



## DESCRIPCION

Composiciones que contienen  $\beta$ -caroteno.

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen  $\beta$ -caroteno para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración de bebidas alimenticias, piensos para animales, composiciones cosméticas o farmacéuticas, que contienen carotenos.

10 Composiciones para enriquecer, reforzar o colorear alimentos, bebidas, piensos, composiciones cosméticas o farmacéuticas que contienen  $\beta$ -caroteno son ya conocidas en la técnica. El  $\beta$ -caroteno es un compuesto colorante preferido debido a su intenso color y para las aplicaciones más arriba mencionadas, de un muy agradable color naranja. Dado que el  $\beta$ -caroteno es soluble en grasas y las composiciones finales son normalmente composiciones acuosas tales como bebidas, han sido añadidos compuestos adicionales a las composiciones para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración para evitar la separación de las fases que contienen  $\beta$ -caroteno del producto, la cual separación convertiría el correspondiente producto en inaceptable.

15 Por lo tanto, el  $\beta$ -caroteno está a menudo combinado con compuestos auxiliares como por ejemplo almidones o gelatina de pescado, con el fin de prevenir la separación de fases en un  $\beta$ -caroteno que contiene una composición acuosa. Aquellos compuestos auxiliares, sin embargo, tienen un efecto sobre las propiedades del color y de las propiedades nutritivas de los productos finales. Por ejemplo las composiciones de  $\beta$ -caroteno sobre la base de almidones, como por ejemplo el producto comercial Lucarotin® 10 CWD/O de la firma BASF tiene un tono de color mayor de 61, mientras que un color rojo-naranja atractivo correspondería a un tono de color como máximo de 60, mientras que es posible obtener dicho tono de color con composiciones sobre la base de otros agentes auxiliares como por ejemplo la gelatina de pescado (dichos productos están también comercializados actualmente) sería ventajoso, si las composiciones que proporcionan un tono de color de un máximo de 60 podrían también ser preparadas sobre la base de una mezcla de caroteno-almidón, evitando la gelatina de pescado.

20 La patente EP-A 0 239 086 describe un procedimiento para la preparación de una formulación carotenoide dispersable en agua, disolviendo el carotenoide en un aceite de soporte a elevada temperatura hasta que se logra la saturación, emulsionando rápidamente la solución con un coloide acuoso protector y a continuación eliminando el agua, en donde el coloide protector empleado es una mezcla de un éster de un ácido graso de cadena larga con ácido ascórbico y un producto de almidón que es soluble en agua fría.

25 De acuerdo con la Research Disclosure ("Divulgación de investigación") anónima n° 452072, pueden producirse formas altamente concentradas de un producto carotenoide empleando almidón comestible modificado, por ejemplo, el almidón succinato de octenilo, como un hidrocoloide protector.

30 La patente J P 6172170 A describe una preparación en polvo que contiene caroteno el cual se obtiene añadiendo aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 2000 pts de un aceite y grasa, como por ejemplo un aceite esencial, un aceite animal o un aceite vegetal, a 1 pt del caroteno de aceite de palma, disolviendo los componentes agitando y calentando y emulsionando la solución obtenida mediante un método convencional empleando una sustancia coloide protectora o emulsionante, como por ejemplo la goma arábica o el almidón modificado.

35 La patente WO 03/022071 describe el empleo de un  $\alpha$ -zeacaroteno y/o un  $\beta$ -zeacaroteno como un agente colorante para productos alimenticios o composiciones farmacéuticas, composiciones colorantes que contienen  $\alpha$ -zeacaroteno y/o  $\beta$ -zeacaroteno como el agente colorante, y productos alimenticios o composiciones farmacéuticas coloreadas mediante el  $\alpha$ -zeacaroteno y/o el  $\beta$ -zeacaroteno.

40 La patente WO 91/06292 describe un procedimiento de preparación de un sólido hidrófobo o aerofílico dispersable en agua, caracterizado porque el sólido está molido en un medio acuoso en presencia de un hidrocoloide para obtener una suspensión que contiene partículas suspendidas de un tamaño medio de partícula no superior a los 10  $\mu\text{m}$  y la suspensión así formada se divide finamente y se seca para formar un polvo.

45 La patente WO 99/07238 describe dispersiones aceite-en-agua de  $\beta$ -caroteno y otros carotenoides que son estables contra la oxidación, los cuales se preparan poniendo en contacto una píldora dispersable en agua, la cual comprende por lo menos aproximadamente un 5% de caroteno coloidal, con una fase acuosa.

50 En productos colorantes, como por ejemplo bebidas, es a menudo deseable preservar la transparencia óptica de la bebida. Los colorantes solubles en agua, como por ejemplo los carotenos, por ejemplo el  $\beta$ -caroteno, para la suplementación se encuentran en muchas formas, pero cuando se añaden a las bebidas, tienen tendencia a aumentar la turbidez visible. El anillado, es decir la formación de una capa separada de  $\beta$ -caroteno soluble en agua, sobre la parte superior del líquido, es también un problema de muchas formulaciones conocidas de  $\beta$ -caroteno. Se piensa que la adición de sustancias solubles en grasas a las bebidas sin aumentar la visible turbidez o el anillado, se resuelve encapsulando las sustancias en liposomas. Sin embargo es un procedimiento costoso, y la concentración de sustancia en el liposoma tiende a ser baja.

Una composición en polvo satisfactoria de un colorante soluble en grasas, como por ejemplo un  $\beta$ -caroteno, el cual puede añadirse a las bebidas en una cantidad restauradora o nutritiva suplementaria, no debe por lo tanto afectar la transparencia óptica de la bebida ni alterar las propiedades sensoriales de la bebida a la cual se añade. La composición en polvo no debe causar el anillado.

Por lo tanto, existe todavía una necesidad para las composiciones, para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración de alimentos, bebidas, piensos, composiciones cosméticas o farmacéuticas de que no muestren los problemas mencionados anteriormente, es decir, que no muestren fenómenos de separación, que sean a base de  $\beta$ -caroteno-almidón y que proporcionen color al producto resultante con un matiz de color inferior a 60.

La presente invención se refiere a la materia objeto de las reivindicaciones 1-14.

En consecuencia, la presente invención proporciona una composición que comprende:

- (i) un almidón modificado mejorado,
- (ii)  $\beta$ -caroteno, y
- (iii) opcionalmente, por lo menos un adyuvante y/o un excipiente,

caracterizada porque una mezcla de la composición con agua tiene un matiz de color en el margen de 48 a 60 y que el almidón modificado mejorado puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

- a) preparación de una solución por suspensión acuosa de un almidón modificado, estando la temperatura del agua en el margen desde 1 hasta  $< 100$  °C;
- b) separación de las partes del almidón modificado a la presión atmosférica en el agua a una temperatura en el margen desde 1 hasta  $< 100$  °C,

en donde las partes que hay que separar son aquellas partes que no son solubles a la presión atmosférica en agua a una temperatura en el margen desde 1 hasta  $< 100$  °C, ó las partes que hay que separar son aquellas partes que tienen un peso molecular nominal comprendido en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa.

Se ha descubierto sorprendentemente que la composición de la presente invención que comprende un almidón modificado mejorado y  $\beta$ -caroteno y opcionalmente además adyuvantes y/o excipientes puede ser mezclada con agua, con lo cual la mezcla resultante tiene un matiz de color en el margen entre 48 y 60. Este color rojo a naranja es ventajoso para los alimentos, las bebidas, los piensos, las composiciones cosméticas o farmacéuticas, pudiendo emplearse la composición para los mismos. Además, se ha demostrado que el matiz de color del producto obtenido es estable con el tiempo. Además no se produce ninguna separación del caroteno de la mezcla resultante. El color ventajoso se logra sin la presencia de compuestos auxiliares como por ejemplo el gel de pescado o los compuestos colorantes junto al  $\beta$ -caroteno.

El almidón modificado de la composición de la presente invención es de preferencia el almidón OSA.

