

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 351**

51 Int. Cl.:

A23L 1/275 (2006.01)

A23K 1/16 (2006.01)

C07C 403/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2010 E 10707016 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2403362**

54 Título: **Composiciones pulverulentas de derivados de astaxantina II**

30 Prioridad:

05.03.2009 EP 09154442

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FELDTHUSEN JENSEN, JESPER;
KÖPSEL, CHRISTIAN;
END, LUTZ;
ENGEL, ROBERT;
BRANDS, MARIO;
PELLETIER, WOLF y
GOTTSCHALK, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 351 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones pulverulentas de derivados de astaxantina II.

5 La presente invención se refiere a composiciones pulverulentas de derivados de astaxantina así como al uso de las composiciones para preparar soluciones del derivado de astaxantina en aceites adecuados para alimentos, así como a la producción de comida para animales. La invención también se refiere a un proceso para producir composiciones de este tipo y a un proceso para producir comida para animales usando las composiciones pulverulentas.

10 La astaxantina (3,3'-dihidroxi- β,β -carotin-4,4'-diona) y sus derivados, principalmente sus ésteres, son de interés como aditivos para alimentos para humanos y para comida para animales. De esta manera se emplea astaxantina en gran escala en el caso de criaderos de peces comestibles en acuicultivos (granjas peceras) como aditivo para la comida de animales. Debido a la propiedad vitamínica de la astaxantina y sus derivados, éstos actúan ventajosamente sobre la salud de los peces en los acuicultivos y estimulan su fertilidad. Además, astaxantina y sus derivados provocan una intensificación de la coloración de la carne y de la piel del pez, lo cual es deseable no solo por razones estéticas y culinarias.

15 La baja hidrosolubilidad de astaxantina y sus derivados, y su mala biodisponibilidad asociada con ésta, son un problema. Por esta razón, astaxantina y sus derivados no pueden emplearse solo como tales, sino que tienen que transferirse a una formulación que garantice una biodisponibilidad suficiente de estas sustancias. Debido a la inestabilidad química de la astaxantina y sus derivados, la formulación de estos compuestos representa, no obstante, un desafío particular.

20 Para diferentes propósitos de aplicación, principalmente para la producción de comida para animales, básicamente ha demostrado ser una ventaja proporcionar astaxantina o sus derivados en forma de soluciones diluidas en aceites líquidos, adecuados para productos alimenticios. Estas soluciones diluidas pueden usarse entonces en la preparación de comida para animales y garantizar una biodisponibilidad suficiente. Al preparar soluciones de este tipo, la mala cinética de solución de la astaxantina resulta ser un problema.

25 La EP 65193 describe un método para la preparación de composiciones pulverulentas de carotenoide con una granulometría $< 0,5 \mu\text{m}$, en el cual primero se disuelve el carotenoide en un solvente miscible con agua a temperatura elevada, el carotenoide se obtiene desde la solución obtenida de esa manera metiéndola rápidamente a una solución acuosa de un coloide protector capaz de hincharse, y la suspensión obtenida de esta manera se seca por aspersión. El carotenoide pulverulento es dispersable en agua. No se describen soluciones oleosas.

30 La WO 00/66665 describe un proceso similar para preparar polvos secos de astaxantina dispersables en agua. Como coloide protector los polvos secos contienen caseína. La EP 1228705 y la EP 1219292 describen polvos secos de la astaxantina dispersables en agua de manera similar a aquellos de la WO 00/66665, los cuales en calidad de coloide protector contienen una proteína de soja. Las propias investigaciones del inventor de la presente solicitud han mostrado que en caso de incorporación directa de los polvos secos allí descritos a aceites adecuados para productos alimenticios, la astaxantina no se transfiere a la fase oleosa o se transfiere pero en fracciones muy bajas.

35 La EP 845503 describe preparaciones de carotenoide miscibles con aceite en forma de una emulsión agua en aceite, donde la fase acuosa emulsionada contiene partículas de carotenoide en forma dispersada, estabilizadas con coloide protector. El método para la producción de estas preparaciones es comparativamente costoso. Además, la fracción de carotenoide en la emulsión es comparativamente baja. Aún más, la astaxantina pasa a la fase oleosa solo de manera parcial al diluir la preparación con un aceite adecuado para productos alimenticios.

40 La WO 03/102116 describe soluciones oleosas de carotenoides como astaxantina. Su preparación se efectúa disolviendo el carotenoide en un solvente orgánico como N-metilpirrolidona en presencia de un agente de dispersión lipofílico y removiendo el solvente. El polvo obtenido se disuelve luego en un aceite, por ejemplo aceite de pescado. Este método es comparativamente costoso y necesita cantidades mayores de coloides protectores.

45 La WO 2006/125591 describe la preparación de soluciones oleosas de carotenoide, por ejemplo soluciones de la astaxantina, en cuyo caso primero se prepara una suspensión del carotenoide en la fase oleosa, se calienta la suspensión por un tiempo breve a alta temperatura, por ejemplo en el intervalo de 100 a 230 °C, a fin de llevar el carotenoide a solución, y se mezcla la solución caliente con un aceite frío. Para preparar soluciones oleosas de la astaxantina se emplean regularmente temperaturas por encima de 160 °C. Este método está ligado a una serie de desventajas. El calentamiento conduce en primer lugar, debido a la labilidad química de β -carotenoides, entre otras, a una cis/trans-isomerización indeseable de los enlaces dobles exocíclicos y con esto a una pérdida de actividad. Además, la preparación de suspensiones oleosas de la astaxantina resulta problemática por la molienda de astaxantina en aceite.

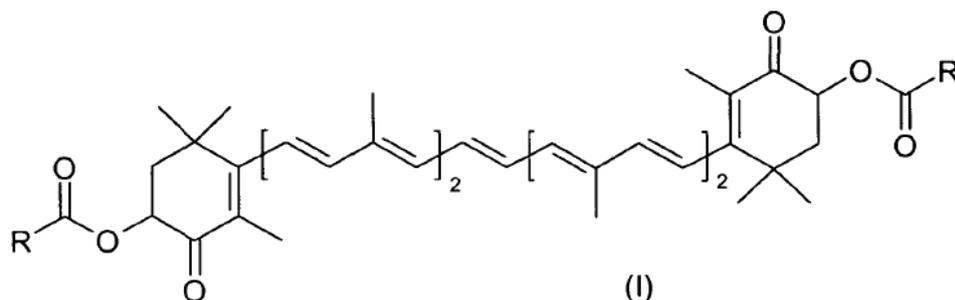
55 El objetivo fundamental de la presente es proporcionar formulaciones adecuadas de astaxantina o de un derivado de astaxantina, que permitan incorporar la astaxantina o el derivado de astaxantina directamente a un aceite adecuado para productos alimenticios, sin que se necesite la aplicación de temperaturas por encima de 100 °C o que se

necesite la re-dispersión en agua. En tal caso, el derivado de astaxantina debe pasar en gran medida o completamente a la fase oleosa. Las formulaciones deben prepararse de modo sencillo y la astaxantina allí contenida debe tener un alto contenido de all-trans isómero.

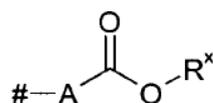
5 La solicitud internacional de patente anterior PCT/EP2008/061384 describe un método para preparar soluciones oleosas de la astaxantina en aceites adecuados para productos alimenticios en las que determinados derivados de astaxantina de la fórmula I, indicada a continuación, se transfieren a una suspensión en un aceite comestible, en cuyo caso las partículas del derivado de astaxantina en la suspensión tienen un diámetro de partícula, promedio en volumen, determinado mediante difracción de Fraunhofer, en el rango de 0,5 a 50 μm . Normalmente, estas suspensiones son líquidas a temperaturas de 25 $^{\circ}\text{C}$ y pueden diluirse de una manera sencilla con aceites líquidos, adecuados para productos alimenticios, en cuyo caso los derivados de astaxantina usados se disuelven rápidamente en el aceite empleado para disolución debido a su cinética de solución ventajosa y a los pequeños tamaños de partícula, sin que se necesite la aplicación de temperaturas por encima de 100 $^{\circ}\text{C}$ y/o cantidades mayores de emulsionantes.

