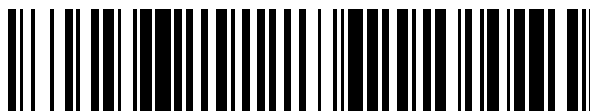


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 416**

51 Int. Cl.:

A23L 1/275 (2006.01)

F28D 3/00 (2006.01)

C07C 403/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2010** **E 10707006 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012** **EP 2403361**

54 Título: **Procedimiento para la producción de disoluciones de carotenoide**

30 Prioridad:

04.03.2009 EP 09154304

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:

ENGEL, ROBERT y
RUMPF, BERND

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 416 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

Procedimiento para la producción de disoluciones de carotenoide.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de disoluciones de carotenoide en un aceite adecuado para alimentos. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para disolver un carotenoide, en particular astaxantina, en un aceite adecuado para alimentos mediante el calentamiento de una suspensión del carotenoide, especialmente de la astaxantina, en el aceite y el enfriamiento brusco posterior (*quenching*) de la disolución obtenida.

Los carotenoides se utilizan en gran medida con fines farmacéuticos o cosméticos así como en la industria alimentaria. En la industria alimentaria los carotenoides se usan como aditivos colorantes y suplementos alimenticios esenciales. Un problema esencial en la administración de carotenoides es su reducida solubilidad en agua y la escasa biodisponibilidad asociada con ello. Este problema es especialmente pronunciado en el caso de la astaxantina. Por este motivo los carotenoides y en particular la astaxantina y sus derivados no pueden utilizarse como tales, sino que deben pasarse convertirse en una formulación que garantice una biodisponibilidad suficiente de estas sustancias. Debido a la inestabilidad química de los carotenoides (los compuestos son estables a la oxidación y tienden además a la formación de isómeros de configuración inactivos mediante la isomerización *cis-trans* de los dobles enlaces exocíclicos), la formulación de estos compuestos representa un reto especial. A este respecto son especialmente interesantes las formulaciones líquidas de los carotenoides, especialmente de la astaxantina, en aceites comestibles, es decir adecuados para alimentos.

El documento WO2006/125591 describe la producción de disoluciones de carotenoide en aceites adecuados para alimentos, en la que en primer lugar se proporciona una suspensión del carotenoide en fase oleosa, se calienta la suspensión durante un tiempo corto mediante mezclado continuo con un aceite caliente, para disolver el carotenoide, y se enfría bruscamente la disolución de carotenoide caliente así obtenida, mezclándola de manera continua con un aceite frío, adecuado para alimentos. Este procedimiento está unido a una serie de desventajas. Por un lado, el enfriamiento brusco con un aceite frío conduce a fuerte dilución de la disolución de carotenoide, de modo que en la disolución de carotenoide caliente debe ajustarse una concentración de carotenoide comparativamente elevada. Debido a la escasa solubilidad y la reducida velocidad de disolución de los carotenoides en tales aceites, deben usarse temperaturas comparativamente elevadas y/o los tamaños de partícula del carotenoide en la suspensión deben ser muy reducidos. Así, por regla general en el caso de la astaxantina son necesarias temperaturas por encima de los 150°C, para con tamaños de partícula representativos ($D_{4.3} > 2 \mu\text{m}$) alcanzar una concentración de 1500 ppm en la disolución caliente. Sin embargo, a estas temperaturas se produce ya una degradación considerable de la astaxantina por la formación del isómero *cis* no deseado. Además en el caso de aceites no refinados existe el peligro de que en los aparatos se formen deposiciones por reacciones de descomposición en el aceite.

La presente invención se basa por consiguiente en el objetivo de proporcionar un procedimiento más eficaz para la producción de disoluciones de carotenoide en aceites adecuados para alimentos, que supere en particular las desventajas del estado de la técnica. Este objetivo se soluciona mediante el procedimiento descrito a continuación.

