie de vitamina A, en Beritcha 72<sup>b</sup>, 1391 (1939) y Recueil 71, 900 (1952).

20 Preferentemente se utilizan ésteres de ácido retiniliden ciano-acético, dado que la estabilidad de estos compuestos parece ser la mejor. En particular puede hacerse referencia a los ésteres de alcoholes alifáticos con 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo al éster metílico, etílico, propílico, laurílico, cetílico, estearílico u oleílico.

**280687**

25 Estos ésteres pueden ser obtenidos no solamente por condensación de Knoevenagel de retineno con el correspondiente éster de ácido ciano-acético, sino también mediante esterificación de ácido retiniliden ciano-acético por un método usualmente utilizado para la esterificación.

30 Sales adecuadas de ácido retiniliden ciano-acético



son por ejemplo, las sales alcalinas o alcalino-térreas tales como la sal de Na, K, Ca o Mg.

Resultados muy satisfactorios se obtuvieron, por ejemplo, con éster metílico de ácido retiniliden ciano-  
5 -acético. Un grupo de gallinas ponedoras recibieron un alimento pobre en pigmento y se encontró que después de algunas semanas el color de las yemas se había vuelto amarillo pálido. La mitad de las gallinas de este grupo recibieron luego el mismo alimento mezclado con éster  
10 metílico de ácido retiniliden ciano-acético, mientras que los otros animales, como grupo de control, recibieron el alimento sin la nueva adición. Después de unos pocos días el color de las yemas de los animales alimentados con el nuevo alimento para aves tenía el color amarillo intenso normal, mientras que los animales de control continuaban poniendo huevos con yemas amarillo pálido. No se estableció diferencia en el comportamiento, por ejemplo en el apetito o en la cantidad de huevos, de los animales alimentados con el nuevo alimento.

20

#### EJEMPLOS

I.-

Acido retiniliden ciano-acético.-

**280687**

70 grs de aldehído de vitamina A (retineno), 30 grs de ácido ciano-acético, 5 grs de acetato de amonio y 5  
25 grs de acetamida en 300 ml de benceno y 200 ml de ácido acético fueron hervidos a reflujo, con agitación, durante cuatro horas y el agua producida fué separada mediante una trampa para agua. Después de enfriar la mezcla de reacción se agregaron 500 ml de éter dietílico, después de lo cual  
30 la mezcla fué lavada con agua. Luego el ácido fué retira-



do del líquido orgánico, lavándolo con 500 ml de una solución acuosa de NaOH 1 N. Después que esta fase acuosa había sido lavada dos veces con 100 ml de éter dietílico, se la acidificó con 300 ml de ácido sulfúrico 2 N y se la extrajo con 3 x 250 ml de éter dietílico. Los extractos etéreos recogidos fueron liberados de ácido por lavado, después de lo cual el éter fué separado por destilación a presión reducida. El residuo fué cristalizado en etanol, de modo que se obtuvo ácido retiniliden ciano-acético cristalino con un punto de fusión de 198°C y un valor  $E_{1\%}^{1\text{cm}}$  de 1390 con 442 m/u.

II.-

Ester metílico de ácido retiniliden ciano-acético.-

0,1 mol de ácido retiniliden ciano-acético fué hervido con 12,5 ml de sulfato dimetílico y 30 grs de  $K_2CO_3$  en 500 ml de acetona durante una hora con reflujo.

La mezcla de reacción fué enfriada hasta aproximadamente 35°C y se agregaron 25 mol de amoníaco concentrado. Después de ser mantenida durante 30 minutos, agítandola ocasionalmente, la mezcla de reacción fué vertida en 1.500 ml de agua y extraída dos veces con 250 ml de cloruro de metileno.

**280687**

Las capas orgánicas recogidas fueron lavadas con 250 ml de  $H_2SO_4$  2 N, 250 ml de solución de  $NaHCO_3$  al 5% en agua y dos veces con 250 ml de agua. El solvente fué luego separado por destilación a presión reducida y el residuo fué disuelto en 1 litro de metanol hirviendo. Luego el éster metílico de ácido retiniliden ciano-acético fué hecho cristalizar a temperatura ambiente. Este éster tiene un valor  $E_{1\%}^{1\text{cm}}$  (453 m/u) de 1475 y un

punto de fusión de 145. a 145,5°C.



III.-

Ester etílico de ácido retiniliden ciano-acético.-

0,1 mol de retineno, 0,1 mol de éster etílico de  
5 ácido ciano-acético, 80 ml de ácido propiónico y 0,04  
mol de  $\text{NH}_3$  fueron mezclados con 200 ml de benceno en un  
balón de reacción provisto de un agitador y una trampa  
de agua. El contenido de este balón fué hervido duran-  
te una hora a reflujo y luego enfriado. La mezcla de  
10 reacción fué vertida en 500 ml de agua, agitado a fon-  
do y después de una neta separación de la capa de agua,  
fué lavada dos veces con 250 ml de NaOH 2 N. Luego la  
mezcla fué lavada con agua hasta que el agua de lavado  
tenía reacción neutra. El benceno fué eliminado por des-  
15 tilación a presión reducida. El residuo fué disuelto en  
250 ml de éter de petróleo (40-60°), cristalizando in-  
mediatamente el producto de reacción. Después de recris-  
talización en etanol, el éster precedentemente mencio-  
nado fué obtenido en estado puro; tenía un punto de fu-  
20 sión de 147°C y un valor  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  (453 m/u) de 1400.

IV.-

Ester cetílico de ácido retiniliden ciano-acético.-

Reemplazando el éster etílico del ácido ciano-acé-  
tico en la reacción descripta en el Ejemplo III por el  
25 éster cetílico del ácido ciano-acético, se obtuvo el  
éster cetílico de ácido retiniliden ciano-acético, que  
tenía un punto de fusión de 88°C y un valor  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  (454  
m/u) de 910.