10 Ahora ha sido encontrado de manera sorprendente que los derivados de astaxantina que se componen en al menos un 70 % en peso de un compuesto de la fórmula I, definida a continuación, diferente de astaxantina u otros derivados de astaxantina, pueden transferirse sencillamente a polvo y presentan además una mejor solubilidad en aceites si el polvo se compone de los siguiente componentes:

- 15 i) un derivado de astaxantina que se compone en al menos un 70 % en peso de un compuesto de la fórmula I definida a continuación, en una cantidad de 1 a 50 % en peso, respecto del peso total de la composición,
- 20 ii) al menos un coloide protector proteínico en una cantidad de al menos 10 a 70 % en peso, respecto del peso total de la composición, y
- iii) opcionalmente de uno o varios aditivos adecuados para productos alimenticios en una cantidad de hasta 89 % en peso, respecto del peso total de la composición.



25 En la fórmula I, R representa un residuo de la fórmula



donde # significa la conexión al grupo carbonilo, A representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}=\text{CH}-$ y R^x representa alquilo de C_1 - C_4 .

30 De conformidad con lo anterior, la presente invención se refiere a una composición pulverulenta de un derivado de astaxantina, la cual se compone de:

- i) un derivado de astaxantina que se compone en al menos 70 % en peso, preferentemente al menos 80 % en peso, principalmente al menos 90 % en peso y especialmente al menos 96 % en peso de un compuesto de la fórmula I definida a continuación, en una cantidad de 1 a 50 % en peso, principalmente 2 a 30 % en peso y especialmente 50 a 20 % en peso, respecto del peso total de la composición,
- 35 ii) al menos un coloide proteínico en una cantidad de al menos 10 a 70 % en peso, principalmente 15 a 65 % en peso y especialmente 20 a 60 % en peso, respecto del peso total de la composición, y
- iii) opcionalmente uno o varios aditivos adecuados para productos alimenticios en una cantidad de hasta 89 % en peso, principalmente hasta 83 % en peso, especialmente hasta 75 % en peso, por ejemplo 10 a 89 % en peso, principalmente 15 a 83 % en peso y especialmente 20 a 75 % en peso, respecto del peso total de la composición.

La invención está ligada a una serie de ventajas. Por una parte, usando las composiciones pulverulentas de la invención puede prepararse de manera sencilla soluciones de derivados de astaxantina en aceites adecuados para productos alimenticios incorporando la composición de la invención al aceite adecuado para productos alimenticios. A diferencia de los métodos descritos en WO 2006/125591, para este propósito básicamente no se necesita la aplicación de temperaturas por encima de 100 °C. Usando las formulaciones de la invención, más bien pueden prepararse soluciones diluidas del derivado de astaxantina en el aceite líquido a temperaturas por debajo de 100 °C, principalmente de máximo 90 °C o incluso de máximo 80 °C, por ejemplo a temperaturas en el rango de 20 a 90 °C, principalmente 30 a 85 °C. Debido a las bajas temperaturas las soluciones que pueden obtenerse de esta manera se distinguen por una fracción muy alta de all-trans-isómeros, la cual se encuentra por lo regular por encima de 70 %, con frecuencia por encima de 80 %, principalmente por encima de 90 %, respecto del derivado de astaxantina contenido en la formulación. Además, usando derivados de astaxantina que se componen en al menos 70 % en peso de al menos un compuesto de la fórmula I, pueden prepararse de manera mucho más sencilla composiciones pulverulentas de derivados de astaxantina que al usar la astaxantina misma u otros derivados distintos de astaxantina, tal como diacetato de astaxantina o disuccinato de astaxantina.

Las composiciones de la invención tienen, además de una buena capacidad de diluirse en los aceites adecuados para productos alimenticios, la ventaja de una capacidad mejorada de manejo y mejor estabilidad en comparación con las suspensiones líquidas conocidas de PCT/EP2008/061384.

En la fórmula I alquilo de C₁-C₄ representa un residuo de hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, con 1 a 4 átomos de C, como metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo.

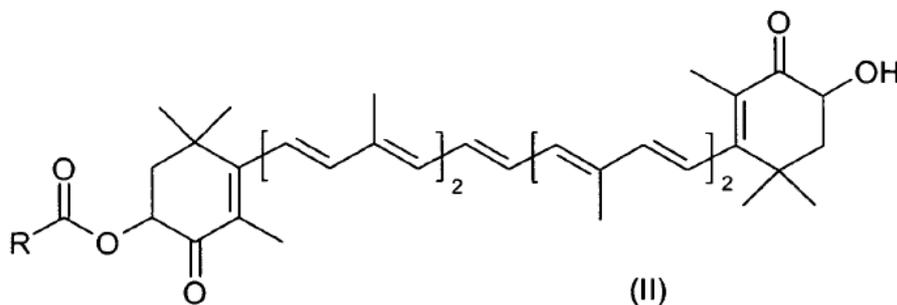
Ambos residuos en la fórmula I pueden ser iguales o diferentes y son preferentemente idénticos.

Preferentemente, A representa 1,2-etandiilo. R^x representa preferentemente metilo o etilo.

Compuestos de la fórmula I, donde A representa 1,2-etandiilo en el residuo R, también se denominan en lo sucesivo disuccinatos de dialquilo. Entre estos se prefiere succinato de dimetilo.

Puesto que los átomos de carbono que llevan el grupo O-C(O)R son centros de asimetría, los compuestos de la fórmula I pueden formar formas diaestereoméricas y enantioméricas, a saber la forma 3R,3'S, la forma 3S,3'R, la forma 3R,3'R y la forma 3S, 3'S. Siempre que los residuos R en la fórmula I sean iguales, la forma 3R,3'S y la forma 3S,3R son idénticas y la (meso – forma) aquirales y la forma 3S,3'S y la forma 3R,3'R forman un par enantiomérico. Para la invención pueden emplearse tanto los enantiómeros y diaestereoisómeros puros así como las mezclas de los diaestereoisómeros previamente mencionados, por ejemplo una mezcla racémica de la forma 3S,3'S y de la forma 3R,3'R como también una mezcla de la meso-forma con la forma 3S,3'S y/o de la forma 3R,3'R o una mezcla de la meso-forma y el racemato de la forma 3S,3'S y de la forma 3R,3'R. En una modalidad preferida de la invención se emplea el compuesto de la fórmula I en la forma 3S,3'S o una mezcla de la forma 3S,3'S con una o más formas del compuesto de la fórmula I, donde la forma 3S,3'S constituye al menos 80 % en peso, principalmente al menos 90 % en peso, respecto de toda la cantidad del compuesto de la fórmula I. En otra modalidad preferida de la invención se emplea el compuesto de la fórmula I en la forma 3R,3'R o una mezcla de la forma 3R,3'R con una o más formas del compuesto de la fórmula I, donde la forma 3R,3'R constituye al menos 80 % en peso, principalmente al menos 90 % en peso, respecto de la cantidad total del compuesto de la fórmula I.

En las composiciones de la invención, el derivado de astaxantina tiene usualmente una pureza respecto del all-trans-isómero mostrado en la fórmula I, de al menos 70 % en peso, con frecuencia de al menos 80 % en peso, preferentemente de al menos 90 % en peso y principalmente de al menos 96 % en peso. Además del all-trans-isómero, el derivado de astaxantina también puede contener fracciones de compuestos de astaxantina de la fórmula I en los cuales uno o varios de los enlaces dobles de los all-trans-isómeros representados en la fórmula I tienen cis-configuración. La cantidad total de all-trans-isómero de la fórmula I y de cis-isómero de la fórmula I por lo regular es de al menos 80 % en peso y con frecuencia de al menos 90 % en peso, respecto del derivado de astaxantina contenido en la composición. Además del all-trans-isómero de la fórmula I y un eventual cis-isómero, el derivado de astaxantina también puede comprender otros carotenoides, en cuyo caso la fracción de estas impurezas no sobrepasa por lo regular 30 % en peso, con frecuencia 20 % en peso, principalmente 10 % en peso, particularmente preferible 4 % en peso, respecto de la cantidad total del derivado de astaxantina. Estas impurezas son, en primer lugar, hemiésteres de la astaxantina, es decir compuestos de la fórmula II mostrada a continuación



donde R tiene los significados mencionados previamente o se trata de cis-isómeros de los mismos, así como la astaxantina misma, adonirubina y/o semi-astacina.