La invención se refiere por consiguiente a un procedimiento para la producción de disoluciones de carotenoide en un aceite adecuado para alimentos, que comprende:

i. proporcionar una suspensión del carotenoide en un aceite adecuado para alimentos,

ii. calentar de manera continua una corriente de la suspensión de carotenoide, obteniendo una disolución de carotenoide caliente, y

iii. enfriar bruscamente de manera continua la disolución de carotenoide caliente,

en el que, para el calentamiento continuo, se hace pasar la suspensión de carotenoide como película de líquido fina por encima de una superficie de intercambio de calor calentada.

El procedimiento según la invención está unido a una serie de ventajas. Realizar según la invención el calentamiento permite un calentamiento especialmente rápido de la suspensión de carotenoide hasta una temperatura necesaria para disolver el carotenoide, dado que mediante el modo de proceder según la invención se consiguen valores de transmisión térmica elevados. Esto conduce no sólo a una reducción del tiempo necesario para la disolución, sino que permite también la producción de disoluciones concentradas, sin que deban emplearse temperaturas elevadas a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. El calentamiento según la invención conduce además a un aporte de temperatura especialmente uniforme a la suspensión de carotenoide, y se evitan eficazmente picos de temperatura, que provocarían una descomposición o isomerización del carotenoide. Además de esta manera puede reducirse o incluso evitarse un ensuciamiento del aceite. Mediante el enfriamiento brusco se evita a su vez en gran medida o

completamente una cristalización del carotenoide. A este respecto debe tenerse en cuenta que ya pequeñas cantidades de carotenoide no disuelto en la disolución de producto son molestas y que además sólo se disuelven, si acaso, de manera extremadamente lenta. Además mediante el enfriamiento rápido se reduce eficazmente la descomposición o isomerización del carotenoide.

- 5 El procedimiento según la invención se explica ahora detalladamente a continuación. Formas de realización preferidas del procedimiento según la invención se indican a continuación y en las reivindicaciones dependientes.

Por aceite adecuado para alimento se entiende en el sentido de la invención un aceite autorizado para la alimentación animal y/o humana. Este aceite se denomina a continuación también aceite comestible. El aceite comestible puede ser de origen sintético, mineral, vegetal o animal. Ejemplos son aceites vegetales tales como
 10 aceite de haba de soja, aceite de palma, aceite de pepita de palma, aceite de girasol, aceite de germen de maíz, aceite de linaza, aceite de semilla de algodón, tocoferoles, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de germen de trigo, aceite de arroz, aceite de coco, aceite de almendra, aceite de semilla de albaricoque, aceite de aguacate, aceite de jojoba, aceite de avellana, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de pistacho, triglicéridos de cadena media (= C₈-C₁₀) de ácidos grasos de origen vegetal (los denominados aceites de triglicéridos de cadena media) y
 15 aceites PUFA (PUFA = aceites grasos poliinsaturados (*polyunsaturated fatty acids*) tales como ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido docosahexaenoico (DHA) y ácido α -linolénico), además triglicéridos semisintéticos, por ejemplo triglicéridos de ácido caprílico/ácido cáprico tales como los de tipo migliol, además oleostearina, aceite de parafina, estearato de glicerilo, miristato de isopropilo, adipato de diisopropilo, éster acetilsteárilico del ácido 2-etilhexanoico, poliisobutenos hidratados líquidos, escualano, escualeno, además aceites y grasas animales tales
 20 como manteca, sebo, aceites de pescado incluyendo aceite de caballa, sardina, atún, fletán, bacalao y salmón así como combinaciones comerciales de aceite de pescado tales como aceite de pescado sudamericano, aceite de pescado escandinavo y aceite de pescado de alacha, así como además lanolina. Naturalmente también son adecuadas mezclas de estos aceites.