V.- a)

30 I kgr de un alimento para aves que contiene una

30687

11 EN



mezcla de:

- 300 partes de harina de maíz,  
200 partes de harina de cebada;  
200 partes de harina de avena;  
5 50 partes de harina de cáscara de soya;  
25 partes de harina de escamas de sésamo;  
50 partes de afrecho de harina de trigo;  
100 partes de harina de arenque;  
50 partes de polvo de suero;  
10 15 partes de tiza;  
5 partes de fosfato ácido de calcio;  
2,5 partes de cloruro de sodio iodado;  
1,5 partes de sulfato de hierro;  
0,8 partes de sulfato de manganeso y  
15 0,2 partes de sulfato de cobre  
que comprende por kilogramo:  
5.000.000 U.I de vitamina A;  
1.000.000 U.I. de vitamina D<sub>3</sub>;  
1,5 gr de riboflavina;  
20 2,5 gr de ácido pantoténico;  
4 gr de ácido nicotínico;  
0,5 gr de tiamina;  
0,25 gr de vitamina B<sub>6</sub>;  
1 gr de vitamina K<sub>3</sub>;  
25 fué mezclado con 50 gr de éster metílico de ácido reti-  
niliden ciano-acético.

v.- b)

250687

- Mezclando una parte de la preparación alimenticia  
descripta en el Ejemplo v a) con 100 partes del mismo  
30 alimento para aves sin la nueva substancia colorante,



se obtuvo un alimento para aves que contenía la sub-  
 tancia colorante en una concentración tal que los hue-  
 vos de las gallinas alimentadas con este nuevo alimen-  
 to mostraban un color marcadamente mejorado de las ye-  
 5 mas respecto de aquellos de gallinas alimentadas con  
 el mismo alimento sin la nueva sustancia colorante.

VI.-

1 kg de harina de avena fué mezclada a fondo  
 con 5.000.000 U.I de vitamina A y 1.000.000 U.I. de  
 10 vitamina D<sub>3</sub>-que fueron trabajadas juntas de una mane-  
 ra convencional para formar una preparación pulveru-  
 lenta seca que contiene 325.000 U.I. de vitamina A y  
 65.000 U.I. de vitamina D por gramo- junto con 25 gr  
 de éster cetílico de ácido retiniliden ciano-acético  
 15 en la forma de un polvo seco.

Esta preparación es adecuada para ser mezclada  
 en una relación de 1 parte a 1.00 partes de un alimen-  
 to convencional para aves al que aún se ha agregado  
 vitamina A y D<sub>3</sub>, de modo que se obtiene un alimento  
 20 listo para ser usado.

VII.-

Una preparación de acuerdo con la invención que  
 contiene las vitaminas usualmente agregadas a un ali-  
 mento para aves junto con la nueva sustancia coloran-  
 25 te en una relación adecuada y mezclada en una relación  
 de una parte a 1000 partes del alimento normal no adi-  
 cionado con vitaminas, a fin de obtener un alimento  
 listo para ser usado, puede tener la composición si-  
 guiente:

30 5.000.000 U.I. de vitamina A;

280687



1.000.000 U.I. de vitamina D<sub>3</sub>;  
1,5 gr de riboflavina;  
2,5 gr de ácido pantoténico;  
4 gr de ácido nicotínico;  
5 1 gr de vitamina K<sub>3</sub>;  
1.250 U.I. de vitamina E;  
25 gr de colina;  
2 mgr de vitamina B<sub>12</sub>;  
50 mgr de éster metílico de ácido retiniliden cieno-acé-  
10 tico  
mezclados con harina de avena hasta completar 1 kilogramo.

#### VIII.-

1 kgr de la preparación descrita en el Ejemplo VII  
fué mezclada con 20 kgr de una mezcla mineral que conte-  
15 nía 70 partes de tiza, 25 partes de fosfato ácido de cal-  
cio, 3,25 partes de cloruro de sodio iodado, 0,75 partes  
de FeSO<sub>4</sub>, 0,40 partes de CuSO<sub>4</sub> y 0,60 partes de sulfato  
de manganeso, de modo que se obtuvo una preparación ali-  
20 menticia de acuerdo con la invención, que contenía todos  
los constituyentes de baja concentración que deben ser  
agregados a una harina para producir aproximadamente  
1000 kgr de un buen alimento para aves.

#### IX.-

20 kgr de la preparación descrita en el Ejemplo  
25 VIII fueron mezclados con 100 kgr de harina de arenque  
y 30 kgr de polvo de suero, de modo que se obtuvo un  
alimento concentrado que contenía proteínas, minerales y  
la nueva sustancia colorante en una relación tal que,  
agregando una cantidad de 6 a 8 veces una clase corrien-  
30 te de harina con un alto contenido de almidón, se obtu-



vo un buen alimento; listo para ser usado.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 16 de Octubre de 1961, bajo el Número 270.292, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Método de producción de una preparación alimenticia que consiste en uno o más ingredientes alimenticios mezclados con un nuevo compuesto polieno que, agregado al alimento para pollos, mejora el color de las yemas de los huevos, caracterizado porque ácido retiniliden ciano-acético o una sal o un éster del mismo es mezclado con uno o más ingredientes alimenticios.

20 2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se usa un éster de ácido retiniliden ciano-acético y un alcohol alifático con 1 a 18 átomos de carbono.

25 3.- Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se usa el éster metílico de ácido retiniliden ciano-acético.

**280687**

30 4.- Método de producción de un nuevo compuesto polieno, caracterizado porque es producido ácido retiniliden ciano-acético, una sal o un éster del mismo, por mé