5 La composición de la invención contiene principalmente un derivado de astaxantina que cumple los requisitos establecidos para una astaxantina aprobada para productos alimenticios (es decir, alimentos para humanos y/o animales), es decir, que contiene menos de 4 % en peso de carotenoides, que son diferentes de astaxantina y sus derivados, y que presenta un contenido de metal pesado de máximo 10 ppm, que se compone en al menos 70 % en peso, con frecuencia en al menos 80 % en peso, preferentemente en al menos 90 % en peso, principalmente en al menos 96 % en peso, respecto de la cantidad total del derivado de astaxantina en la composición, de un compuesto de astaxantina de la fórmula I, en cuyo caso el derivado de astaxantina contenido en la composición en al menos 70 % en peso, con frecuencia en al menos 80 % en peso, preferentemente en al menos 90 % en peso y principalmente en al menos 95 % en peso se compone del all-trans-isómero.

15 De acuerdo con la invención, la composición contiene al menos un coloide protector proteínico. Se trata de una sustancia polimérica hidrosoluble o capaz de hincharse en agua que está compuesta de aminoácidos y tiene opcionalmente componentes glicosídicos. El coloide protector proteínico por lo regular es de origen vegetal o animal.

El peso molecular (promedio en peso) del coloide protector proteínico se encuentra normalmente en el rango de 10 000 a 250 000 Dalton, principalmente en el rango de 15 000 a 200 000 Dalton y especialmente en el rango de 20 000 a 180 000 Dalton.

20 La proporción de peso entre el coloide protector proteínico y el derivado de astaxantina se encuentra normalmente en el rango de 50 : 1 a 1 : 5, principalmente en el rango de 20 : 1 a 1 : 2 y especialmente en el rango de 10 : 1 a 1 : 1.

25 Ejemplos de coloides protectores proteínicos son caseína y caseinatos, incluidas α 1-, α 2-, β - y κ -caseína y sus mezclas, prolaminas, es decir proteínas de almacenamiento a partir de semillas de cereal como gliadina, secalina, avenalina, hordeína, zeína, orizina y kafirina, proteínas del suero de leche como beta-lactoglobulina, alfa-lactoalbumina, albúmina de suero, proteosepeptona, inmunoglobulina y sus mezclas, gelatina como la gelatina de res, de cerdo y de pescado, principalmente gelatinas de degradación ácida como gelatinas A100 y A200, gelatinas de degradación alcalina como gelatinas B100 y B200 así como tipos de gelatina de degradación enzimática como los productos disponibles bajo las denominaciones comerciales Gelita® Collagel A, Gelita® Sol DA, Gelita® Sol PA y Gelita® Sol LDA (DGF Stoess), además proteína de soja y proteína de soja parcialmente hidrolizadas, así como proteína de lupino.

35 Por proteína de soja parcialmente hidrolizada se entiende una proteína de soja que ha sido sometida a una degradación enzimática parcial con una proteasa. El grado de degradación DH de una proteína de soja parcialmente hidrolizada de este tipo es por lo regular de al menos 1 %, principalmente de al menos 5 %, por ejemplo en el rango de 1 a 20 % y principalmente en el rango de preferible 5 a 16 %. Por el grado de degradación DH se entiende el cociente entre el número de enlaces peptídicos hidrolizados y el número total de los enlaces peptídicos en la proteína de partida. El grado de degradación puede determinarse según el llamado "método de pH stat", tal como lo describen C. F. Jacobsen et al. en "Methods of Biochemical Analysis", Vol. IV, páginas 171-210, Interscience Publishers Inc., Nueva York 1957.

40 Como proteína de soja para la preparación de las composiciones de la invención, pero también para la preparación de la proteína de soja parcialmente hidrolizada se emplean habitualmente aislados y concentrados de proteína de soja usuales en el comercio con contenidos de proteína por lo regular de 70 a 90 % en peso, en cuyo caso los 10 a 30 % en peso residuales representan otros componentes vegetales más o menos indefinidos.

Por proteína de lupino se entienden proteínas vegetales obtenidas de lupino.

45 Coloides protectores preferidos son caseína, caseinato, por ejemplo Na-caseinato, prolamina y proteínas del suero de leche. El coloide protector proteínico comprende principalmente una caseína o una mezcla de caseína y/o caseinato y otro coloide protector proteínico, por ejemplo una mezcla de caseína y/o caseinato y una prolamina, una

mezcla de caseína y/o caseinato y una proteína de suero de leche o mezcla de proteínas de suero de leche, una mezcla de caseína y/o caseinato y una proteína de lupino, una mezcla de caseína y/o caseinato y proteína de soja, una mezcla de caseína y/o caseinato e hidrolizado de proteína de soja. La caseína o el caseinato forman principalmente el componente principal del coloide protector proteínico; la participación en el coloide protector es de al menos 50 % en peso, principalmente de al menos 80 % en peso o de al menos 90 % en peso.

En una forma de realización también preferida de la invención, el coloide protector proteínico comprende al menos una proteína de suero de leche o una mezcla de proteínas de suero de leche y otro coloide protector proteínico, por ejemplo una mezcla de proteína de suero de leche y prolamina, una mezcla de proteína de suero de leche y una o varias prolaminas, una mezcla de proteína de suero de leche y proteína de soja, una mezcla de proteína de suero de leche e hidrolizado de proteína de soja. Entonces, la proteína de suero de leche forma principalmente el componente principal del coloide protector proteínico; la participación en el coloide protector es de al menos 50 % en peso, principalmente de al menos 80 % en peso o de al menos 90 % en peso.

En otra forma de realización de la invención, también preferida, el coloide protector proteínico comprende al menos una prolamina o una mezcla de prolamina y otro coloide protector proteínico, por ejemplo una mezcla de prolamina y proteína de lupino, una mezcla de prolamina y una o varias proteínas de suero de leche, una mezcla de prolamina y proteína de soja, una mezcla de prolamina e hidrolizado de proteína de soja. Entonces, la prolamina forma principalmente el componente principal del coloide protector proteínico; la participación en el coloide protector es de al menos 50 % en peso, principalmente de al menos 80 % en peso o de al menos 90 % en peso.

Además de los componentes previamente mencionados, la composición de la invención puede contener otros, uno o más, componentes adecuados para productos alimenticios. Entre estos se cuentan estabilizadores de oxidación (antioxidantes), emulsionantes, conservantes, ablandadores, formadores de película, materiales de carga, aceites, agentes de recubrimiento y de pulverización. La cantidad total de estos componentes de acuerdo con la invención es de máximo 89 % en peso, por ejemplo 10 a 89 % en peso, respecto del peso total de la composición, y principalmente no sobrepasa 83 % en peso y principalmente 75 % en peso, respecto del peso total de la composición y se encuentra entonces preferentemente en el rango de 15 a 83 % en peso, principalmente en el rango de 20 a 75 % en peso, respecto del peso total de la composición.

Ejemplos de antioxidantes son, principalmente, tocoferoles como α -tocoferol, α -tocoferolpalmitato, α -tocoferolacetato, ter.-butilhidroxitolueno, ter.-butilhidroxianisol, ácido ascórbico, sus sales y ésteres como, por ejemplo, ascorbato de sodio, ascorbato de calcio, éster ascorbilo-fosfato, ésteres de ácido graso del ácido ascórbico, como estearato de ascorbilo y palmitato de ascorbilo y etoxiquina. Los antioxidantes están contenidos en la composición de la invención, siempre que se deseen, normalmente en cantidades de 0,1 a 20 % en peso, con frecuencia 0,5 a 10 % en peso, respecto del peso total de la composición.