Se prefieren en particular aceites vegetales tales como aceite de haba de soja, aceite de palma, aceite de pepita de
 25 palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de germen de maíz, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de arroz, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceites PUFA, aceites de triglicéridos de cadena media, además aceites de pescado, combinaciones de aceite de pescado así como mezclas de estos aceites, en particular aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de haba de soja, aceite de pescado, aceite de pepita de palma y aceites de triglicéridos de cadena media.

30 En una forma de realización especialmente preferida de la invención el aceite usado para la producción de las suspensiones de carotenoide y disoluciones de carotenoide calientes comprende al menos un 50% en peso, en particular al menos un 80% en peso, con respecto a la cantidad total de los aceites utilizados en las etapas i. y dado el caso ii., de al menos un aceite con un porcentaje alto, es decir al menos el 60% en peso de ácidos grasos C₈ a C₁₄, en particular ácidos grasos C₈ a C₁₀, en particular al menos un aceite comestible seleccionado de entre aceite
 35 de pepita de palma y aceites de triglicéridos de cadena media.

En el caso de los aceites usados puede tratarse de aceites refinados o aceites en bruto, que aún contienen impurezas específicas de su origen tales como proteínas, fosfato, sales de metales alcalinos/alcalinotérreos y similares en cantidades habituales. Los aceites utilizados en el procedimiento según la invención también pueden
 40 contener pequeñas cantidades de agua, sin embargo preferiblemente no más del 10% en peso, por ejemplo del 0,1 al 10% en peso, con frecuencia del 0,5 al 8% en peso, con respecto al aceite. En una forma de realización especial de la invención el aceite comestible contiene no más del 0,5% en peso de agua, con respecto a la cantidad total del aceite comestible utilizado.

Carotenoides adecuados según la invención son todos los carotenoides o derivados de carotenoide conocidos, de fuentes naturales o que pueden obtenerse sintéticamente. Ejemplos de estos son los carotenos tales como β -caroteno y licopeno, así como xantofilas tales como luteína, astaxantina, adonirubina, adonixantina, zeaxantina, criptoxantina, citranaxantina, cantaxantina, equinenona, bixina, β -apo-4-carotenal, β -apo-8-carotenal, éster del ácido β -apo-4-caroténico, individualmente o como mezcla. Las ventajas según la invención surten efecto en particular en el caso de las xantofilas y especialmente en el caso de la astaxantina y la cantaxantina y en particular en el caso de la astaxantina. De manera correspondiente una forma de realización especialmente preferible de la invención se refiere
 50 a un procedimiento, en el que como carotenoide se usa astaxantina.

Siempre que en el caso del carotenoide se trate de astaxantina, ésta se utiliza en la etapa i. habitualmente en una pureza, con respecto al isómero todo trans de al menos el 70% en peso, con frecuencia al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso y en particular al menos el 95% en peso. Además del isómero todo trans la astaxantina también puede contener porcentajes de isómeros cis de la astaxantina así como de carotenoides
 55 distintos de la astaxantina. El porcentaje de carotenoides distintos de la astaxantina no superará por regla general el 30% en peso, con frecuencia el 20% en peso, en particular el 10% en peso y de manera especialmente preferible el 5% en peso, con respecto a la cantidad total del carotenoide utilizado.

En particular se usa astaxantina, que cumple los requisitos exigidos para la astaxantina autorizada para alimentos, es decir que contenga menos del 4% en peso carotenoides distintos de la astaxantina, y que presente un contenido en metales pesados de como máximo 10 ppm y que esté compuesta al menos en un 70% en peso, con frecuencia al menos en un 80% en peso, preferiblemente al menos en un 90% en peso de isómeros todo trans.

5 La preparación de una suspensión del carotenoide en el aceite adecuado para alimentos tiene lugar según procedimientos habituales para proporcionar tales suspensiones, tal como se describen en el estado de la técnica. Para ello se tienen en cuenta básicamente procedimientos en los que se suspende en aceite un polvo del carotenoide producido mediante precipitación o de otra manera, así como procedimientos, en los que se lleva un carotenoide sólido en el aceite mediante molienda hasta el tamaño de partícula deseado.