De preferencia, una mezcla de la composición con agua de manera que la mezcla contenga desde 1 hasta 20 ppm de  $\beta$ -caroteno, en particular desde 3 hasta 10 ppm de  $\beta$ -caroteno, por ejemplo, aproximadamente 6 ppm de  $\beta$ -caroteno, tiene un matiz de color en el margen desde 48 hasta 60.

De preferencia, la composición de la presente invención contiene el compuesto (ii) en una cantidad desde un 1 hasta un 20 % en peso, de preferencia desde un 3 hasta un 15% en peso, en particular, desde un 5% hasta un 12% en peso, por ejemplo, aproximadamente un 10% en peso en relación a la suma de los componentes (i) e (ii) contenidos en la composición.

De preferencia, la mezcla de la composición de la presente invención con agua tiene una turbidez en el margen desde 50 hasta 150, en particular desde 100 hasta 125. La cantidad de la composición y del agua es de preferencia como se ha definido precedentemente más arriba.

También de preferencia, una mezcla de la composición de la presente invención con agua (contenido de la composición y del agua es de preferencia como se ha definido más arriba) tiene una saturación del color en el margen desde 30 hasta 60, en particular desde 40 a 60.

Es particularmente ventajoso de las composiciones de la presente invención, que las composiciones acuosas con estas composiciones de la presente invención, no cambian significativamente su color durante el almacenamiento a temperatura ambiente.

De preferencia, cuando se almacena durante tres meses una mezcla de la composición de la presente invención con agua, se produce en consecuencia una diferencia de color  $\leq 40$ , es decir de 0 a 40, en particular  $\leq 20$ , por ejemplo



conocidos. Los términos "almidones modificados" y "almidones OSA" abarcan también los almidones modificados/almidones OSA que han sido primero parcialmente hidrolizados enzimáticamente y a continuación adicionalmente hidrolizados químicamente. Alternativamente puede también ser posible en primer lugar hidrolizar el almidón (bien enzimáticamente o bien químicamente o ambos) y a continuación tratar este almidón parcialmente hidrolizado con anhídridos de ácidos dicarboxílicos cíclicos, como por ejemplo los anhídrido succínicos, substituidos con una cadena de hidrocarburo, de preferencia tratarlo con anhídrido octenil succínico.

La hidrólisis enzimática se efectúa convencionalmente a temperaturas desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente < 100 °C, de preferencia a una temperatura desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 70°C, con mayor preferencia a una temperatura desde 20 hasta aproximadamente 55°C.

Las glicosilasas/hidrolasas pueden ser de frutas, de origen animal, bacterias u hongos. La glicosilasa/hidrolasa puede tener endo-actividad y/o exo-actividad. Por lo tanto, pueden emplearse las preparaciones enzimáticas de las endo- y exo-glicosilasas/hidrolasas o cualquiera de sus mezclas. Habitualmente, las glicosilasas/hidrolasas muestran también actividades laterales desconocidas, pero éstas no son críticas para la fabricación del producto deseado.

Ejemplos de glicosilasas son las preparaciones enzimáticas comercialmente adquiribles de los suministradores Novozymes, Genencor, AB-Enzymes, DSM Food Specialities, Amano, etc.

De preferencia, las hidrolasas son  $\alpha$ -amilasas, glucoamilasas,  $\beta$ -amilasas o enzimas no ramificadas, como por ejemplo las isoamilasas y las pululanasas.

La glicosilasa/hidrolasa puede ser añadida a los "almidones modificados" durante la hidrólisis para proporcionar una concentración desde aproximadamente un 0,01 hasta aproximadamente un 10% en peso, de preferencia desde aproximadamente un 0,1 hasta aproximadamente un 1% en peso, basado sobre el peso seco del almidón / almidón OSA modificado, de preferencia, la enzima se añade en seguida. La hidrólisis enzimática puede efectuarse también por etapas. Por ejemplo la glicosilasa/hidrolasa o una mezcla de glicosilasas/hidrolasas se añade al lote de incubación en una cantidad de por ejemplo un 1% después de lo cual, por ejemplo después de 5 a 10 minutos (a una temperatura de 35 °C) se añade más glicosilasa/hidrolasa o una mezcla de glicosilasas que pueden ser la misma o diferente de la primera glicosilasa/hidrolasa o una mezcla de glicosilasas/hidrolasas añadidas, por ejemplo en una cantidad de un 2% después de lo cual el lote de incubación se hidroliza a 35 °C durante 10 minutos. Empleando este procedimiento, pueden emplearse los almidones modificados/almidones OSA de partida, con un grado de hidrólisis de aproximadamente cero.

La duración de la hidrólisis puede variar entre aproximadamente unos pocos segundos y aproximadamente 300 minutos. La duración exacta del tratamiento enzimático puede determinarse de una manera empírica con respecto a las propiedades deseadas del almidón/almidón OSA modificado, como por ejemplo, la estabilidad emulsionante, la capacidad emulsionante, el tamaño de las gotitas de la emulsión, dependiendo fuertemente de parámetros como las actividades enzimáticas, o composición del substrato. Alternativamente, se puede determinar mediante la medición de la osmolalidad (W. Dzwokak and S. Ziajka, Journal of food science ("Revista de la ciencia de los alimentos"), 1999, 64 (3) 393-395).

La inactivación de la glicosilasa/hidrolasa la cual se efectúa de preferencia después de la hidrólisis, se logra adecuadamente por medio de una desnaturalización térmica, por ejemplo calentando el lote de incubación desde aproximadamente 80 hasta 85 °C durante 5 a 30 minutos, especialmente durante 5 a 10 minutos.

De acuerdo con la presente invención, los "almidones modificados mejorados" se obtienen a partir de los "almidones modificados" siguiendo un procedimiento el cual comprende los pasos a), b) y opcionalmente c), como se describe más adelante.

El "almidón modificado mejorado" se fabrica por medio de un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

- a) preparación de una solución o suspensión acuosas de un almidón modificado, de preferencia un almidón OSA, que tiene de preferencia un contenido de masa seca en el margen desde un 0,5 hasta un 80% en peso, basado sobre el peso total de la solución o suspensión acuosas, en donde la temperatura del agua está en el margen desde 1 hasta < 100 °C;
- b) separación de las partes del almidón modificado a la presión atmosférica en agua a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100°C.

En el caso de la separación por sedimentación (centrifugación) o microfiltración las partes que deben ser separadas son especialmente aquellas partes que no son solubles a la presión atmosférica en agua a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100°C.

En el caso de la separación por ultrafiltración, las partes se separan de preferencia teniendo un peso molecular nominal de corte, que varía de preferencia en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa, con mayor preferencia en el margen desde 1 kDa hasta 200 kDa, con mayor preferencia en el margen desde 10 kDa hasta 100 kDa.

- 5 c) opcionalmente, convirtiendo el almidón modificado mejorado así obtenido, en una forma sólida.

Detalles de este procedimiento se describen a continuación.

10 Paso a)

- 10 En el paso a), se prepara de preferencia una solución o suspensión acuosas de un almidón modificado (con la definición y las preferencias como se han descrito más arriba en el paragrafo componente (i) teniendo un contenido de masa seca en el margen desde un 0,1 hasta un 80% en peso, de preferencia en el margen desde un 0,5 hasta un 80 % en peso, cuando el paso b) se efectúa por sedimentación/centrifugación y/o microfiltración. Cuando el paso b) se efectúa por ultrafiltración, se prepara de preferencia una solución o suspensión acuosas de un almidón modificado (con la definición y las preferencias como se ha descrito más arriba, en el paragrafo componente i)) teniendo un contenido de masa seco en el margen desde un 0,1 hasta un 60% en peso.

- 20 También es posible emplear mezclas de almidones modificados, especialmente mezclas de almidones OSA. Los ratios de peso en una mezcla de dos diferentes almidones OSA pueden variar en un margen desde 1: 99 hasta 99: 1. De preferencia, se emplea una mezcla de HiCap 100 y Capsul HS. Con más preferencia se emplea una mezcla de 50 a 80% en peso de HiCap 100 y 20 a 50% en peso de Capsul HS. Con mayor preferencia, se emplea una mezcla de 50% en peso de HiCap 100 y 50% en peso de Capsul HS.