Ejemplos de emulsionantes son principalmente dispersantes lipofílicos como, por ejemplo, aquellos con un valor HLB de máximo 10. Ejemplos de emulsionantes adecuados son ésteres de ácido graso del ácido ascórbico, como palmitato de ascorbilo, ésteres de ácido graso – poliglicerina, como poliricinoleato-3-poliglicerina (PGPR90), ésteres de ácido graso-sorbitano, principalmente ésteres de ácido graso de C₁₀-C₂₈-sorbitano como, por ejemplo, mono- y di-ésteres de ácido graso de C₁₀-C₂₈ del sorbitano como monolaurato de sorbitano, monooleato de sorbitano y monostearato de sorbitano (SPAN60), ésteres etoxilados de ácido graso de sorbitano como PEG(20)-sorbitol-monooleato, monoésteres del ácido láctico con ácidos grasos de C₁₀-C₂₄ saturados, ésteres de azúcar de ácidos grasos de C₁₆-C₂₈ saturados, ésteres de ácido graso – propilenglicol así como fosfolípidos como lecitina. Los emulsionantes están contenidos en la composición de la invención, siempre que se deseen, normalmente en cantidades de 0,1 a 20, con frecuencia 0,5 a 10 % en peso, respecto del peso total de la composición, preferentemente en una cantidad de 1 a 30 % en peso, principalmente en una cantidad de 2 a 15 % en peso, respecto del derivado de astaxantina.

Ejemplos de conservantes adecuados son ácido benzoico y sus sales, principalmente sus sales de sodio, potasio y calcio, ácido 4-hidroxibenzoico (PHB) y sus sales, principalmente sus sales de sodio, potasio y calcio, y sus ésteres de alquilo (ésteres alquílicos de PHB), principalmente sus ésteres de metilo, etilo y propilo y las sales de los ésteres alquílicos de PHB como la sal de sodio del éster metílico de PHB, la sal de sodio del éster etílico de PHB y la sal de sodio del éster propílico de PHB, ácido sórbico y sus sales, principalmente sus sales de sodio, potasio y calcio, ácido propiónico y sus sales tales como, principalmente, sus sales de sodio, potasio y calcio, ácido bórico y ácido láctico. Los conservantes están contenidos en la composición de la invención, siempre que se deseen, normalmente en cantidades de 0,001 a 10 % en peso, con frecuencia 0,01 a 5 % en peso, respecto del peso total de la composición.

Como ablandadores se toman en consideración principalmente mono-, di- y oligosacáridos, principalmente aquellos con 3 a 30 y especialmente 5 a 20 unidades de monosacáridos, así como alcoholes de azúcar, por ejemplo sacarosa, glucosa, jarabe de glucosa, dextrinas, principalmente aquellas con 5 a 20 unidades de glucosa (por ejemplo aquellos que se venden bajo la denominación "Glucidex" de la empresa Rouquette), lactosa, azúcar invertida, sorbitol, manita, glicerina y mezclas de las sustancias previamente mencionadas. Ablandadores preferidos son mono- y disacáridos, las dextrinas previamente mencionadas con 5 a 20 unidades de glucosa así como sorbitol y manita. En una forma de realización preferida de la invención, la composición contiene al menos un ablandador.

Los ablandadores están contenidos preferentemente en una cantidad de 5 a 70 % en peso, principalmente 10 a 60 % en peso de la composición. Los ablandadores también actúan por lo regular como formadores de película.

5 Las composiciones de la invención también pueden contener materiales de carga. Por estos se entienden sustancias en forma de partículas, sólidas, inertes como, por ejemplo ácido silícico en forma de partículas finas, como ácido silícico pirogénico o gel de sílice (E 551), dióxido de titanio, hidróxidos de aluminio, carbonatos e hidocarbonatos como carbonato de sodio (E 500), hidocarbonato de sodio, carbonato de potasio (E 501), carbonato de magnesio (E 504) y carbonato de calcio (E 170), silicatos como silicato de sodio (E 550), silicato de magnesio (E 553a), talco (E 553b), silicato de calcio (E 552), silicato de cinc (E 557), silicatos de aluminio, como silicato de sodio aluminio (554), silicato de sodio potasio aluminio (E 555), silicato de sodio calcio aluminio (E 556), bentonita (E 558), caolín (E 559), fosfato tricálcico, cloruro de sodio, materiales orgánicos sólidos, inertes, adecuados para productos alimenticios, en forma de polvo, por ejemplo polisacáridos opcionalmente modificados tales como almidón, celulosa y metilcelulosa. La participación de los materiales de carga no sobrepasa por lo regular 50 % en peso, principalmente 30 % en peso de la composición. Materiales de carga preferidos son los polisacáridos previamente mencionados.

15 Las composiciones de la invención también pueden contener aceites. La fracción de aceites se encuentra, siempre que se deseen, preferentemente en el rango de 0,1 a 10 % en peso, respecto del peso total de la composición. Ejemplos de aceites son principalmente glicéridos de ácido graso, los cuales pueden ser de origen natural, por ejemplo animal o vegetal, sintético o semi-sintético. Ejemplos de aceites adecuados son aceites vegetales como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de germen de maíz, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de cardo, aceite de germen de trigo, aceite de arroz, aceite de coco, aceite de almendras, aceite de hueso de albaricoque, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de aguacate, aceite de jojoba, aceite de avellana, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de pistacho y aceites PUFA (PUFA por polyunsaturated fatty acids o ácidos grasos poliinsaturados) como ácido eicosapentanoico (EPA), ácido docosahexanoico (DHA) y ácido α -linolénico), además triglicéridos semisintéticos, por ejemplo triglicéridos de ácido caprílico / ácido caproico como los de tipo miglyol, además aceites y grasas animales como aceites de pescado incluidos aceite de caballa, de espadín, de atún, rodaballo o halibut, bacalao, salmón y lanolina. Los aceites, siempre que se deseen, están contenidos en la composición de la invención normalmente en cantidades de 0,5 a 30 % en peso, con frecuencia 1 a 20 % en peso, respecto del peso total de la composición.

20 Ejemplos de agentes de recubrimiento son almidón de maíz, ácido silícico y fosfato tricálcico. Su cantidad, siempre que se deseen, es normalmente de 0,01 a 10 % en peso, respecto del peso total de la composición.

En una forma preferida de realización de la invención, la composición contiene al menos uno de los ablandadores previamente mencionados, el cual se selecciona principalmente entre los sacáridos y alcoholes de azúcar previamente mencionados, principalmente entre lactosa, glucosa, sorbitol, manita y dextrinas y sus mezclas.

35 En una forma preferida de realización de la invención, la composición contiene al menos uno de los antioxidantes previamente mencionados, el cual se selecciona principalmente entre los antioxidantes previamente mencionados como principalmente tocoferoles como α -tocoferol, palmitato de α -tocoferol, acetato de α -tocoferol, ter.butilhidroxitolueno, ter.-butilhidroxianisol, ésteres del ácido ascórbico como, por ejemplo, palmitato de ascorbilo y estearato de ascorbilo y etoxiquina.

40 En una forma preferida de realización de la invención, la composición contiene al menos uno de los emulsionantes previamente mencionados, el cual se selecciona principalmente entre los ésteres de ácido graso del ácido ascórbico previamente mencionados como palmitato de ascorbilo, ésteres de ácido graso – poliglicerina como polirizinooleato-3-poliglicerina (PGPR90), ésteres de ácido graso – sorbitano, principalmente ésteres de ácido graso de C_{10} - C_{28} – sorbitano como, por ejemplo, mono- y di-ésteres de ácido graso de C_{10} - C_{28} del sorbitano como monolaurato de sorbitano, monooleato de sorbitano y monostearato de sorbitano (SPAN60), ésteres de ácido graso etoxilados de sorbitano como monooleato de sorbitol de PEG(20) y ésteres de ácido graso - propilenglicol.

45 Las composiciones de la invención son no solo dispersables en agua, como sería de esperar. Al incorporar el polvo inmediatamente en aceites adecuados para productos alimenticios, estas conducen de manera sorprendente a una disolución rápida del derivado de astaxantina en el aceite, lo cual no es posible en el caso de la misma astaxantina o procede mucho más lento. Al incorporar inmediatamente el polvo al aceite adecuado para el producto alimenticio se disuelve principalmente al menos 80 %, principalmente al menos 90 % del derivado de astaxantina contenido en la composición pulverulenta por parte del aceite adecuado para productos alimenticios, sin que se necesiten largos tiempos de disolución de más de una hora y/o temperaturas elevadas superiores a 100 °C.