10 La suspensión de carotenoide puede producirse de manera continua o de manera discontinua.

En particular la preparación de la suspensión de carotenoide tiene lugar en la etapa i. del procedimiento según la invención mediante la molienda del carotenoide, que presenta preferiblemente la pureza mencionada anteriormente, en particular de astaxantina, en el aceite adecuado para alimentos. Para ello se suspenderá por regla general el carotenoide en primer lugar en el aceite, obteniendo una suspensión de carotenoide de partículas gruesas, y a continuación triturando las partículas de carotenoide en un dispositivo de molienda adecuado hasta el tamaño de partícula deseado. Como dispositivos de molienda pueden utilizarse los dispositivos habituales conocidos por el experto, por ejemplo molinos de bolas, molinos de perlas o molinos coloidales.

La molienda se realiza por regla general de tal manera que las partículas del carotenoide en la suspensión presentan un diámetro de partícula promedio en volumen en el intervalo de desde 0,5 hasta 50 μm , en particular en el intervalo de desde 0,6 hasta 30 μm y especialmente en el intervalo de desde 0,7 hasta 20 μm . Muy especialmente el diámetro de partícula promedio en volumen se encuentra en el intervalo de desde 0,8 hasta 15 μm . Por diámetro de partícula promedio en volumen se entiende el diámetro de partícula promedio en volumen determinado por medio de difracción de Fraunhofer en una suspensión a del 0,01 al 0,1% en peso diluida del carotenoide en el aceite comestible (valor de $D_{4,3}$).

25 La molienda tiene lugar normalmente a temperaturas por debajo de los 100°C, con frecuencia en el intervalo de desde 20 hasta 90°C y en particular en el intervalo de desde 30 hasta 70°C. La molienda se sigue realizando hasta que se consigue el tamaño de partícula deseado.

La concentración de carotenoide en la suspensión oleosa se selecciona por regla general de tal manera que se encuentra en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 30% en peso, en particular en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 20% en peso. De manera correspondiente se utilizarán para la molienda proporciones correspondientes de aceite y carotenoide.

Dado el caso en el procedimiento según la invención pueden utilizarse agentes habituales para la estabilización de disoluciones o suspensiones de carotenoide tales como dispersantes lipófilos, antioxidantes (estabilizadores frente a la oxidación) y similares. Estos agentes pueden suministrarse durante la preparación de la suspensión, al calentar la suspensión, por ejemplo a través de una corriente de aceite caliente, y/o al enfriar bruscamente la disolución en aceite caliente a través de una disolución de carotenoide más fría.

Ejemplos de antioxidantes son tocoferoles tales como α -tocoferol, palmitato de β -tocoferol, acetato de α -tocoferol, terc-butilhidroxitolueno, terc-butilhidroquinona, terc-butilhidroxianisol, ácido ascórbico, sus sales y ésteres, por ejemplo ascorbato de sodio, ascorbato de calcio, éster de fosfato de ascorbilo y etoxiquina. Los antioxidantes, siempre que se desee, se utilizan normalmente en cantidades de desde 0,001 hasta 20 partes en peso, con respecto a 1 parte en peso del carotenoide. En el caso de los tocoferoles la cantidad utilizada de estabilizador también puede ser mayor.

Dispersantes lipófilos típicos son palmitato de ascorbilo, ésteres de ácido graso de poliglicerina tales como polirricinoleato de poliglicerina 3 (PGPR90), ésteres de ácido graso de sorbitano tales como monoestearato de sorbitano (SPAN60), monooleato de PEG(20)-sorbitol, ésteres de ácido graso de propilenglicol así como fosfolípidos tales como lecitina. Los dispersantes lipófilos, siempre que se desee, se utilizan habitualmente en cantidades de desde 0,1 hasta 10 partes en peso, con respecto a 1 parte en peso del carotenoide. En una forma de realización preferida de la invención no se utiliza ningún dispersante lipófilo.