- 25 En otra versión preferida de la invención, el agua tiene una temperatura en un margen desde 30 a 75 °C.

Paso b

El paso b) se efectúa a una temperatura en un margen desde 1 hasta < 100°C (por ejemplo desde 1 hasta 98 °C), de preferencia a una temperatura en un margen desde 30 hasta 75 °C.

- 30 El paso b) puede efectuarse por sedimentación (de preferencia por centrifugación) o por filtración, de preferencia por microfiltración de flujo cruzado, o por ambos. Si se efectúan los dos, habitualmente la sedimentación se efectúa en primer lugar seguida por la filtración.

- 35 Alternativamente, se efectúa una ultrafiltración en lugar de una microfiltración. También en este caso, la sedimentación se efectúa habitualmente en primer lugar seguida de la ultrafiltración.

- 40 En la ultrafiltración se separan fracciones de bajo peso molecular. La parte del residuo de la ultrafiltración para procesarlo posteriormente, es el retenido, es decir la parte que permanece sobre el filtro. La ultrafiltración es un método que separa, de acuerdo con el tamaño de partícula y el peso molecular.

La sedimentación es un método que separa de acuerdo con la densidad.

La (micro-)filtración es un método que separa de acuerdo con el tamaño de partícula.

- 45 Mediante la ultrafiltración se separan las fracciones de bajo peso molecular. La parte residual de la ultrafiltración para procesar posteriormente es el retenido, es decir, la parte que permanece en el filtro. La ultrafiltración es un método que separa de acuerdo con el tamaño de partícula y el peso molecular. En el caso de una separación por ultrafiltración las partes se separan especialmente a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100 °C (por ejemplo desde 1 hasta 98 °C). Estas partes no se separan de acuerdo con su solubilidad sino que se separan de acuerdo con su peso molecular nominal de corte, el cual varía de preferencia en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa, con mayor preferencia en el margen desde 1 kDa hasta 200 kDa, con mayor preferencia en el margen desde 10 kDa hasta 100 kDa. La presión de la transmembrana (TMP) durante la ultrafiltración está de preferencia en el margen desde 0,5 hasta 3 bars, con mayor preferencia en el margen desde 0,8 hasta 2 bars, con mayor preferencia en el margen desde 0,8 hasta 1 bar. Las partículas pequeñas se separan; las partes remanentes sobre la membrana se emplean posteriormente.

En una versión preferida, el paso b) puede efectuarse por filtración, de preferencia por microfiltración, en particular por microfiltración de flujo cruzado.

- 60 Si se efectúan ambas (sedimentación/centrifugación y filtración), habitualmente la sedimentación/centrifugación se efectúa en primer lugar seguida por la filtración, es decir en una versión preferida de la presente invención se efectúa en primer lugar la centrifugación seguida de, o bien una ultrafiltración o bien una microfiltración.

En una versión alternativa preferida, el paso b) puede efectuarse solamente por filtración (de preferencia, por microfiltración, especialmente mediante microfiltración por flujo cruzado).

5 La centrifugación puede efectuarse desde 1000 hasta 20000 g, en función del contenido de masa seca del almidón modificado en la solución o suspensión acuosas. Si el contenido de masa seca del almidón modificado en la solución o suspensión acuosas es alto, la fuerza de centrifugación aplicada es también alta. Por ejemplo, para una solución o suspensión acuosas con un contenido de masa seca del almidón modificado de un 30% en peso, una fuerza de centrifugación de 12000 g puede ser adecuada para lograr la deseada separación.

10 La centrifugación puede efectuarse con un contenido de materia seca en el margen de 0,1-60% en peso, de preferencia en el margen de 10-50% en peso, con mayor preferencia en el margen de 15-40% en peso a una temperatura en el margen de 2-99°C, de preferencia en el margen de 10-75°C, con la mayor preferencia en el margen de 40-60°C.

15 Microfiltración en el contexto de la presente invención significa que las partículas que tienen un tamaño superior a 0,05 µm hasta 10 µm, en especial las partículas que tienen un tamaño superior desde 1 µm hasta 5 µm, se separan. Estas partes separadas forman el llamado "retenido" de la microfiltración.

20 La microfiltración puede efectuarse con membranas hidrofílicas, como por ejemplo, membranas cerámicas (por ejemplo, comercialmente adquiribles a partir de la firma Tami con el nombre de "Ceram inside"), o con membranas de celulosa regenerada (por ejemplo, comercialmente adquiribles a partir de la firma Sartorius, con el nombre de "Hydrosart"), o con filtros de tubería de acero poroso (por ejemplo adquiribles comercialmente a partir de la firma LIGACON W. Röhl & Co. AG. Suiza).

25 En el contexto de la presente invención, las partes separadas por microfiltración reciben el nombre de "retenido", mientras que la solución resultante sin las partes separadas, recibe el nombre de "permeato".

30 Ultrafiltración en el contexto de la presente invención significa que las partículas que tienen un peso molecular nominal de corte que varía de preferencia en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa, con más preferencia en el margen desde 1 kDa hasta 200 kDa, con mayor preferencia en el margen desde 10 kDa hasta 100 kDa, se separan. Estas partes separadas forman el llamado permeato en la ultrafiltración. La membrana empleada para la ultrafiltración tiene una influencia sobre las partículas separadas. La separación depende también del peso molecular. Las membranas "pequeñas" cortan por ejemplo todas las partículas que tienen un peso molecular ≤ 10 kDa, es decir, dichas partículas pasan la membrana mientras que las partículas mayores o más pesadas son retenidas por la membrana y se eliminan por lavado para ser empleadas más tarde.

35 En el caso de separación mediante sedimentación y/o filtración, se separan las partes no solubles en agua a la presión atmosférica y a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100 °C (por ejemplo de 1 a 98 °C), de preferencia en el margen de 30 hasta 75 °C,

40 En el caso de separación mediante ultrafiltración, las partes se separan especialmente a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100 °C (por ejemplo de 1 a 98 °C).

45 Las "partes no solubles" pueden dividirse a continuación en una "fracción sólida" y en "partes solubles en agua caliente". El término "partes solubles en agua caliente" significa partes que no son solubles en agua a una temperatura en el margen desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30 °C, pero si son solubles en agua a una temperatura desde > 30°C hasta < 100 °C (por ejemplo desde aproximadamente 31 hasta aproximadamente 98 °C).

50 El término "fracción sólida" significa partes que no son solubles en agua a una temperatura en el margen desde 1 hasta <100 °C. Dicha fracción sólida es, por lo tanto no soluble en agua a una temperatura en el margen desde aproximadamente 30 hasta <100 °C (por ejemplo en el margen desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 98 °C).

55 Los pasos a) y b) pueden efectuarse varias veces subsiguientemente, y a diferentes temperaturas. Esto significa también que si se emplea una mezcla de dos diferentes almidones OSA (por ejemplo una mezcla de HiCap 100 y Capsul), pueden ser purificados separadamente o conjuntamente. Sorprendentemente ha sido descubierto que una mezcla de dos diferentes almidones OSA, en donde solamente un almidón OSA ha sido mejorado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, incluso conduce a mejores composiciones y bebidas de β-caroteno que lo contienen, que el empleo de una mezcla de almidones OSA no mejorados. La mezcla de dos diferentes almidones OSA mejorados conduce incluso a mejores composiciones y bebidas de β-caroteno que lo contienen, que el empleo de una mezcla de dos diferentes almidones OSA, en donde solamente un almidón OSA ha sido mejorado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

En una versión de la presente invención la solución o suspensión acuosas pueden prepararse con agua fría (agua a una temperatura desde 1 hasta 30 °C) (paso a) y pueden también sedimentarse (centrifugarse) y/o filtrarse a esta temperatura (paso b).

5 En otra versión de la presente invención, la solución o suspensión acuosas pueden prepararse con agua caliente (agua a una temperatura desde > 30 hasta <100 °C) (paso a) y pueden también sedimentarse (centrifugarse) y/o filtrarse a esta temperatura (paso b).