50 Al dispersarse en agua, los polvos de la invención forman una dispersión de partículas finas del derivado de astaxantina, la cual se estabiliza mediante el coloide protector proteínico. La granulometría puede variar en amplios intervalos dependiendo de la preparación del polvo, en cuyo caso las partículas tienen por lo regular un diámetro de partícula promedio en peso o promedio en volumen de no más de 5 μ m, con frecuencia no más de 3 μ m y principalmente no más de 2 μ m, por ejemplo en el rango de 10 nm a 5 μ m, con frecuencia en el rango de 20 nm a 3 μ m y principalmente en el rango de 50 nm a 2 μ m.

5 De acuerdo con una primera forma de realización, los polvos de la invención se descomponen al dispersarse en agua en partículas finas, en cuyo caso las partículas por lo regular tienen un diámetro de partícula promedio en peso o promedio en volumen no mayor a 5 μm , con frecuencia no mayor a 3 μm y principalmente no mayor a 2 μm , por ejemplo en el rango de 0,1 a 5 μm , principalmente en el rango de 0,2 a 3 μm o en el rango de 0,3 a 2 μm (determinado mediante dispersión de luz, por ejemplo a 25 °C en una dispersión acuosa al 0,01 a 0,1 % en peso).

10 De acuerdo con una segunda forma de realización, los polvos de la invención se descomponen al dispersarse en agua en nanopartículas, es decir en partículas cuya granulometría (diámetro) se encuentra por debajo de 1 μm . Principalmente ha resultado ser ventajoso si la dispersión acuosa de las partículas de polvo en agua presenta una granulometría primaria promedio (promedio en peso) en el rango de 10 a < 1000 nm, principalmente en el rango de 20 a 500 nm y principalmente 50 a 300 nm, determinada por dispersión de luz (determinada, por ejemplo, a 25 °C en una dispersión acuosa al 0,01 a 0,1 % en peso).

La preparación de las composiciones de la invención se explica más detalladamente a continuación.

Las composiciones de la invención por lo regular pueden obtenerse mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

15 a) preparación de una dispersión acuosa del derivado de astaxantina, la cual contiene al menos un coloide protector proteínico, en cuyo caso el derivado de astaxantina se compone del compuesto de la fórmula I en al menos 70 % en peso, principalmente en al menos 80 % en peso, particularmente preferible en al menos 90 % en peso o en al menos 96 % en peso del compuesto de la fórmula I;

y

20 b) secamiento de la dispersión acuosa.

Por lo tanto, es objeto de la invención un proceso de este tipo.

25 La preparación de la dispersión acuosa del derivado de astaxantina puede efectuarse de manera análoga a los procesos estándar para la producción de dispersiones acuosas de carotenoide como, por ejemplo, se conocen del estado de la técnica citado al inicio, por ejemplo de EP 065193, WO 00/6665, EP 1213013, EP 1219292 y EP 1228705.

30 Por lo regular, la preparación de la dispersión acuosa del derivado de astaxantina se efectúa de tal manera que la granulometría de las partículas dispersadas por lo regular presenta un diámetro de partícula promedio en peso o promedio en volumen no mayor a 5 μm , con frecuencia no mayor a 3 μm y principalmente no mayor a 2 μm , por ejemplo en el rango de 10 nm a 5 μm , con frecuencia en el rango de 20 nm a 3 μm y principalmente en el rango de 50 nm a 2 μm .

35 De acuerdo con una primera realización del proceso de la invención, se dispersa un derivado de astaxantina sólido, el cual por lo regular es cristalino, en una solución acuosa del coloide protector u se muele hasta la granulometría deseada. De esta manera se obtienen suspensiones acuosas del derivado de astaxantina, donde las partículas presentan una granulometría (promedio en volumen) en el rango de 0,1 a 5 μm , principalmente en el rango de 0,2 a 3 μm o en el rango de 0,3 a 2 μm (determinada mediante dispersión de la luz).

Para este propósito, primero se dispersa una suspensión de partículas gruesas del derivado de astaxantina, el cual es preferentemente cristalino o preponderantemente cristalino (grado de cristalinidad > 80 %) en una solución acuosa del coloide protector. La solución acuosa del coloide protector puede contener otros componentes, principalmente hidrosolubles como antioxidantes hidrosolubles y ablandadores.

40 A continuación se efectúa la molienda a la granulometría deseada. Opcionalmente, durante la molienda pueden adicionarse otros componentes de la formulación. La molienda en tal caso puede efectuarse de una manera conocida per se, por ejemplo con un molino de bolas. En tal caso, de acuerdo con el tipo de molino usado, se muele hasta que las partículas presenten una granulometría, determinada mediante difracción de Fraunhofer, D[4,3] de 0,1 a 5 μm , preferible 0,2 a 3 μm , particularmente preferible 0,3 a 2 μm , muy particularmente preferible 0,3 a 1,5 μm o 45 0,3 a 1 μm . El término D[4,3] designa el diámetro promedio pesado en volumen (promedio en volumen, véase el manual para el Malvern Mastersizer S, Malvern Instruments Ltd., UK). Mayores detalles sobre la molienda y los aparatos usados para esto se encuentran, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1999, Electronic Release, Size Reduction, capítulo 3.6.: Wet Grinding, así como en la EP-A-0 498 824.

50 De acuerdo con una segunda realización del proceso de la invención, la dispersión del derivado de astaxantina se prepara introduciendo una solución del derivado de astaxantina en un solvente orgánico adecuado o en una mezcla de agua y un solvente orgánico adecuado a una solución acuosa del coloide protector y a continuación retirando el solvente. Al introducir la solución del derivado de astaxantina a la solución acuosa del coloide protector se produce una precipitación del derivado de astaxantina y de esta manera la formación de nanopartículas del derivado de astaxantina, donde el derivado de astaxantina se presenta amorfo de manera preponderante o total. De esta manera 55 se obtienen las dispersiones acuosas del derivado de astaxantina donde las partículas presentan una granulometría

promedio (promedio en volumen) en el rango de 10 a < 1000 nm, principalmente en el rango de 20 a 500 nm y especialmente en el rango de 50 a 300 nm, determinada por dispersión de la luz.

Los solventes orgánicos usados para la preparación de la suspensión de acuerdo con una segunda realización del proceso de la invención por lo regular son miscibles con agua. Por un solvente orgánico miscible con agua se entienden aquellos solventes que son miscibles con agua a 25 °C en al menos 10 % en volumen, principalmente en al menos 50 % en volumen o completamente. El solvente orgánico empleado en la etapa a) de la segunda forma de realización es preferiblemente miscible con agua o se prefiere una mezcla de agua y un solvente orgánico miscible con agua. Se prefieren aquellos solventes orgánicos que se componen de carbono, hidrógeno y oxígeno y son miscibles con agua. A presión normal, el solvente orgánico tiene preferentemente un punto de ebullición por debajo de 200 °C.

Se seleccionan preferiblemente solventes orgánicos, miscibles con agua de los grupos de los alcoholes de C₁-C₄, alcandioles de C₂-C₄, cetonas de C₃-C₄, éter-alcoholes con 3 a 6 átomos de C y éteres cíclicos con 4 a 5 átomos de C. Ejemplos de solventes miscibles con agua preferidos son metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, propandiol, éter metílico de etilenglicol, éter 1-metílico de 1,2-butandiol, éter 1-n-propílico de 1,2-propandiol, tetrahidrofurano o acetona.