Además a la suspensión se le pueden añadir sustancias de adición, por ejemplo bases tales como amoníaco, aminoácidos básicos o adsorbentes básicos, para bajar la acidez del aceite usado y con ello conseguir una reducción adicional del grado de isomerización, así como aditivos inertes tales como sulfatos insolubles de metales alcalinotérreos, que como cuerpos sólidos aceleran la molienda y pueden permanecer en la suspensión, porque son fisiológicamente inocuos. En particular son adecuados los carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, dado que como cuerpos sólidos aceleran la molienda, pueden permanecer en la suspensión, porque son

fisiológicamente inocuos y además contribuyen a la reducción de la acidez de los aceites usados. En una forma de realización especialmente preferida de la invención el aceite usado para la producción de las suspensiones de carotenoide comprende al menos un 50% en peso, en particular al menos un 80% en peso, de al menos un aceite con un porcentaje alto, es decir al menos un 60% en peso de ácidos grasos C_8 a C_{14} , en particular ácidos grasos C_8 a C_{10} , en particular al menos un aceite comestible seleccionado de entre aceite de pepita de palma y aceites de triglicéridos de cadena media.

El aceite comestible utilizado para la producción de la suspensión se selecciona habitualmente de entre los aceites comestibles mencionados anteriormente, en particular de entre los aceites comestibles mencionados como preferidos o especialmente preferidos. Para la producción de la suspensión se prefieren los aceites comestibles que son líquidos a 30°C.

El aceite utilizado para la producción de la suspensión puede contener pequeñas cantidades de antioxidantes. Los antioxidantes pueden añadirse también antes, durante o después de moler la suspensión. Además, el aceite utilizado puede contener también pequeñas cantidades de agua, sin embargo preferiblemente no más del 10% en peso, por ejemplo del 0,1 al 10% en peso, con frecuencia del 0,5 al 8% en peso, con respecto al aceite utilizado para la producción de la suspensión. En una forma de realización especial de la invención el aceite comestible utilizado para la producción de la suspensión contiene no más del 0,5% en peso de agua.

En la etapa ii. del procedimiento según la invención la suspensión de carotenoide se calienta de manera continua. Para ello la corriente de la suspensión de carotenoide se hace pasar de manera continua como película de líquido fina por encima de una superficie de intercambio de calor calentada. A este respecto la suspensión producida en la etapa i. puede hacerse pasar como tal o tras la dilución con un aceite adecuado para alimentos como película de líquido fina por encima de la superficie de intercambiador de calor calentada.

Preferiblemente la concentración de carotenoide en la corriente de la suspensión, que se hace pasar como película de líquido por encima de la superficie de intercambio de calor, se encontrará en el intervalo de desde 0,5 hasta 50 g/kg y en particular en el intervalo de desde 1 hasta 20 g/kg. Esta concentración puede ajustarse directamente al producir la suspensión. En el caso de una concentración menor se producirá preferiblemente en primer lugar una suspensión concentrada y a continuación se diluirá ésta con un aceite adecuado para alimentos hasta la concentración preferida para el calentamiento.

El aceite, que se utiliza dado el caso para diluir la suspensión, es un aceite adecuado para alimentos, que se selecciona habitualmente de entre los aceites adecuados para alimentos mencionados anteriormente, en particular de entre los aceites comestibles mencionados como preferidos o especialmente preferidos. El aceite suministrado puede contener pequeñas cantidades de antioxidantes. En una forma de realización especialmente preferida de la invención, el aceite suministrado en la etapa ii. comprende al menos un 50% en peso, en particular al menos un 80% en peso, de al menos un aceite con un porcentaje alto, es decir al menos un 60% en peso de ácidos grasos C_8 a C_{14} , en particular ácidos grasos C_8 a C_{10} , en particular al menos un aceite comestible seleccionado de entre aceite de pepita de palma y aceites de triglicéridos de cadena media.

