



RAN 6002/103

376275

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>E-09</u>
SUBCLASE <u>B</u>

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA COMPONER UNA PREPARACION COLO-
 RANTE", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE
 & CIE. S.A., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ha habido en el pasado numerosos intentos de crear sistemas prácticos para poder utilizar ampliamente el poder colorante de los carotenoides en las preparaciones de alimentos, medicinas y cosméticos. La deseabilidad de usar los carotenoides como agentes colorantes radica en parte en su intenso color y en parte en el hecho de que son fisiológicamente inócuos. Por ser insolubles en agua y tener solubilidad muy limitada en las grasas, los usos anteriores de estas substancias se han restringido principal-

5. mente a la coloración de grasas tales como, por ejemplo,

10.

FOOD QUALITY



376275

- manteca y margarina. Los carotenoides son muy adaptables a este uso, por cuanto son de color muy intenso en gran dilución y tales productos solo requieren una profundización relativamente pequeña del color. En contraste con ello,
5. ha sido hasta ahora imposible utilizar los carotenoides en la coloración de productos en que sea necesaria gran acción colorante en capas delgadas, por ejemplo los lápices labiales. Esto se debe a que la fracción de carotenoide que entra en disolución es demasiado pequeña para asegurar
10. acción colorante suficiente en capa delgada y la fracción carotenoide cristalizada no disuelta tiene un color que suele discrepar mucho del de la fracción no disuelta. Por ejemplo, una solución saturada de cantaxantina en aceite de parafina tiene coloración anaranjada en capa espesa,
15. mientras que una suspensión de cristales de cantaxantina aparece de color morado pardo oscuro. No se obtiene ninguna preparación colorante aprovechable aún diluyendo tal suspensión.
- Ahora se ha descubierto, de acuerdo con este
20. invento, que puede prepararse una preparación colorante de carotenoide apta para colorear productos tales como los descritos antes. Específicamente, y de acuerdo con este invento, se componen preparaciones de carotenoides que son aptas para colorear productos tales como artículos farmacéu-
25. ticos, artículos alimenticios y en particular cosméticos,



376275

como, por ejemplo, lápices labiales.

- De acuerdo con el invento, se dispersa una sustancia carotenoide en un coloide orgánico hidrofílico formador de película, el cual se distribuye a su vez sobre las
5. partículas de un material de soporte pulverulento, que es esencialmente insoluble en agua y que tiene superficie lipófila.

- La preparación colorante de carotenoide según este invento representa una preparación colorante que
10. comprende un material de soporte pulverulento insoluble en agua, provisto de superficie lipófila, y una capa carotenóica, constituida por un carotenoide que está disperso finamente en un coloide orgánico hidrófilo, formador de película, la cual capa carotenóica está distribuida sobre las
15. partículas del citado material de soporte pulverulento.

- Las preparaciones colorantes preparadas de acuerdo con este invento tienen muy gran poder colorante y capacidad cubridora especialmente buena. El uso de tal preparación está particularmente indicado cuando se desea una capacidad
20. reflectora relativamente alta del colorante empleado para una poderosa acción colorante. En consecuencia, las preparaciones de este invento pueden emplearse siempre que sea necesario o deseado utilizar un carotenoide como colorante pigmentario. Como ejemplos cabe citar: las materias alimenticias, como, por ejemplo, productos de tomate en forma de
- 25.

376275



- zumo, puré, sopa, polvo, etc.; mezclas sazonantes; productos farináceos; mezclas para budines y similares; productos farmacéuticos tales como pastillas, grageas, cápsulas, granulados, suspensiones, jarabes, etc.; preparados cosméticos como
5. lápices labiales, polvos de todos los tipos, cremas, etc. Estas preparaciones pueden utilizarse también para colorear materiales plásticos, materiales de envase y envoltura y otros productos industriales. Un campo particularmente importante de uso para las preparaciones colorantes de este
10. invento es el de los productos en que en el pasado se han empleado pequeñas cantidades de colorante que no son fisiológicamente innócuas. Utilizando la preparación colorante de este invento, puede reducirse considerablemente la concentración de tales colorantes o, en algunos casos, eliminarse por completo. Esto es particularmente cierto en el caso
15. de los lápices labiales. La substitución de los colorantes empleados convencionalmente en los lápices labiales por las preparaciones colorantes de este invento ha demostrado eliminar en la mayoría de los casos un viraje del color hacia el
20. azul, sobre la piel, que de ordinario se asocia con tales colorantes.