Preferentemente, en el caso de la preparación de acuerdo con la segunda forma de realización se procede de tal manera que la solución del derivado de astaxantina en el solvente orgánico o una mezcla de solvente orgánico y agua que tiene una temperatura de al menos 30 °C, principalmente de al menos 50 °C, particularmente preferible de al menos 100 °C, por ejemplo 30 a 200 °C, principalmente 50 a 190 °C o 80 a 180 °C, se introduce a una solución acuosa del coloide protector proteínico y de esta manera se provoca que el derivado de astaxantina se precipite o se emulsione. La solución acuosa del coloide protector tiene preferentemente una temperatura por debajo de la temperatura de la solución del derivado de astaxantina y preferentemente no sobrepasa una temperatura de 50 °C. La temperatura y la cantidad de la solución acuosa del coloide protector proteínico se seleccionan preferentemente de tal manera que resulta una temperatura de mezcla por debajo de 100 °C, por ejemplo en el rango de 20 a 80 °C.

Las condiciones de la disolución se seleccionan preferentemente de tal modo que el tiempo necesario para disolver no sea mayor a 20 segundos, principalmente no mayor a 10 segundos y especialmente no mayor a 2 segundos, por ejemplo 0,1 a 20 segundos o 0,1 a 1 sec. Preferentemente, la disolución se efectúa bajo presión, por ejemplo a una presión en el rango de 10 a 100 bares y principalmente en el rango de 20 a 80 bares.

La concentración de derivado de astaxantina en la solución por lo regular se encuentra en el rango de 0,1 a 10 % en peso. La solución del derivado de astaxantina puede contener opcionalmente otros componentes de la composición de la invención que son solubles en el solvente o en la mezcla de solvente / agua. Entre éstos se encuentran principalmente los antioxidantes, emulsionantes y aceites mencionados previamente.

La concentración de coloide protector proteínico en la solución acuosa por lo regular se encuentra en el rango de 0,1 a 10 % en peso. La solución del coloide protector proteínico puede contener opcionalmente otros componentes de la composición de la invención que son solubles o capaces de suspenderse en agua. Entre éstos se cuentan principalmente los ablandadores y conservantes mencionados previamente.

Las cantidades relativas de solución del derivado de astaxantina y de la solución acuosa del coloide protector proteínico por lo regular se seleccionan de tal manera que la fracción de cantidad de los componentes allí contenidos correspondan esencialmente a las fracciones de cantidad de estos compuestos en composiciones de acuerdo con la invención.

La disolución y la introducción a la solución del coloide protector proteínico se realizan preferentemente de manera análoga al procedimiento descrito en la EP 65193. Se hace referencia a la EP 65193 y a los ejemplos de esta solicitud respecto de una descripción detallada de aparatos.

Con frecuencia se procede de tal modo que el derivado de astaxantina, se disuelve opcionalmente junto con el agente de antioxidación, opcionalmente el emulsionante y opcionalmente el aceite en el solvente orgánico o una mezcla de solvente orgánico y agua en las condiciones previamente mencionadas, en una o varias etapas, preferentemente a temperatura elevada y presión elevada y se introduce tan rápida como sea posible a la solución acuosa del coloide protector que puede contener otros componentes, tales como conservantes y ablandadores, en cuyo caso la introducción se efectúa lo más rápido posible y se proporcionan medidas adecuadas para la homogeneización de la solución acuosa del coloide protector y de la solución introducida del derivado de astaxantina.

Principalmente se procede de tal modo que el derivado de astaxantina en el solvente orgánico o en una mezcla de agua y solvente orgánico, se calienta opcionalmente junto con los otros componentes de la solución y se mezcle continuamente, opcionalmente introduciendo otro solvente, en cuyo caso se genera una corriente de volumen de la solución del derivado de astaxantina, la cual se mezcla con una corriente de volumen de la solución del coloide protector en un dispositivo de mezcla adecuado, por ejemplo en un mezclador estático o dinámico, en cuyo caso se obtiene la suspensión acuosa del derivado de astaxantina, que contiene el coloide protector proteínico. Las

corrientes de volumen se seleccionan de tal manera que las fracciones de cantidad de los componentes contenidas allí corresponden esencialmente a las fracciones de cantidades en las composiciones de la invención.

Las dispersiones acuosas del derivado de astaxantina obtenidas de esta manera contienen normalmente 0,01 a 5 % en peso del derivado de astaxantina y 0,1 a 10 % en peso del coloide protector proteínico.

5 La dispersión obtenida de esta manera puede introducirse a continuación a un proceso de secado. El secamiento puede efectuarse en una o varias etapas. Preferentemente primero en la etapa a) se concentra la dispersión obtenida preferentemente a un contenido de derivado de astaxantina en el rango de 1 a 20 % en peso, y en seguida se realiza la propia etapa de secamiento.

10 El reconcentramiento puede efectuarse en dispositivos usuales para esto, por ejemplo en instalaciones para evaporación tales como evaporadores de película delgada y similares.

15 El secamiento puede efectuarse según procesos usuales para la producción de polvos a partir de dispersiones acuosas. Han de mencionarse, por ejemplo, secamiento por aspersión, enfriamiento por aspersión, liofilización, formulación de aspersión o granulación de aspersión, en cuyo caso se prefieren secamiento por aspersión y formulación de aspersión, es decir secamiento por aspersión en presencia de un polvo inerte fluidizado en lecho fluidizado. Opcionalmente, el secamiento puede efectuarse en presencia de un material de recubrimiento. Como materiales de recubrimiento son adecuados almidón de maíz, ácido silícico o también fosfato tricálcico.

20 Los polvos de la invención pueden suspenderse directamente en aceites adecuados para productos alimenticios. Al suspender, de manera sorprendente el derivado de astaxantina, o la cantidad principal del derivado de astaxantina contenido en el polvo, pasa a la fase oleosa de tal modo que se obtienen soluciones del derivado de astaxantina en un aceite. A diferencia de los polvos secos de astaxantina del estado de la técnica, para esto el polvo no tiene que transferirse previamente a una suspensión acuosa. De conformidad con esto, las composiciones de la invención son adecuadas de manera particular para la preparación de comida para animales. Además, se ha mostrado que al incorporar una dispersión acuosa de la composición de la invención, en lo sucesivo denominada también redispersado acuoso, a un aceite adecuado para productos alimenticios, el paso del derivado de astaxantina a la fase oleosa tiene lugar mucho más rápido y completo e incluso a temperaturas más bajas que en el caso de composiciones pulverulentas de la astaxantina misma comparables.

25 De conformidad con esto, la presente invención también se refiere al uso de las composiciones de la invención para producir soluciones del derivado de astaxantina en aceites adecuados para productos alimenticios así como al uso de las composiciones para producir preparaciones de comida para animales, principalmente preparaciones sólidas de comida para animales, especialmente preparaciones de comida para animales en forma de pienso aglomerado.

30 De conformidad con esto, otro objeto de la invención se refiere a un proceso para producir preparaciones de comida para animales, principalmente preparaciones sólidas de comida para animales, especialmente pienso aglomerado, que comprende:

35 α) preparación de una composición pulverulenta según la invención tal como se describe aquí y en las reivindicaciones;

β) incorporación de la composición a un aceite líquido, adecuado para productos alimenticios con la obtención de una solución líquida, diluida del derivado de astaxantina en el aceite líquido; y

40 γ) mezclado de la solución líquida obtenida en la etapa β) con los componentes de la preparación de comida para animales o impregnación de una preparación sólida de comida para animales con la solución líquida obtenida en la etapa β).

45 El aceite empleado en la etapa β) puede ser de procedencia sintética, mineral, vegetal o animal. Son ejemplos aceites vegetales como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de germen de maíz, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de cardo, aceite de germen de trigo, aceite de arroz, aceite de coco, aceite de almendras, aceite de hueso de albaricoque, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de aguacate, aceite de jojoba, aceite de avellana, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de pistacho, triglicéridos de ácidos grasos vegetales de cadena media (= C₈-C₁₀) (llamados aceites MCT) y aceites PUFA (PUFA, por polyunsaturated fatty acids, o ácidos grasos poliinsaturados) tales como ácido eicosapentanoico (EPA), aceite docosahexanoico (DHA) y ácido α-linolénico), además triglicéridos semisintéticos, por ejemplo triglicéridos de ácido caprílico /ácido caproico tales como los del tipo Miglyol, además aceite de parafina, poliisobutenos hidrogenados líquidos, escualana, escualeno, además aceites y grasas animales 50 como aceites de pescado, incluidos aceite de caballa, de espadín, de atún, de rodaballo o halibut, de bacalao y de salmón.