La corriente de suspensión de carotenoide que debe calentarse, que dado el caso se ha diluido con un aceite adecuado para alimentos, se denominará a continuación también corriente de aceite.

Según la invención la corriente de aceite se hace pasar o se conduce como película de líquido fina por encima de la superficie de intercambiador de calor calentada. Para ello se genera una película de líquido fina sobre la superficie de intercambiador de calor calentada. Mediante el contacto con la superficie de intercambiador de calor caliente se calienta la película de líquido, el carotenoide suspendido se disuelve en el aceite y se forma una película de líquido fina de la disolución de carotenoide caliente. Ésta se retira/aleja de la superficie de intercambiador de calor calentada y se enfría bruscamente, es decir se lleva rápidamente hasta una temperatura baja. Los dispositivos utilizados en el procedimiento según la invención se denominan a continuación también aparatos de capa fina.

La cantidad de aplicación de suspensión, es decir la carga del aparato de capa fina (densidad de rociado) se seleccionada de tal manera que se forma una película de líquido fina, que por regla general no supera un grosor de 2 mm y que normalmente presenta un grosor medio en el intervalo de desde 0,02 hasta 2 mm y con frecuencia en el intervalo de desde 0,05 hasta 1 mm. La densidad de rociado depende por naturaleza del tipo de disposición de intercambiador de calor y se encuentra normalmente en el intervalo de desde 0,1 hasta 2 m³/(m²·h).

El experto conoce en principio los aparatos de capa fina básicamente por el campo de la técnica de la evaporación en capa fina, por ejemplo por W. R. A. Vauck y H. A. Müller, Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik, 10ª edición, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 1994, págs. 620-623. Evaporadores de capa fina pueden utilizarse de manera análoga en el procedimiento según la invención, pudiendo estar modificados los evaporadores de capa fina conocidos, dado que por ejemplo en la etapa i. del procedimiento según la invención no son necesarios dispositivos para separar vapor. En cualquier caso, los dispositivos utilizados en el procedimiento según la invención

para el calentamiento presentan al menos una superficie de intercambiador de calor que puede calentarse así como medios, que permiten hacer pasar la suspensión de carotenoide como película de líquido fina por encima de la superficie de intercambiador de calor. A éstos pertenecen medios para generar una película de líquido fina sobre la superficie de intercambiador de calor así como medios para retirar la disolución de carotenoide caliente de la superficie de intercambiador de calor calentada.

Como aparatos de capa fina pueden mencionarse por ejemplo, según el tipo de formación de película, evaporadores de película descendente, incluyendo evaporadores de película descendente de tubo de corriente en espiral y evaporadores de película descendente de tubo helicoidal, evaporadores de tubo de soplado, evaporadores de rotor, incluyendo Filmtruder de Luwa y evaporadores Sambay, así como evaporadores centrífugos, pudiendo estar modificados los dispositivos mencionados anteriormente para realizar el procedimiento según la invención, por ejemplo omitiendo medios para separar vapor.

Según una primera forma de realización el calentamiento de la corriente de aceite tiene lugar en un aparato de capa fina, calentando la corriente de aceite en un aparato de capa fina, que presenta una o varias superficies de intercambiador de calor dispuestas en vertical. Para ello la corriente de aceite se aplica en la zona superior de las superficies de intercambiador de calor dispuestas en vertical de una manera tal que se forma una película de líquido fina de la suspensión sobre la superficie de intercambiador de calor. La aplicación puede tener lugar por ejemplo con boquillas o preferiblemente por medio de elementos de rasqueta, denominados a continuación también rasquetas. Se prefiere el uso de rasquetas, dado que mediante la operación de rascado se generan turbulencias en la película de líquido aplicada, que permiten un aporte de calor especialmente rápido y uniforme a la película de líquido.