La forma final, así como el método específico de fabricación de la preparación colorante de acuerdo con este invento, se determinan por la utilidad específica que se

25. anticipa para ella. Así, por ejemplo, la pulpa líquida

376275



- o pastosa obtenida después de aplicar al material de soporte la dispersión fina de la substancia carotenoide en el coloide hidrófilo orgánico puede usarse directamente sin convertirla en un producto seco. Si se desea utilizar la
5. preparación en forma de producto seco, se evapora hasta sequedad el disolvente contenido en ella y se desmenuza hasta un polvo fino el material resultante, para eliminar los aglomerados que pueden formarse durante el período de evaporación. Cuando las substancias colorantes preparadas de
10. acuerdo con este invento han de dispersarse en un soporte graso o una preparación grasa, dicha dispersión pulposa puede introducirse directamente en el soporte graso. Si se desea, el disolvente puede eliminarse parcialmente antes de la incorporación, por ejemplo pasando la masa pastosa por un
15. evaporador de capa delgada, de ordinario en vacío. Los productos resultantes pueden usarse para colorear masas grasas, como, por ejemplo, lápices labiales. Materiales aptos como soporte graso para tales preparaciones son todas las grasas y todos los aceites que aparecen sólidos o líquidos a la temperatura ambiente, como, por ejemplo, el aceite de ricino,
20. la lanolina, los derivados de lanolina, las ceras, etc.

De acuerdo con este invento, se dispersa finamente en una solución de coloide orgánico hidrófilo formador de película una substancia carotenoide o una mezcla de más de

25. una substancia carotenoide. Tales dispersiones son bien conocidas en la práctica y pueden prepararse dispersando la



376275

substancia carotenoide en una solución coloidal acuosa, de ordinario con ayuda de un emulgente. Un procedimiento común comprende dispersar finamente un carotenoide en una solución de gelatina con ayuda de una sal de un éster de ácido graso

5. superior del ácido ascórbico, como, por ejemplo, la sal sódica del palmitato de ascorbilo. Otros coloides apropiados incluyen, por ejemplo, la dextrina, la goma arábiga, los ésteres sacarinos de ácidos grasos, la metilcelulosa, la polivinilpirrolidona y el alcohol polivinílico. Otros
10. ejemplos de emulgentes apropiados son los emulgentes no iónicos a base de poliglicol y los jabones como, por ejemplo, el oleato sódico, el estearato sódico, etc.

Para la preparación de las dispersiones del material coloide, es esencial que dicho carotenoide se halle en estado de división muy fina, preferentemente con un tamaño de partícula que no exceda de 1 micra. Se prefiere especialmente, no obstante, que el tamaño de las partículas de la substancia carotenoide sea fundamentalmente menor de 1 micra; por ejemplo, en la gama de tamaño inferior a 0,1 micra.

- 15.
20. La dispersión del material carotenoide se aplica a la superficie de las partículas de un material de soporte pulverulento que tenga superficie lipófila y que sea fundamentalmente insoluble en agua. El tamaño de las partículas del material de soporte pulverulento es de una gama desde
25. 1 micra aproximadamente hasta unas 50 micras, y preferente-