10 En otra versión de la presente invención, la solución o suspensión acuosas pueden prepararse con agua caliente (agua a una temperatura desde > 30 hasta <100 °C) (paso a), y a continuación pueden enfriarse a una temperatura inferior a 30 °C, y pueden también sedimentarse (centrifugarse) y / o filtrarse a esta temperatura más baja (paso b).

15 En otra versión de la presente invención, el pH de la solución o suspensión acuosas del polisacarido modificado, se ajustan adicionalmente a un valor de 2 a 5.

Paso c)

20 La conversión en una forma sólida, por ejemplo en un polvo seco, puede lograrse mediante un secado por pulverización o un secado por congelación. El secado por pulverización se efectúa de preferencia, a una temperatura de entrada desde 140 °C hasta 210 °C y a una temperatura de salida desde 50 °C hasta 75 °C. El secado por congelación se efectúa de preferencia a una temperatura desde -20 °C hasta -50 °C durante 10 a 48 horas.

25 La forma sólida puede además ser granulada.

Especialmente, el proceso según la invención para la mejora del almidón modificado/ almidón OSA, como se ha descrito anteriormente, conduce a propiedades funcionales totalmente mejoradas del almidón modificado/almidón OSA, como por ejemplo mejores propiedades emulsionantes, solubilidad generalmente más alta y más rápida en solución acuosa así como también una mejor solubilidad en agua fría, y mejores propiedades de formación de película.

30 El término "almidones modificados mejorados" se refiere por lo tanto a almidones modificados, de los que se han separado partes. Especialmente preferidos son los "almidones OSA mejorados".

35 Componente (ii):

El componente (ii) en la composición de la presente invención es el  $\beta$ -caroteno.

40 Por lo tanto, la composición de la presente invención tiene por lo menos almidón modificado mejorado, de preferencia almidón OSA mejorado y  $\beta$ -caroteno. Estas composiciones cuando se disuelven, se dispersan, o se diluyen en/con agua hasta una concentración final de  $\beta$ -caroteno de 10 ppm, se caracterizan típicamente por una espectroscopia ultravioleta-visible empleando agua desionizada. En un ejemplo con un grueso de 1 cm, la dispersión muestra una extensión de por lo menos 0,2, de preferencia por encima de 1,0 unidades absorbentes con una longitud de onda de una densidad óptica máxima en el margen desde 400 hasta 600 nm. Esto es equivalente a un coeficiente de extinción formal de  $\beta$ -caroteno en una dispersión acuosa E (1%, 1 cm) desde 200 hasta 1000, de preferencia mayor de 1000.

50 Para medir el coeficiente de extinción, se dispersa una cantidad adecuada de la composición, se disuelve y/o se diluye en/con agua mediante el empleo de ultrasonidos en un baño de agua desde 50 hasta 55°C. La " solución" resultante se diluye hasta una concentración final de  $\beta$ -caroteno de 10 ppm y su espectro UV/VIS se mide frente al agua como referencia. A partir del espectro UV/VIS resultante, se determina la absorbancia, a la longitud de onda especificada del máximo, u hombro de la gráfica, o sea, la A máx. Además, se determina la observancia a 650 nm, o sea la A 650. La intensidad del color E 1/1 es la observancia de una solución al 1% y un grueso de 1 cm y se calcula como sigue:  $E\ 1/1 = (A\ max - A\ 650) \cdot factor\ de\ dilución / (peso\ de\ la\ muestra \cdot contenido\ del\ producto\ en\ \%)$ .

55 En una versión preferida, la cantidad de almidón modificado mejorado i) está en el margen desde un 10 hasta un 99,9% en peso, de preferencia en el margen desde un 20 hasta un 80% en peso, con mayor preferencia en el margen desde un 40 hasta un 60% en peso y la cantidad de  $\beta$ -caroteno (ii) está en el margen desde un 0,1 hasta un 90% en peso, de preferencia en el margen desde un 5 hasta un 20% en peso, y la cantidad de adyuvante y/o excipiente (iii) está en el margen desde 0 hasta un 50% en peso, basado sobre la cantidad total de la composición.

Componente (iii):

65 Adecuadamente, las composiciones de la presente invención (adicional) contienen uno o más excipientes y/o adyuvantes seleccionados del grupo formado por los monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, glicerina, triglicéridos, antioxidantes solubles en agua y antioxidantes solubles en grasas.

Ejemplos de mono y disacáridos que pueden estar presentes en las composiciones de la presente invención, son la sucrosa, el azúcar invertido, la xilosa, la glucosa, la fructosa, la lactosa, la maltosa, la sacarosa y los alcoholes del azúcar.

5 Ejemplos de oligo y polisacáridos son, el almidón, los hidrolizados del almidón, por ejemplo, las dextrinas y las maltodextrinas, especialmente aquellas que tienen un margen de 5 a 65 equivalentes de dextrosa (DE), y jarabe de glucosa, especialmente aquel que tiene un margen de 20 a 95 DE. El término "equivalentes de dextrosa" (DE) significa el grado de hidrólisis y es una medida de la cantidad de azúcar reducido calculado como D-glucosa basado sobre el peso seco; la escala está basada sobre el almidón nativo que tiene un DE próximo a 0 y la glucosa que  
10 tiene un DE de 100.

El triglicérido es adecuadamente un aceite vegetal o grasa, de preferencia el aceite de maíz, el aceite de girasol, el aceite de soja, el aceite de cártamo, el aceite de colza, el aceite de cacahuete, el aceite de palma, el aceite de semilla de palma, el aceite de semilla de algodón, el aceite de oliva o el aceite de coco.  
15

Las composiciones sólidas pueden contener adicionalmente un agente antiaglomerante, por ejemplo el ácido silícico o el fosfato tricálcico y similares, y hasta un 10% en peso, por regla general desde un 2 hasta un 5 % en peso de agua, basado sobre el peso total de la composición sólida.

20 El antioxidante soluble en agua puede ser por ejemplo el ácido ascórbico o una sal del mismo, de preferencia el ascorbato de sodio, los polifenoles solubles en agua como por ejemplo el hidroxitirolcol y el oleuropein, el aglycon, el epigallo catechin galato (EGCG) ó extractos de romero o de aceitunas.

El antioxidante soluble en grasas puede ser por ejemplo un tocoferol, por ejemplo un di- $\alpha$ -tocoferol (es decir un tocoferol sintético), un d- $\alpha$ -tocoferol (es decir un tocoferol natural), un  $\beta$  ó un  $\gamma$ -tocoferol, o una mezcla de dos o más de los mismos; el hidroxitolueno butilado (BHT); el hidroxianisol butilado ((BHA); la etoxiquina, el galato de propilo; la terc.butil hidroxiquinolina; ó la 6-etoxi-1,2-dihidroxi- 2, 2, 4-trimetilquinolina (EMQ), ó un éster de ácido ascórbico de un ácido graso, de preferencia el palmitato o el estearato de ascorbilo.  
25

30 Las composiciones de la presente invención pueden ser composiciones sólidas, es decir, polvos estables solubles o dispersables en agua, o pueden ser composiciones líquidas, es decir soluciones coloidales acuosas o dispersiones aceite-en-agua de los polvos antes mencionados. Las dispersiones estabilizadas aceite-en-agua, que pueden ser emulsiones aceite-en-agua o pueden consistir en una mezcla de partículas suspendidas es decir, sólidas, y partículas emulsionadas es decir, gotitas líquidas, pueden ser preparadas por los métodos que se describen más adelante o mediante una manera análoga.  
35

De preferencia, las composiciones de la presente invención no contienen además sustancias colorantes excepto el  $\beta$ -caroteno del compuesto (ii). De preferencia, las composiciones de la presente invención no contienen gelatina de pescado.  
40

Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones estables en forma de polvo que comprenden el  $\beta$ -caroteno en una matriz de almidón modificado mejorado.