La película de líquido así generada desciende debido a la fuerza de la gravedad a lo largo de la superficie de intercambiador de calor dispuesta en vertical y se calienta a este respecto debido al contacto con la superficie de intercambiador de calor calentada. A este respecto el carotenoide suspendido en aceite se disuelve. En el extremo inferior de la superficie de intercambiador de calor se retira la disolución caliente y se suministra al enfriamiento brusco.

En una configuración preferida de esta forma de realización, las zonas de intercambio de calor están configuradas como tubos dispuestos en vertical calentados desde fuera, de modo que la suspensión se hace pasar por encima de las paredes internas del o de los tubos y se calienta en los mismos.

Una configuración típica son evaporadores de película descendente, incluyendo evaporadores de película descendente de tubo de corriente en espiral y evaporadores de película descendente de tubo helicoidal. A este respecto se trata de dispositivos, que presentan un haz de tubos dispuesto en vertical, calentándose los tubos desde fuera. La suspensión de carotenoide que va a calentarse se aplica a este respecto por medio de boquillas, dado el caso a través de un distribuidor en el extremo superior de los tubos calentados, y desciende como película uniforme por las paredes internas de los tubos. Por regla general las corrientes de líquido se combinan directamente en el extremo inferior de los tubos y se suministran al enfriamiento brusco. Alternativamente puede procederse de tal manera que los tubos sólo se calienten en la zona superior y se enfríen en la zona inferior, de modo que de esta manera se realicen el calentamiento de la suspensión de carotenoide y el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide obtenida a este respecto en un solo aparato.

Los tubos del haz de tubos pueden ser rectos o de forma helicoidal con eje vertical (de manera correspondiente a un evaporador de película descendente de tubo helicoidal). La sección transversal del tubo puede estar conformada de cualquier manera y es por regla general ovalada, tal como por ejemplo circular o elipsoidal, o puede ser también un polígono. Las paredes internas del tubo pueden ser lisas o presentar depresiones, por ejemplo acanaladuras sobrelaminadas de forma roscada (de manera correspondiente a la disposición en un evaporador de película descendente de tubo de corriente en espiral).

En una configuración especialmente preferida de la invención, el aparato de capa fina presenta un tubo vertical calentado desde fuera con una sección transversal de tubo circular, en cuyo interior se encuentra un rotor de eje vertical con elementos de rasqueta/rasquetas, que se extiende al menos por la zona calentada del tubo. A este respecto, las rasquetas pueden estar unidas de manera rígida con el rotor (rotor de alas rígidas) o estar montadas de manera móvil.

La suspensión que va a calentarse se alimenta en la zona superior del tubo y, dado el caso se distribuye a través de un anillo de distribución, de manera uniforme por el perímetro del tubo. A este respecto los elementos de rasqueta del rotor recogen la suspensión y la distribuyen de manera uniforme como película fina sobre la pared interna del tubo. A este respecto, en la zona del intersticio entre la pared interna del tubo y los elementos de rasqueta se forman zonas turbulentas en la película de líquido, que conducen a un aporte de calor rápido y uniforme a la película de líquido. La película de líquido desciende por las paredes internas del tubo y se suministra directamente en el extremo inferior del tubo calentado al enfriamiento brusco. Preferiblemente se procederá de tal manera que se calienten los tubos sólo en la zona superior y se enfríen en la zona inferior, de modo que de esta manera se realicen el calentamiento de la suspensión de carotenoide y el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide obtenida a

este respecto en un solo aparato.