376275

- mente de una gama entre 5 micras aproximadamente y 20 micras aproximadamente. Los materiales de soporte pulverulentos que se prefieren son los polvos de almidón que se han tratado para lipofilizarlos en la superficie, como, por ejemplo, los
5. almidones lipofilizados de arroz, trigo y maíz. De estos, se prefiere en particular el almidón de maíz lipofilizado. Tal almidón está disponible en el comercio con la marca DRYFLO. Además de los almidones lipofilizados, puede utilizarse también como material de soporte la celulosa microcristalina.
 10. La superficie lipofilizada del material de soporte pulverulento puede formarse in situ por adición de una sustancia anion-activa o catión-activa o de un material lipófilo polimérico formador de película. Ejemplos de sustancias anión-activas son, entre otras, los ácidos grasos alifáticos superiores o sus derivados, como el ácido esteárico, el ácido palmítico o el ácido palmitoil-ascórbico. Estas sustancias se prefieren especialmente en la preparación de composiciones colorantes destinadas a usarse en las materias alimenticias. Ejemplos de sustancias catión-activas son, entre otros, las
 20. sales amónicas cuaternarias que contienen a lo menos un grupo lipófilo con un número de átomos de carbono superior a 12. Ejemplos de tales compuestos son, entre otros, el cloruro de dimetil-estearil-bencilamonio, el bromuro de cetil-trimetilamonio, el bromuro de cetil-etil-dimetilamonio
 25. y el bromuro de dodecil-dimetil-(2-fenoxi-etil)-amonio.

376275



- Ejemplos de los materiales lipófilos poliméricos formadores de película que se han mencionado antes son, entre otros, los compuestos obtenidos por la polimerización de siloxanos. Tales compuestos incluyen, por ejemplo, los conocidos compuestos siloxánicos que son convertibles en polisiloxanos, como los alquil-siloxanos, en particular el metil-siloxano, y los aril-siloxanos, como el fenil-siloxano. En la forma como aquí se usa, la expresión "material colorante carotenoide" puede incluir un miembro o una mezcla de cualquier número de miembros de este grupo reconocido de sustancias.
5. La selección de los miembros individuales del grupo no está limitada y se gobierna plenamente por la finalidad de uso y la tonalidad que se desee. Por ejemplo, el beta-caroteno y el éster etílico de ácido beta-apo-8'-caroténico (C_{30}) son
10. aptos para matices amarillos y anaranjados, mientras que la cantaxantina, el beta-apo-8'-carotenal (C_{30}), la equinonona, el licopeno, la citanaxantina, el aldehído torularrodínico, el éster etílico de torularrodina y la espiriloxantina son aptos para matices rojos, y la 2,2'-dicetoespiriloxantina,
15. el decapreno-beta-caroteno y el dodecapreno-beta-caroteno son aptos como colorantes de rojo-burdeos. Estas sustancias contienen de ordinario cantidades estabilizadoras de los materiales antioxidantes comunes que están reconocidos para usar con ellas.
- 20.
25. Es también deseable incluir optativamente aditivos

376275



o materiales coadyuvantes en la preparación colorante hecha de acuerdo con este invento. Estos materiales coadyuvantes incluyen los siguientes: diluentes pulverulentos, como, por ejemplo, celulosa microcristalina, dióxido de titanio, silicatos, etc.; preservadores, tales como el ácido ascórbico; agentes estabilizadores, como, por ejemplo, sulfitos y ascorbatos; y otros aditamentos tales como, por ejemplo, perfumes y otras sustancias aromáticas.

5. Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar el invento.

EJEMPLO 1

Se disolvieron en 375,0 partes en peso de cloroformo, con calentamiento, 16,6 partes en peso de cantaxantina, 16,5 partes en peso de palmitato de ascorbilo y 1,1 partes en peso de un alfa-tocoferol. La solución resultante se emulsionó en una solución constituida por 114,0 partes en peso de gelatina, 320 partes en peso de agua y 1,65 partes en peso de hidróxido sódico. Se vertió la emulsión sobre una hoja metálica y se la secó en vacío a unos 40°C. La preparación seca así obtenida, soluble en agua, contenía alrededor de 10% en peso de cantaxantina.

15. Se disolvió 1 gramo de la preparación seca anterior en 9,0 cc de agua, con calentamiento, y la solución

376275



resultante se mezcló bien con 9,0 g de almidón de maíz lipofilizado, hasta que el almidón estuvo completamente humedecido. Se secó al aire la pulpa cremosa resultante y se la molió hasta un polvo fino.