Típicamente, una composición de preferencia una composición en polvo, comprende:

45

Ingrediente	Cantidad
Almidón modificado	Desde un 10 hasta un 99,9% en peso, con más preferencia, desde un 20 hasta un 80% en peso, con mayor preferencia, desde un 50 hasta un 70% en peso
$\beta$ -caroteno	Desde un 0,01 hasta un 50% en peso, de preferencia desde un 0,1 hasta un 50% en peso, con más preferencia desde un 0,5 hasta un 30% en peso
Un mono o disacárido	Desde un 0 hasta un 70 % en peso, de preferencia desde un 0 hasta un 40% en peso
Un hidrolizado de almidón	Desde un 0 hasta un 70 % en peso, de preferencia desde un 0 hasta un 40% en peso
Glicerina	Desde un 0 hasta un 20 % en peso, de preferencia desde un 0 hasta un 10 % en peso
Un triglicérido	Desde un 0 hasta un 50 % en peso, de preferencia desde un 0 hasta un 30 % en peso
Uno o más antioxidante(s) soluble(s) en agua	Desde un 0 hasta un 5 % en peso, de preferencia desde un 0 hasta un 2 % en peso
Uno o más antioxidante(s) soluble(s) en grasas	Desde un 0 hasta un 7 % en peso, de preferencia desde un 0 hasta un 5 % en peso, con mayor preferencia, desde un 0 hasta un 2 % en peso

Un almidón	Desde un 0 hasta un 50 % en peso, de preferencia desde un 0 hasta un 35 % en peso
Un agente antiapelmazamiento	Desde un 0 hasta un 5 % en peso, de preferencia un 1 % en peso, de preferencia desde un 0,5 hasta un 2 % en peso
Agua	Desde un 0 hasta un 10 % en peso, de preferencia desde un 1 hasta un 5 % en peso

Todavía en otro aspecto de la invención, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente proteínas (de origen vegetal o animal) o proteínas hidrolizadas que actúan como coloides protectores, por ejemplo proteínas procedentes de la soja, arroz (endospermo) o lupina, o proteínas hidrolizadas procedentes de la soja, arroz (endospermo) o lupina, así como también, gomas vegetales (como por ejemplo, la goma de acacia o la goma arábica) o gomas vegetales modificadas. Dichas proteínas adicionales o gomas vegetales pueden estar presentes en las formulaciones de la invención en una cantidad desde un 1 hasta un 50% en peso basado sobre la cantidad total del almidón modificado mejorado en la formulación/composición.

10 Procedimiento para la fabricación de las composiciones de acuerdo con la invención

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de dichas composiciones como se ha descrito más arriba, el cual comprende los siguientes pasos:

- 15 I) preparación de una solución acuosa o solución coloidal de un almidón modificado a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100°C,
- II) separación de las partes de la solución acuosa o de la solución coloidal obtenida en el paso I) para obtener una solución acuosa de un almidón modificado mejorado,
- 20 III) opcionalmente, adición por lo menos de un excipiente soluble en agua y/o de un adyuvante a la solución preparada en el paso I) ó II),
- IV) preparación de una solución o dispersión de por lo menos un  $\beta$ -caroteno y opcionalmente de por lo menos un adyuvante soluble en grasas y/o un excipiente,
- 25 V) mezclado de las soluciones preparadas en el paso II) a IV) entre sí,
- VI) homogeneización de la mezcla así resultante,
- 30 VII) conversión opcional de la dispersión obtenida en el paso VI) en un polvo, en donde opcionalmente se añaden parcial o completamente las partes separadas en el paso II) (o paso b)), o bien se añaden completamente durante o antes de la conversión, opcionalmente con adición de agua, y
- 35 VIII) secado opcional del polvo obtenido en el paso VII),

en donde las partes que han de separarse son aquellas partes que no son solubles en agua a la presión atmosférica a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100°C, ó las partes que han de separarse son aquellas partes que tienen un peso molecular nominal cortado en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa.

40 El procedimiento para la fabricación de dichas composiciones comprende los pasos de:

- I) preparación de una solución acuosa o de una solución coloidal de un almidón modificado/almidón OSA a una temperatura en el margen desde 1 hasta < 100°C,
- 45 II) separación de las partes (en el caso de separación por centrifugación y/o microfiltración: partes no solubles; en el caso de separación por ultrafiltración: partes con un cut-off del peso molecular nominal, el cual varía de preferencia en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa, con mayor preferencia en el margen desde 1 kDa hasta 200 kDa, con la mayor preferencia en el margen desde 10 kDa hasta 100 kDa) de la solución acuosa o solución coloidal obtenida en el paso I) para obtener una solución acuosa de un almidón modificado mejorado/almidón OSA mejorado, o en lugar de efectuar I y II subsiguientemente efectuando el paso I-II), es decir, preparando una solución acuosa o una solución coloidal de un almidón modificado mejorado, de preferencia un almidón modificado mejorado/almidón OSA mejorado obtenible mediante el procedimiento de la invención como se ha descrito más arriba, que comprende los pasos a) a c),
- 50 III) adición opcional por lo menos de un excipiente soluble en agua y/o de un adyuvante a la solución preparada en el paso I), II) ó I-II),
- 55

- IV) preparación de una solución o dispersión de por lo menos un ingrediente activo, un  $\beta$ -caroteno, y opcionalmente por lo menos un adyuvante soluble en grasas y/o un excipiente,
- V) mezclado de las soluciones preparadas en el paso II) ó I-II)) a IV entre sí,
- VI) homogeneización de la mezcla así resultante,
- VII) conversión opcional de la dispersión obtenida en el paso VI) en un polvo, en donde opcionalmente se añaden parcialmente las partes (en el caso de centrifugación y/o microfiltración: especialmente las partes no solubles; en el caso de separación por ultrafiltración: partes, de preferencia de un corte de pesos moleculares nominales, el cual varía de preferencia en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa, con más preferencia en el margen desde 1 kDa hasta 200 kDa, con la mayor preferencia en el margen desde 10 kDa hasta 100 kDa), separadas en el paso II (ó paso b)) se añaden parcialmente o completamente durante o antes de la conversión, opcionalmente con adición de agua, y
- VIII) secado opcional del polvo obtenido en el paso VII).

Este procedimiento para la fabricación de las composiciones de la presente invención puede efectuarse de una manera de acuerdo como se ha descrito para la preparación de las composiciones basadas en una matriz de un ingrediente activo (soluble en grasas) y/o composiciones colorantes (correspondientes al  $\beta$ -caroteno de la presente invención) para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración de alimentos, bebidas, piensos, composiciones cosméticas o farmacéuticas, por ejemplo en las patentes EP-A 0 285 682, EP-A 0 347 751, EP-A 0 966 889, EP-A 1 066 761, EP-A 1 106 174, WO 98/15195, EP-A 0 937 412, EP-A 0 065 193 ó las correspondientes US 4.522.753, WO 02/102298, EP-A 1 300 394 y en EP-A 0 347 751, cuyos contenidos se incorporan a la presente como referencia.

En una versión preferida del procedimiento para la fabricación de una composición de la presente invención, el paso I) y el paso II) se efectúan de manera que la solución o suspensión acuosas del almidón modificado se calienta hasta una temperatura desde > 30 hasta < 100°C, se enfría a una temperatura por debajo de 30 °C y se somete a sedimentación, microfiltración y/o ultrafiltración a dicha baja temperatura.

#### Pasos I y II

Estos pasos pueden efectuarse como se ha descrito más arriba en los pasos a) y b). Pueden efectuarse también subsiguientemente varias veces. Las partes solubles en agua caliente pueden ser separadas como fracción sólida así como también ambas. Pueden también ser empleadas mezclas de almidón modificado, especialmente de almidones OSA, como ya se ha descrito más arriba en el paso b).

Durante el paso I pueden añadirse también otros ingredientes solubles en agua de la composición final, como por ejemplo antioxidantes solubles en agua.

#### Paso III

Ejemplos de excipientes solubles en agua y/o adyuvantes, son los monosacáridos, los disacáridos, los oligosacáridos y los polisacáridos, la glicerina y los antioxidantes solubles en agua. Ejemplos de los mismos ya están citados más arriba.

Otros ingredientes solubles en agua de la composición final, como por ejemplo los antioxidantes solubles en agua pueden añadirse también durante el paso III.