55 Se prefieren aceites vegetales y aceites de origen animal que sean líquidos a 40 °C, principalmente aceites vegetales como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de cardo, aceite de germen de maíz, aceite de olivas, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de arroz, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceite de palma, aceite de palmiste, aceites PUFA, aceites MCT, además aceite de pescado, así como mezclas de estos aceites.

En una forma preferida de realización de la invención, el aceite empleado en la etapa β) comprende en al menos 50 % en peso y principalmente en al menos 80 % en peso, respecto de la cantidad total del aceite comestible empleado en la etapa β), al menos un aceite comestible seleccionado de aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja y aceite de pescado.

5 Los aceites empleados en la etapa β) pueden ser aceites refinados o aceites crudos, que contienen además impurezas específicas del origen, tales como proteínas, fosfato, sales de metal alcalino (térreo) y similares en cantidades usuales. Los aceites empleados en la etapa β) también pueden contener cantidades bajas de agua emulsionada o diluida, aunque preferentemente no más de 10 % en peso, principalmente no más de 1 % en peso, respecto de la cantidad total del aceite empleado en la etapa b).

10 La incorporación de la composición pulverulenta al aceite adecuado para productos alimenticios se efectúa normalmente a temperaturas por debajo de 100 °C, preferentemente a temperaturas no mayores a 95 °C y especialmente no mayores a 90 °C y preferentemente a temperaturas en el rango de 20 a < 100 °C, principalmente en el rango de 25 a 95 °C y especialmente en el rango de 30 a 90 °C.

15 Preferentemente se calienta el aceite al que se incorpora la composición pulverulenta del derivado de astaxantina. Por lo regular, la temperatura del aceite calentado se encuentra preferentemente por debajo de 100 °C y principalmente no es mayor a 95 °C y especialmente no mayor a 90 °C, y se encuentra preferentemente en el rango de 25 a < 100 °C, principalmente en el rango de 30 a 95 °C y especialmente en el rango de 35 a 90 °C.

20 Normalmente, las cantidades relativas de aceite y de la composición de la invención se seleccionan de tal manera que el contenido de derivado de astaxantina se encuentra en la solución resultante en el rango de 10 ppm (= 0,001 % en peso) hasta aproximadamente 1 % en peso, con frecuencia en el rango de 20 ppm hasta 0,5 % en peso, principalmente en el rango de 50 ppm hasta 0,2 % en peso, respecto de la cantidad total de aceite más el derivado de astaxantina.

25 A manera de ejemplo puede procederse de tal modo que en un recipiente adecuado se pone un aceite adecuado para productos alimenticios que tiene un punto de fusión no mayor a 40 °C, opcionalmente se calienta previamente a la temperatura deseada y a esto se adiciona la composición de la invención mientras se entremezcla, en cuyo caso la adición puede efectuarse en una porción, en varias porciones o de manera continua. La composición de la invención que se adiciona puede calentarse previamente a la temperatura deseada, lo cual no se requiere fundamentalmente.

30 El tiempo necesario para alcanzar la disolución depende de modo natural de la temperatura, del aceite seleccionado y de las circunstancias relacionadas con los aparatos, y se encuentra normalmente en el rango de 1 min. a 120 min. El experto en la materia puede determinar el tiempo requerido mediante experimentos rutinarios.

A continuación de la disolución de la composición de la invención, la solución oleosa obtenida puede enfriarse, siempre que se requiera, por ejemplo mediante intercambiadores de calor adecuados o diluyendo con un aceite comestible frío el cual puede ser igual o distinto del aceite usado para disolver en la etapa β).

35 De esta manera se obtienen soluciones estables de derivados de astaxantina en aceites adecuados para productos alimenticios. Estas soluciones se distinguen porque el derivado de astaxantina contenido en ellas presenta un alto contenido de all-trans-isómeros, el cual por lo regular se encuentra por encima de 80 %, principalmente por encima de 90 %.

40 Las soluciones obtenidas de esta manera contienen, además del derivado de astaxantina, las sustancias contenidas en la composición, las cuales no tienen necesariamente que disolverse así como opcionalmente otros aditivos tales como estabilizadores de oxidación y dispersantes lipofílicos.

45 Se entiende por sí mismo que las soluciones obtenidas en la etapa β) pueden contener cantidades bajas de agua del aceite adecuado para productos alimenticios, empleado para su preparación. Sin embargo, con frecuencia el contenido de agua no es mayor a 10 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 10 % en peso, con frecuencia de 0,5 a 8 % en peso, y en una forma especial de realización de la invención no es mayor a 0,5 % en peso, respecto del aceite contenido en la solución.

50 Las soluciones del derivado de astaxantina que pueden obtenerse según el método de la invención son estables durante el almacenamiento y pueden conservarse por períodos de tiempo más largos antes de seguir usándolas, sin que se produzca una pérdida de actividad de una manera significativa, por ejemplo por la isomerización y/o la degradación por oxidación. Principalmente se distinguen por un alto contenido de all-trans-isómeros del derivado de astaxantina empleado y por un contenido comparativamente bajo de productos de descomposición del derivado de astaxantina.

El proceso según la invención se integra con frecuencia directamente a los procesos para seguir procesando las soluciones del derivado de astaxantina.

Las soluciones del derivado de astaxantina que pueden obtenerse según el proceso de la invención son adecuadas de manera ventajosa como aditivo a los productos alimenticios para animales, a los productos alimenticios para alimentación de humanos, a los productos de complemento alimenticio, a productos farmacéuticos o productos cosméticos. Las soluciones pueden emplearse preferiblemente como aditivo para comida en la alimentación de animales, por ejemplo en la producción de comida para animales mediante la incorporación por mezcla a una masa de alimento para animales antes o durante la extrusión o la aplicación o aspersión a un aglomerado de comida para animales. La aplicación como aditivo de comida para animales se efectúa principalmente mediante aspersión directa de las formulaciones de la invención, por ejemplo como la llamada "post-pellaing liquid application" (aplicación líquida después del peletizado). Los aglomerados (pellas) de comida para animales se cargan preferentemente con las formulaciones a presión reducida.

De conformidad con esto, la presente invención también se refiere a la producción de productos alimenticios para animales, tales como forrajes, piensos, productos alimenticios para la alimentación de humanos, productos complementos alimenticios, así como la producción de productos farmacéuticos o productos cosméticos usando las soluciones del derivado de astaxantina preparadas de acuerdo con la invención. Estos productos contiene, además de los componentes usuales para estos productos, el aceite empleado en la etapa β), el coloide protector proteínico, el derivado de astaxantina y opcionalmente otros componentes de la composición de la invención.

El proceso comprende las siguientes etapas:

- α) preparación de una composición pulverulenta según la invención;
- β) incorporación de las composición pulverulenta a un aceite líquido, adecuado para productos alimenticios, con la obtención de una solución líquida diluida del derivado de astaxantina en el aceite líquido; y
- γ) mezclado de la solución líquida obtenida en la etapa β) con los componentes de la preparación de comida para animales o impregnado de una preparación de comida para animales con la solución líquida obtenida en la etapa β).

Las formas de realización preferidas se refieren a productos alimenticios para animales, principalmente a productos alimenticios para peces, que comprenden aceite líquido a 30 °C, el diluyente sólido y el derivado de astaxantina. Productos de este tipo contienen el derivado de astaxantina contenido en la solución normalmente en una cantidad de 10 a 100 ppm, respecto del peso total del producto, en cuyo caso el derivado de astaxantina por lo regular tiene una configuración all-trans en más de 70 %, principalmente en al menos 80 % y especialmente en al menos 90 %.