5. La preparación colorante así obtenida se molió en una máquina de rodillos con una cantidad igual de aceite de ricino, para formar una pasta de color que luego se añadió a una formulación de base para lápices labiales y se convirtió en lápices labiales.

10. EJEMPLO 2

Se humectaron perfectamente 9,5 g de almidón de arroz con una solución acuosa de 0,5 g de cloruro de dimetil-estearil-bencilamonio. El almidón tratado se secó luego al aire.

15. Se preparó una solución disolviendo en 9,0 cc de agua, con calentamiento a 45°C, 1,0 g del polvo de cantaxantina al 10%, soluble en agua, preparado en el Ejemplo 1 y se la mezcló con el almidón lipofilizado hasta que este último estuvo completamente humedecido. La masa pastosa
20. así obtenida se secó y se molió hasta un polvo moderadamente pálido. Una mezcla de este polvo con una cantidad igual de aceite de ricino da una pasta que tiene el mismo poder colorante que la pasta producida en el Ejemplo 1.

376275



El producto en polvo fino anterior se añadió a una formulación convencional de polvos para el rostro, lo que dio un polvo facial con tonalidad de carne.

5. Se preparó un polvo de la manera anterior utilizando 50,0 mg de cloruro de dimetil-estearil-amonio en lugar de los 0,5 g utilizado antes, pero menos fácil de moler.

EJEMPLO 3

10. Se humectaron uniformemente 8,5 gramos de almidón de arroz con una solución de 0,5 g de ácido esteárico en 10,0 cc de éter dietílico y se evaporó el disolvente.

15. El almidón lipofilizado que así se obtuvo se humedeció uniformemente con una solución acuosa preparada disolviendo en 9,0 cc de agua, con calentamiento a 45°C, 1,0 g de la cantaxantina al 10%, soluble en agua, producida en el Ejemplo 1.

La masa pastosa resultante se extendió sobre una hoja metálica, se secó y se molió hasta un polvo fino.

20. Se preparó una formulación básica de polvo para budines mezclando 10,0 g de la preparación colorante obtenida antes con 650,0 g de almidón de maíz, 100,0 g de huevo en polvo desecado y 240,0 g de azúcar.

Se preparó un polvo como el anterior utilizando 50,0 mg de ácido esteárico en lugar de 0,5 g para preparar el almidón lipófilo. El polvo así obtenido resultó menos



376275

facil de moler que el polvo producido utilizando 0,5 g de ácido esteárico.

EJEMPLO 4

5. Se disolvieron en 375,0 g de cloroformo, con calentamiento, 9,9 g de trans-beta-caroteno, 6,6 g de cis-beta-caroteno, 16,5 g de palmitato de ascorbilo y 1,1 g de alfa-tocoferol. La solución así obtenida se agitó perfectamente con una solución de 110,0 g de gelatina y 1,65 g de hidróxido sódico en 250,0 g de agua, se evaporó el cloroformo con agitación y bajo presión reducida y se secó el residuo en vacío. La masa resultante se molió hasta un polvo fino, y 1,0 g de éste se disolvió en 9,0 g de agua con calentamiento a 50°C.

10. Se humedecieron uniformemente 8,5 g de almidón de arroz con una solución de 0,20 g de ácido palmítico, 0,05 g de ácido palmitoil-ascórbico y 0,25 g de extracto de vainilla en 10,0 cc de éter dietílico y 5,0 cc de etanol, y se evaporó el disolvente.

15. Se obtuvo una formulación básica para polvo de budines combinando el polvo anterior y la solución de caroteno a fin de formar una masa pastosa, la cual se secó en una corriente de aire frío. La masa seca resultante se molió hasta un polvo fino.