#### Paso IV

El  $\beta$ -caroteno (soluble en grasas) y opcionalmente otros excipientes y adyuvantes solubles en grasas pueden emplearse, bien como tales o bien disueltos o suspendidos en un triglicérido y/o un disolvente (orgánico).

Disolventes orgánicos adecuados son los hidrocarburos alifáticos halogenados, los éteres alifáticos, los hidratos de carbono alifáticos y cíclicos, los ésteres alifáticos y los ésteres cíclicos (lactonas), las cetonas alifáticas y cíclicas, los alcoholes alifáticos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de hidrocarburos alifáticos halogenados son los alcanos de 1 a 15 átomos de carbono mono- o polihalogenados, lineales, ramificados o cíclicos. Especialmente, los ejemplos preferidos son los alcanos de 1 a 15 átomos de carbono mono- o policlorados o polibromados, lineales, ramificados o cíclicos. Los más preferidos son los alcanos de 1 a 15 átomos de carbono mono- o policlorados, lineales, ramificados o cíclicos. Los más preferidos son el cloruro de metileno y el cloroformo.

Ejemplos de ésteres alifáticos y ésteres cíclicos (lactonas) son el acetato de etilo, el acetato de isopropilo y el acetato de n- butilo, y la  $\gamma$ - butirolactona.

5 Ejemplos de acetonas alifáticas y cíclicas son la acetona, la dietil cetona y la isobutil metil cetona; y la ciclopentanona y la isoforona.

Ejemplos de carbonatos cíclicos son especialmente el carbonato de etileno y el carbonato de propileno y mezclas de los mismos.

10 Ejemplos de éteres alifáticos son los dialquil éteres, en donde la parte del alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Un ejemplo preferido es el dimetil éter.

Ejemplos de alcoholes alifáticos son el etanol, el isopropanol, el propanol y el butanol.

15 Además, puede emplearse como disolvente cualquier aceite (triglicéridos), aceite de naranja, limoneno o similares, y el agua.

Paso V

20 El caroteno (soluble en grasas) o la solución o la dispersión del mismo, respectivamente, se añade a continuación a la solución acuosa (coloidal) mientras se agita.

Paso VI

25 Para la homogeneización pueden aplicarse tecnologías convencionales como por ejemplo la homogeneización a alta presión, la emulsión con un alto cizallamiento (sistemas rotor-estator), la micronización, la molienda en húmedo, la emulsión por microcanales, la emulsión por membrana o por ultrasonidos. Otras técnicas empleadas para la preparación de composiciones que contienen caroteno (soluble en grasas) para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración de alimentos, bebidas, piensos, composiciones cosméticas o farmacéuticas, se describen en las patentes EP-A 0 937 412 (especialmente los parágrafos [0008], [0014], [0015], [0022] hasta el [0028], en la patente EP-A 1 008 380 (especialmente los paragrafos [0005], [0007], [0008], [0012], [0022], [0023] hasta el [0039]), y en la patente US 6.093.348 (especialmente de la columna 2, línea 24, a la columna 3, línea 32; de la columna 3, línea 48 a la línea 65; de la columna 4, línea 53, a la columna 6 línea 60), los contenidos de las cuales se incorporan a la presente como referencia.

35

Paso VII

40 La dispersión así obtenida, la cual es una dispersión de aceite-en-agua, puede convertirse después de la eliminación del disolvente orgánico (si es que está presente), en una composición sólida, por ejemplo en un polvo seco, empleando cualquier tecnología convencional como por ejemplo, el secado por pulverización en combinación con una granulación en lecho fluidizado (la última técnica comúnmente conocida como secado por pulverización fluidizado o FSD), ó mediante una técnica de captación del polvo, en donde las gotitas de emulsión pulverizadas son capturadas en un lecho absorbente, como por ejemplo un almidón, y a continuación, se secan.

45 Paso VIII

El secado puede efectuarse a una temperatura de entrada desde 100 hasta 250 °C, de preferencia desde 150 °C hasta 200°C, con más preferencia desde 160 hasta 190° C y/o a una temperatura de salida desde 45 hasta 160°C,de preferencia desde 55 hasta 110 °C, con mayor preferencia desde 65 hasta 95°C.

50

En el caso de una separación por centrifugación y/o una microfiltración "añadiendo las partes no solubles durante la conversión" significa que las partes separadas no solubles (bien sean las partes solubles en agua caliente, o la fracción sólida, o ambas), pueden ser añadidas después de haber finalizado el paso VI dentro de la mezcla homogeneizada (la emulsión) o pueden ser añadidas separadamente como componente adicional en el secadero por pulverización o pueden ser añadidas al lecho del absorbente o pueden ser añadidas en varios diferentes momentos del procedimiento.

55

En el caso de separación por ultrafiltración "añadiendo las partes durante la conversión" significa que las partes separadas pueden añadirse después de haber finalizado el paso VI dentro de la mezcla homogeneizada (la emulsión) o pueden añadirse separadamente como componente adicional dentro del secador de pulverización o pueden añadirse al lecho del absorbente o pueden añadirse en varios diferentes momentos del procedimiento.

60

En otra versión de la presente invención, se añade a la emulsión antes del secado, un almidón modificado (mejorado de acuerdo con la presente invención o no) o una mezcla de dos o más diferentes almidones modificados, de preferencia dos o más diferentes almidones OSA.

65

Para la producción de las formas líquidas y sólidas del producto como por ejemplo las suspensiones aceite-en-agua, las emulsiones aceite-en-agua o los polvos, los almidones modificados (como se ha descrito más arriba) empleados en las mismas, actúan como ingredientes multifuncionales.

5 La presente invención está también dirigida al empleo de las composiciones como se ha descrito más arriba para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración de alimentos, bebidas, piensos, cosméticos o composiciones farmacéuticas, de preferencia para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración de bebidas. No tiene lugar la aparición de "anillos", por ejemplo, la indeseable separación de las partes insolubles en la superficie de los frascos llenados con bebidas que contienen las composiciones de la presente invención.

10 Otros aspectos de la invención son los alimentos, bebidas, piensos, composiciones cosméticas y farmacéuticas que contienen una composición como se ha descrito más arriba.

15 Las bebidas en las que pueden emplearse formas del producto de la presente invención como un colorante o como un ingrediente aditivo, pueden ser bebidas carbónicas por ejemplo, aguas carbónicas aromatizadas, bebidas no alcohólicas o bebidas minerales, así como también bebidas no carbónicas por ejemplo, aguas aromatizadas, zumos de frutas, ponches de frutas y formas concentradas de estas bebidas. Pueden tener como base frutos naturales o zumos vegetales o perfumes artificiales. También están incluidas las bebidas alcohólicas y los polvos de bebidas instantáneas. Además, están también incluidas las bebidas dietéticas de bebidas que contienen azúcar con edulcorantes no calóricos y artificiales.

20 Además, los productos lácteos, obtenidos de fuentes naturales o sintéticas caen dentro del ámbito de los productos alimenticios, en donde las formas del producto de la presente invención pueden ser empleadas como colorante o como ingrediente aditivo. Ejemplos típicos de dichos productos son las bebidas lácteas, los helados, el queso, el yogur, y similares. Los productos substitutivos de la leche como por ejemplo las bebidas de leche de soja y productos "tofu" (productos a base de soja) están también comprendidos dentro de este margen de aplicación.

25 También están incluidos los dulces que contienen las formas del producto de la presente invención como un colorante o como un ingrediente aditivo como por ejemplo, los productos de confitería, golosinas, gomas, postres, por ejemplo, helados, jaleas, pudings, polvos instantáneos para pudings, y similares.

30 También están incluidos los cereales, los aperitivos, las galletas, la pasta, las sopas y las salsas, la mayonesa, el aliño para ensaladas, y similares, los cuales contienen las formas del producto de la presente invención como un colorante o un ingrediente aditivo. Además, las preparaciones de frutas empleadas para los productos lácteos y los cereales, están también incluidos.

35 La concentración final del  $\beta$ -caroteno que se añade mediante las composiciones de la presente invención a los productos alimenticios puede ser de preferencia, desde 0,1 hasta 50 ppm, particularmente desde 1 hasta 30 ppm, con más preferencia, desde 3 hasta 20 ppm, por ejemplo, aproximadamente 6 ppm, basada en el peso total de la composición alimenticia y en función del producto alimenticio particular que hay que colorear o reforzar y el grado deseado de coloración o refuerzo.