Los componentes típicos en la comida para animales son fuentes de carbohidratos, principalmente harinas de cereales como harina de trigo o de maíz, harina de soja, pero también azúcar y alcoholes de azúcar, además componentes que contienen proteína tales como concentrado de soja, harina de pescado, glútenes como gluten de maíz o de trigo, aceites y grasas, por ejemplo los aceites comestibles mencionados previamente, pero también otras grasas de origen vegetal o animal, además nutracéuticos como aminoácidos libres, sus sales, vitaminas y microelementos, así como opcionalmente adyuvantes de procesamiento como, por ejemplo, lubricantes, productos anti-bloqueo, materiales de carga inertes y similares, y opcionalmente conservantes. Composiciones típicas para comida para animales contienen, por ejemplo, harina de cereal en una cantidad, por ejemplo, de 3 a 20 % en peso, gluten, por ejemplo, en una cantidad de 1 a 30 % en peso, una o varias fuentes de proteína, por ejemplo concentrado de soja y/o harina de pescado, en una cantidad total, por ejemplo, de 10 a 50 % en peso, grasas y/o aceites en una cantidad, por ejemplo, de 10 a 50 % en peso, opcionalmente una o más vitaminas en una cantidad total, por ejemplo, de 0,1 a 2 % en peso y opcionalmente aminoácidos en una cantidad, por ejemplo, de 0,1 a 5 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de los componentes del producto alimenticio para animales.

Una forma de realización especial de estos productos se refiere a aglomerados (pellas) de producto alimenticio, especialmente pellas de alimento para animales para la alimentación de peces, los cuales están cargados con la solución del derivado de astaxantina que puede obtenerse de acuerdo con la invención. Pellas de este tipo contienen el derivado de astaxantina contenido en la solución normalmente en una cantidad de 10 a 100 ppm, respecto del peso total del producto alimenticio para animales. La producción de tales pellas se efectúa por lo regular remojando pellas convencionales con una solución del derivado de astaxantina que puede obtenerse según la invención, preferentemente a presión reducida, en cuyo caso el remojo puede efectuarse de manera continua o preferentemente discontinua. A manera de ejemplo, los pellas convencionales pueden ponerse en un recipiente adecuado, el recipiente se evacúa y luego se asperge aceite entremezclando los pellas y a continuación se ventilan. De esta manera se logra una penetración de la composición oleosa de la invención a los pellas. Opcionalmente puede aplicarse vacío nuevamente y asperger nuevamente la solución del derivado de astaxantina o un aceite líquido, adecuado para productos alimenticios de la manera descrita previamente. De esta manera se obtienen pellas (aglomerados) que contienen en el núcleo el aceite y el derivado de astaxantina.

REIVINDICACIONES

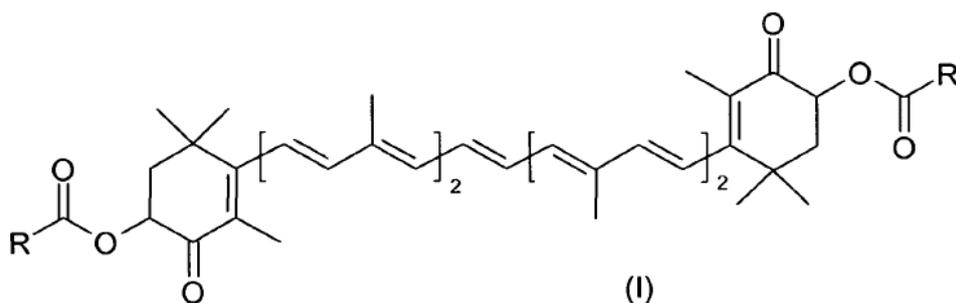
1. Composición pulverulenta de un derivado de astaxantina que se compone de:

i) un derivado de astaxantina en una cantidad de 1 a 50 % en peso, respecto del peso total de la composición,

5 ii) al menos un coloide protector proteínico en una cantidad de al menos 10 a 70 % en peso, respecto del peso total de la composición, y

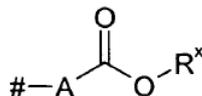
iii) opcionalmente uno o varios aditivos adecuados para productos alimenticios en una cantidad de hasta 89 % en peso, respecto del peso total de la composición,

en cuyo caso el derivado de astaxantina se compone en al menos 70 % en peso de al menos un compuesto de la fórmula I



10

donde R representa un residuo de la fórmula



donde # significa la conexión al grupo carbonilo, A representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o representa $-\text{CH}=\text{CH}-$ y R^x representa alquilo de C_1-C_4 .

15 2. Composición según la reivindicación 1, donde en la fórmula I el residuo R^x significa metilo o etilo y A representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

3. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, donde el coloide protector se selecciona entre caseína, caseinatos, proteínas de suero de leche, prolaminas y sus mezclas.

4. Composición según la reivindicación 3, donde el coloide protector comprende caseína y/o caseinato.

20 5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes que contiene además al menos otro aditivo adecuado para productos alimenticios que se selecciona entre estabilizadores de oxidación, emulsionantes, ablandadores, formadores de película, materiales de carga, aceites, modificadores de flujo y agentes de pulverización.

25 6. Composición según la reivindicación 5 que contiene al menos un ablandador que se selecciona entre mono-, di- y oligosacáridos y alcoholes de azúcar y sus mezclas.

7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes donde el derivado de astaxantina está presente en al menos un 70 % en forma de all-trans.

30 8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes donde una dispersión acuosa de las partículas del polvo en agua tiene una granulometría promedio (promedio en peso) en el rango de 10 a 2000 nm, determinada mediante difracción de luz.

9. Composición según una de las reivindicaciones precedentes que puede obtenerse mediante un proceso que comprende las etapas siguientes:

a) preparación de una dispersión acuosa del derivado de astaxantina que contiene al menos un coloide protector proteínico, en cuyo caso el derivado de astaxantina se compone en al menos en 70 % en peso del compuesto de la fórmula I; y

35

b) secamiento de la dispersión acuosa.

- 10.** Composición según la reivindicación 9, donde la dispersión acuosa del derivado de astaxantina puede obtenerse mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:
- a1) disolución del derivado de astaxantina en un solvente orgánico que se compone de carbono, hidrógeno y oxígeno,
- 5 a2) mezclado de la solución obtenida en la etapa a1) con una composición acuosa que contiene al menos un coloide protector proteínico en forma disuelta.
- 11.** Proceso para producir una composición según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende las siguientes etapas:
- 10 a) preparación de una dispersión acuosa del derivado de astaxantina que contiene un coloide protector proteínico, en cuyo caso el derivado de astaxantina se compone del compuesto de la fórmula I en al menos 70 % en peso; y
- b) secamiento de la dispersión acuosa.
- 12.** Proceso según la reivindicación 11, en el cual la preparación de la dispersión acuosa del derivado de astaxantina comprende las siguientes etapas:
- 15 a1) disolución del derivado de astaxantina en un solvente orgánico que se compone de carbono, hidrógeno y oxígeno,
- a2) mezclado de la solución obtenida en la etapa a1) con una composición acuosa que contiene al menos un coloide protector proteínico en forma disuelta.
- 13.** Proceso según la reivindicación 11, en el cual la preparación de la dispersión acuosa en la etapa i) comprende el mezclar el derivado de astaxantina sólido con una solución acuosa del coloide protector y el moler la mezcla.
- 20 **14.** Proceso según una de las reivindicaciones 11 a 13, en el cual el secamiento de la dispersión acuosa se efectúa mediante secamiento por aspersión o formulación por aspersión.
- 15.** Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 10 para producir preparaciones de comida para animales, principalmente preparaciones sólidas de comida para animales, especialmente preparaciones de comida para animales en forma de aglomerados o pellas.
- 25 **16.** Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 10 para producir soluciones del derivado de astaxantina en un aceite adecuado para productos alimenticios.
- 17.** Proceso para producir preparaciones de comida para animales, principalmente de preparaciones sólidas de comida para animales, especialmente de aglomerados (pellas), el cual comprende:
- 30 α) preparación de una composición pulverulenta según una de las reivindicaciones 1 a 10;
- β) incorporación de la composición pulverulenta a un aceite líquido, adecuado para productos alimenticios, con la formación de una solución líquida diluida del derivado de astaxantina en el aceite líquido; y
- γ) mezclado de la solución líquida obtenida en la etapa β) con los componentes de la preparación de comida para animales o impregnado de una preparación sólida de comida para animales con la solución líquida obtenida en la etapa β).