376275

EJEMPLO 5

- Se disolvieron en 200 partes en peso de cloroformo, con calentamiento, 11,0 partes en peso de éster etílico de ácido beta-apo-8'-caroténico (C₃₀), 6,0 partes en peso de palmitato de ascorbilo y 0,7 partes en peso de DL-alfa-tocoferol y la solución resultante se emulsionó perfectamente en una solución de 55 partes en peso de gelatina, 20 partes en peso de sacarosa y 1,1 partes en peso de hidróxido sódico en 200 partes en peso de agua. Se vertió
5. esta emulsión sobre una hoja metálica y se la secó bajo presión reducida y a unos 40°C. La preparación seca soluble en agua así obtenida contenía alrededor de 10% de éster etílico de ácido beta-apo-8'-caroténico (C₃₀).
10. 10 partes en peso de la preparación seca anterior se disolvieron en 90 partes en peso de agua, con calentamiento, y la solución resultante se mezcló bien con 90 partes en peso de almidón de maíz lipofilizado hasta que el almidón estuvo completamente humedecido. La pulpa cremosa resultante se secó al aire y se molió hasta un polvo amarillo fino, que puede añadirse, por ejemplo, a los polvos
15. faciales.
- 20.

376275 = 14 =

376275



EJEMPLO 6

5. Se preparó de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 5 una preparación seca soluble en agua, utilizando beta-apo-8'-carotenal (C_{30}) en lugar del éster etílico de ácido beta-apo-8'-caroténico (C_{30}).

10. Se disolvieron en 110 partes en peso de agua, con calentamiento, 10 partes en peso de dicha preparación y la solución resultante se mezcló bien ^{con} 140 partes en peso de polvo de celulosa. Luego se secó la mezcla en una corriente de aire. El polvo resultante, de color pardo-rojizo, tiene, en dilución apropiada, un matiz semejante al de la piel morena.

EJEMPLO 7

15. Se preparó un agente colorante de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 5, utilizando licopina en lugar de éster etílico de ácido beta-apo-8'-caroténico (C_{30}). La preparación colorante así obtenida es apta para la preparación de bases para lápices labiales. Una suspensión de la preparación colorante en agua presenta color de tomate.

376275



EJEMPLO 8

Se disolvieron en 45 partes en peso de cloroformo, con calentamiento, 1,2 partes en peso de equinenona, 1,6 partes en peso de palmitato de ascorbilo y 0,1 partes en peso de DL-alfa-tocoferol y la solución así obtenida se emulsionó en una solución constituida por 80 partes en peso de gelatina, 15 partes en peso de sacarosa y 0,5 partes en peso de hidróxido sódico en 250 partes en peso de agua. Se vertió la emulsión sobre una hoja metálica y se la secó bajo presión reducida y a unos 45°C.

1 parte en peso de la preparación seca anterior, que contenía 1% de equinenona, se disolvió en 9 partes en peso de agua, con calentamiento, se mezcló la solución resultante con 9 partes en peso de almidón de maíz lipofilizado, y se secó la pulpa resultante. El polvo rojizo obtenido presenta color pastel y es apto como ingrediente de los polvos faciales.

EJEMPLO 9

Se preparó un agente colorante de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 8, utilizando éster etílico de torularrodina en lugar de equinenona. La preparación resultante, de color rosado, tiene matiz pastel y puede agregarse a los polvos faciales.

16 =

376275



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1888/69 del 7 de Febrero de 1969:

- 5: 1. Un procedimiento para componer una preparación colorante, caracterizado por aplicarse a la superficie de un material de soporte pulverulento, insoluble en agua y que tiene superficie lipófila, una solución de un material carotenoide que comprende un carotenoide que está finamente disperso en un
- 10: material orgánico coloidal, hidrófilo y formador de película.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por secarse la preparación colorante hasta una masa sólida y, si se desea, molerla hasta un polvo fino.
3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones
- 15: 1 o 2, caracterizado en que el carotenoide es la cantaxantina.
4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que el carotenoide es el beta-caroteno.
5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado en que el carotenoide es el éster etílico
- 20: de ácido beta-apo-8'-carotenoico (C₃₀):