40 Las composiciones alimenticias de esta invención se obtienen de preferencia mediante la adición al producto alimenticio del caroteno en forma de una composición de esta invención. Para la coloración o refuerzo de un alimento o de un producto farmacéutico puede emplearse una composición de esta invención de acuerdo con los métodos de por sí ya conocidos para la aplicación de formas de productos sólidos dispersables en agua.

45 En general, la composición puede añadirse, o bien como una solución acuosa en stock, o bien como una mezcla de polvo seco, o bien como una premezcla con otros ingredientes alimenticios adecuados de acuerdo con la aplicación específica. El mezclado puede hacerse por ejemplo empleando un mezclador de polvo seco, un mezclador de bajo cizallamiento, un homogeneizador de alta presión, o un mezclador de alto cizallamiento dependiendo de la formulación de la aplicación final. La forma en que se efectuarán estas aplicaciones técnicas será fácilmente aparente dentro de la habilidad del experto en cuestión.

50 Las composiciones farmacéuticas, por ejemplo los comprimidos o las cápsulas en las que se emplea la presente invención como colorante, figuran también dentro del ámbito de la presente invención. La coloración de los comprimidos puede efectuarse añadiendo las composiciones en forma de una composición colorante sólida separadamente de la mezcla de recubrimiento del comprimido o mediante la adición de las composiciones a uno de los componentes de la mezcla para el recubrimiento del comprimido. Las cápsulas duras coloreadas o las cápsulas de envoltura blanda pueden prepararse mediante la incorporación de las composiciones a la solución acuosa de la masa de la cápsula.

55 Las composiciones farmacéuticas como los comprimidos, como por ejemplo los comprimidos masticables, los comprimidos efervescentes o los comprimidos recubiertos por una película, o las cápsulas como las cápsulas de envoltura dura en las que las composiciones de la presente invención se emplean como ingrediente activo, figuran

también dentro del ámbito de la presente invención. Las formas del producto se añaden típicamente en forma de polvos a la mezcla para comprimir o se llenan dentro de las cápsulas de manera de por sí ya conocida para la producción de las cápsulas. Los productos para piensos animales como por ejemplo las premezclas de ingredientes nutritivos, los alimentos compuestos, los substitutos de la leche, las dietas líquidas o las preparaciones alimenticias en donde las composiciones o bien se emplean como colorante para la pigmentación, por ejemplo, para yemas de huevo, volatería de mesa, pollos de engorde o animales acuáticos o bien se emplean como un ingrediente activo, están también dentro del ámbito de la presente invención.

Productos cosméticos, productos de toilette, y productos dermatológicos, es decir, productos para el cuidado de la piel y del cabello, como por ejemplo cremas, lociones, productos para el baño, lápices para labios, champús, acondicionadores, sprays o geles, en donde las composiciones de la presente invención se emplean como un colorante o como un aditivo o como un ingrediente activo, están también dentro del ámbito de la presente invención.

Las bebidas y composiciones de la presente invención son aquellas que muestran un comportamiento superior en los métodos de ensayo descritos más adelante, en particular muestran un ventajoso matiz de color.

Ejemplos de bebidas de la presente invención son las bebidas deportivas, las aguas suplementadas con vitaminas y las bebidas en las cuales la adición de vitaminas es de interés. También son de interés las bebidas empleadas para restaurar los electrolitos perdidos por la diarrea. También son de interés las bebidas carbónicas como por ejemplo las aguas de seltz aromatizadas, las bebidas sin alcohol o las bebidas minerales, así como los jugos de frutas y vegetales no carbónicos, los ponches y las formas concentradas de estas bebidas.

La saturación del color  $C^*$  (denominada también "saturación del color"), el matiz del color (llamado también algunas veces tono de color)  $h^*$ , y la diferencia de color  $DE^*$  (es decir, la desviación de la raíz cuadrada del "mecan" de los valores del color  $L^*a^*b^*$ , llamados también "saturación del color") se determinan de acuerdo con la norma CIE (ISO 10526 - Iluminantes standard CIE para colorimetría; ISO 10527 - Observadores colorimétricos estándar CIE; DIN 6164 - Carta de colores DIN; DIN 6174 - Determinación colorimétrica de las distancias entre colores en cuerpos de colores según la fórmula CIELAB; ASTM 1347 - Método de ensayo estándar para la medición del color y diferencias de color mediante colorimetría de trístimulos (método con tres filtros); DIN informe técnico 49 - Procedimiento para el convenio de tolerancias de colores). Las mediciones se efectuaron empleando un aparato Hunter Lab Ultra Scan XE, con el modo de transmisión total, vista gran área, tamaño del puerto 25,4 mm con una cubeta de cristal de cuarzo de 1 cm. El aparato registró directamente los valores de  $C^*$ ,  $h^*$  y  $L^*$ . La turbidez puede ser determinada de acuerdo con la norma EN ISO 7027 - (determinación de la turbidez, 6 procedimientos cuantitativos con aparatos ópticos de medición de la turbidez) empleando un turbidímetro HACH 2100 N IS.

La saturación del color  $C^*$  y el matiz de color  $h^*$  son ambas coordinadas polares calculadas a partir de los valores del color  $a^*$  (rojez) y  $b^*$  (amarillez) con  $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$  y  $h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ .

El tamaño de las gotitas se determina mediante la técnica de dispersión de la luz empleando un instrumento como por ejemplo el Malvern ZetaSizer 3, el cual proporciona un tamaño medio de gotitas (la media "Z"). Este método es ya conocido en la técnica y está descrito en varias referencias (por ejemplo, Particle Size Distribution ("Distribución de partículas por tamaños"), ACS Symposium Series 332, Ed. T. Provder, American Chemical Society, Washington, DC; 1987). Así, una composición en polvo de esta invención contiene gotitas que consisten en una substancia soluble en grasas con un tamaño medio de las gotitas desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 200 nm de diámetro mediante la técnica de la luz difusa.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de una bebida mediante la mezcla de una composición como se ha descrito más arriba con ingredientes adicionales habituales.

Además, la presente invención se refiere a bebidas obtenibles mediante el procedimiento de fabricación de una bebida como se ha descrito más arriba.

Dentro de esta descripción, el término "matiz de color" corresponde a "matiz de color  $h^*$ ".

Las composiciones de la presente invención son de preferencia composiciones aditivas y se emplean de preferencia como composiciones aditivas.

La presente invención se ha ilustrado además mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitantes.

#### **Ejemplo 1** (no forma parte de la invención)

Bebida no alcohólica coloreada con 60 mg/litro de  $\beta$ -caroteno 10% de CWS/S

## ES 2 394 108 T3

	Solución en stock de ingredientes (jarabe embotellado de bebida no alcohólica, no estabilizado)	[g]
5	Jarabe de azúcar 64° Brix	156,2
	Benzoato de sodio	0,2
	Acido ascórbico, polvo fino	0,2
	Acido cítrico al 50% p/p	5,0
	Perfume	0,5
	$\beta$ -caroteno 10% CWS/S como solución en stock al 1%	6,0
10	Agua hasta	200,0

### Preparación de la bebida no alcohólica

- Disolver benzoato de sodio en agua, mientras se agita
- Continuar agitando y añadir jarabe de azúcar, ácido ascórbico, ácido cítrico, perfume y  $\beta$ -caroteno 10% de solución en stock CWS/S, uno después de otro. No utilizar ningún agitador de alta velocidad
- Diluir el jarabe embotellado con agua (carbonatada) hasta un litro de bebida

### Adición de $\beta$ -caroteno a CWS/S 10%

El  $\beta$ -caroteno CWS/S 10% debe añadirse como una solución en stock al 1 – 10% en agua desionizada.

La bebida no alcohólica contiene 6 ppm de  $\beta$ -caroteno.

CWS es la abreviatura de cold-water-soluble

### Resultados

La bebida sin alcohol mostró un matiz de color  $h^*$  de un mínimo de 50,1, un máximo de 58,1 y una media de aproximadamente 54,4 (resultados de 8 preparaciones).

La bebida sin alcohol mostró una saturación del color  $C^*$  de un mínimo de 34,4, un máximo de 41,5 y una media de aproximadamente 37,9 (resultados de 8 preparaciones).

La bebida sin alcohol mostró una claridad de color  $L^*$  de un mínimo de 79,6, un máximo de 81,2 y una media de aproximadamente 80,0 (resultados de 8 preparaciones).

La bebida sin alcohol mostró una diferencia de color  $DE^*$  de un mínimo de 9,8, un máximo de 16,1 y una media de aproximadamente 12,8 (resultados de 8 preparaciones).

La bebida sin alcohol no mostró la formación de anillos ni de cristales de acuerdo con el ensayo de la solución en stock como se ha descrito más arriba.

### Método para la determinación del matiz de color $h^*$ , de la saturación del color $C^*$ y de la claridad de color $L^*$

1. Preparación de la bebida como se ha descrito más arriba
2. Almacenamiento de la bebida en condiciones ambientales (temperatura ambiente y luz ambiente) durante dos semanas en frascos de vidrio tapados.
3. Medición mediante el dispositivo calorímetro Hunter LAB Ultra Scan XE con los siguientes parámetros de medición a) modo de transmisión total, b) iluminante D65, c) observador 10°, d) área de gran vista, e) tamaño del puerto 25,4 mm, f) célula de vidrio de sílice 10 mm, y g) seleccionar vista CIE  $L^* C^* h^*$ .
4. La bebida en las botellas se homogeneiza agitando manualmente.
5. La bebida homogeneizada se llena en células de vidrio de sílice evitando que se formen burbujas de aire en la célula.
6. La medición da comienzo de acuerdo con el dispositivo y se expresan los números para  $L^* C^* h^*$  ( $L^*$ ,  $C^*$  y  $h^*$ ).

### Método de ensayo del ensayo de la solución en stock:

Las bebidas y composiciones son aceptables si no se observa ninguna separación del compuesto de caroteno, en particular, si no se observa ninguna formación de anillos ni de cristales en el siguiente ensayo:

## ES 2 394 108 T3

### Ensayo de la solución en stock:

5 Se prepara una forma del producto al 10% conteniendo una solución en stock en agua desionizada. El polvo se dispersa con un agitador magnético y a continuación se guarda durante 12 a 18 horas sin agitación. Después del almacenamiento pueden leerse los resultados. Pueden aparecer anillos, cristales flotantes o manchas de cristales con diferentes características.

10 En la práctica se descubrió que la intensidad de los anillos o cristales en la solución en stock da una buena predicción del rendimiento de la bebida; un anillo fuerte en la solución en stock causará también fuertes anillos en las bebidas en función de la dosificación, pero incluso en bebidas de zumo homogeneizado, estos productos han sido difíciles de estabilizar.

### 15 Ejemplo comparativo 1

Se ha preparado una composición de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 empleando Lucarotin®10 CWD/O (BASF).

20 La medición del matiz de color de acuerdo con el ejemplo 1 de la composición del ejemplo comparativo 1 mostró un valor mínimo del matiz  $h^*$  de 62,2, un máximo de 66,6 y una media de 63,9 (resultados de 6 diferentes preparaciones)

25 La bebida sin alcohol mostró una saturación de color  $C^*$  con un mínimo de 37,6, un máximo de 40,0 y una media de aproximadamente 38,6 (resultados de 6 preparaciones).

La bebida sin alcohol mostró una claridad de color  $L^*$  con un mínimo de 83,3, un máximo de 85,0 y una media de aproximadamente 84,1 (resultados de 6 preparaciones).

30 La bebida sin alcohol mostró una diferencia de color  $DE^*$  con un mínimo de 1,5, un máximo de 2,9 y una media de aproximadamente 2,0 (resultados de 6 preparaciones).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- 5 (i) un almidón modificado mejorado,  
(ii)  $\beta$ -caroteno, y  
(ii) opcionalmente por lo menos un adyuvante y/o un excipiente,
- caracterizado porque, una mezcla de la composición con agua tiene un matiz de color en el margen de 48 a  
10 60, y que el almidón modificado mejorado se obtiene mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:
- a) preparación de una solución o suspensión acuosas de un almidón modificado, con lo cual la  
15 temperatura del agua está en el margen desde 1 hasta  $< 100^{\circ}\text{C}$ ;  
b) separación de las partes del almidón modificado, a la presión atmosférica en agua de una temperatura en el margen desde 1 hasta  $< 100^{\circ}\text{C}$ ,
- en donde las partes que hay que separar son aquellas partes que no son solubles a la presión atmosférica en  
20 el agua a una temperatura en el margen desde 1 hasta  $< 100^{\circ}\text{C}$ , ó las partes que hay que separar son aquellas partes que tienen un corte del peso molecular nominal en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque, el almidón modificado es almidón OSA.
- 25 3. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque, una mezcla de la composición con agua de manera que la mezcla contenga desde 1 hasta 20 ppm de  $\beta$ -caroteno, tiene un matiz de color en el margen desde 48 hasta 60.
- 30 4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque, el compuesto (ii) está contenido en una cantidad desde un 1 hasta un 20 % en peso, de preferencia, aproximadamente un 10% en peso basado sobre la suma de los componentes (i) e (ii).
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque, la mezcla de la composición con agua presenta una turbidez en el margen desde 50 hasta 150.
- 35 6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque, la mezcla de la composición con agua tiene una saturación del color en el margen desde 30 hasta 60.
7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque, la mezcla de la composición con agua después de un almacenamiento de 3 meses, tiene un color diferente  $\leq$   
40 40.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque, la mezcla de la composición con agua después de un almacenamiento de 3 meses tiene una diferencia de color  $\leq$  5.
- 45 9. Empleo de una composición como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para el enriquecimiento, refuerzo y/o coloración de alimentos, bebidas, piensos, composiciones cosméticas o farmacéuticas.
- 50 10. Procedimiento para la fabricación de una composición como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, la cual comprende los siguientes pasos:
- I) preparación de una solución acuosa o de una solución coloidal de un almidón modificado a una temperatura en el margen desde 1 hasta  $< 100^{\circ}\text{C}$ ,
- 55 II) separación de las partes de dicha solución acuosa o solución coloidal obtenida en el paso I para obtener una solución acuosa de un almidón modificado mejorado,  
III) adición opcional por lo menos de un excipiente soluble en agua y/o un adyuvante a la solución preparada en el paso I) ó II),  
IV) preparación de una solución o dispersión de por lo menos un  $\beta$ -caroteno y opcionalmente por lo menos un adyuvante soluble en grasas y/o un excipiente,  
60 V) mezclado de las soluciones preparadas en el paso II) a IV) entre sí,  
VI) homogeneización de la mezcla así resultante,  
VII) conversión opcional de la dispersión obtenida en el paso VI), en un polvo con lo cual opcionalmente, las partes separadas en el paso II) (ó paso b)) se añaden parcial o completamente durante o antes de la conversión, opcionalmente con adición de agua, y  
65 VIII) secado opcional del polvo obtenido en el paso VII),

en donde las partes que hay que separar son aquellas partes que no son solubles a la presión atmosférica en agua a temperatura en el margen desde 1 hasta  $< 100^{\circ}\text{C}$ , ó las partes que hay que separar son aquellas partes que tienen un corte de pesos moleculares nominales en el margen desde 150 Da hasta 500 kDa.

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque, la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, se mezcla con otros ingredientes habituales de bebidas para obtener una bebida.
- 10 12. Bebida obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el paso I) y II) se efectúan de manera que la solución o suspensión acuosas del almidón modificado se calienta hasta una temperatura desde  $> 30$  hasta  $< 100^{\circ}\text{C}$ , se enfría a una temperatura por debajo de  $30^{\circ}\text{C}$  y se somete a sedimentación, centrifugación, filtración, microfiltración y/o ultrafiltración a esta temperatura más baja.
- 15 14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 ó 13.