En otra configuración preferida de esta forma de realización, las zonas de intercambio de calor están configuradas como tubos helicoidales calentados desde fuera con una disposición preferiblemente vertical del eje helicoidal. Aparatos de este tipo se describen por ejemplo en *Chemie-Ing. Tech.*, 1970, n.º 6, 349 y siguientes. En este sentido alimenta la suspensión de carotenoide que va a calentarse en el extremo superior del tubo helicoidal, de una manera tal que se forma una película de líquido fina de la suspensión sobre la superficie interna de los tubos helicoidales. Esto puede tener lugar por ejemplo de manera análoga a la disposición de evaporador de película descendente descrita anteriormente. Preferiblemente en paralelo a la corriente de la suspensión se alimentará un gas inerte al tubo helicoidal. Ejemplos de gases inertes son en particular nitrógeno, mezclas de aire-nitrógeno con un porcentaje de oxígeno por debajo del 5% en volumen, así como vapor de agua. La cantidad de gas inerte se selecciona a este respecto de tal manera que en el tubo helicoidal se establece un flujo de película ondulado, de modo que se garantiza intercambio de calor y sustancia intenso. El experto puede determinar la cantidad de gas que debe alimentarse mediante ensayos o cálculos correspondientes. Al mismo tiempo el gas alimentado provoca un transporte del líquido en la dirección de flujo del gas inerte alimentado. La disolución de carotenoide caliente que abandona la parte calentada de los tubos helicoidales se suministra directamente al enfriamiento brusco. Por ejemplo puede procederse de tal manera que se calienten los tubos sólo en una primera zona cercana a la alimentación y enfriando los tubos en la zona alejada de la alimentación, de modo que de esta manera se realicen el calentamiento de la corriente de aceite y el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide obtenida a este respecto en un solo aparato.

El tipo de calentamiento de las superficies de intercambio de calor tiene una importancia secundaria y puede tener lugar por medio de vapor caliente, salmuera, un líquido de calentamiento o por medio de calor por inducción.

El tipo de disposición de intercambiador de calor, la temperatura de la superficie de intercambiador de calor y el tiempo de contacto medio de la suspensión de carotenoide con la superficie de intercambiador de calor se seleccionan de tal manera que antes del enfriamiento brusco en la etapa iii. se obtiene una disolución de carotenoide caliente. Estos parámetros dependen de manera en sí conocida del tipo de carotenoide, la concentración deseada del carotenoide en la disolución caliente y el tipo de aceite adecuado para alimentos. El experto puede determinar los parámetros necesarios mediante procedimientos rutinarios habituales.

Preferiblemente estos parámetros se seleccionan de tal manera que la temperatura de la disolución de carotenoide caliente obtenida se encuentra en el intervalo de desde 50 hasta 200°C, en particular en el intervalo de desde 100 hasta 180°C y especialmente en el intervalo de desde 120 hasta 160°C.

Preferiblemente el calentamiento de la corriente de aceite tienen lugar de la manera más rápida posible, de modo que el tiempo de contacto medio de la suspensión o de la disolución de carotenoide caliente con la superficie de intercambio de calor calentada, calculado desde el inicio del contacto de la suspensión con la superficie de intercambio de calor calentada hasta el enfriamiento brusco, sea lo más breve posible y no supere una duración de 30 segundos, en particular 20 segundos, preferiblemente 10 segundos y especialmente 5 segundos. Normalmente el tiempo de residencia medio de la disolución de carotenoide caliente hasta el enfriamiento brusco ascenderá a de 0,1 a 30 segundos, en particular de 0,1 a 20 segundos, preferiblemente de 0,1 a 10 segundos y especialmente de 0,5 a 5 segundos.

La superficie de la superficie de intercambiador de calor calentada presentará por regla general una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura hasta la que debe calentarse la suspensión. Normalmente la temperatura de la superficie se encuentra al menos 10 K, en particular al menos 20 K, por ejemplo de 10 a 100 K, y en particular de 20 a 50 K por encima de la temperatura hasta la que debe calentarse la suspensión de carotenoide para disolver el carotenoide. Normalmente la temperatura de la superficie de la superficie de intercambiador de calor calentada se encuentra al menos 40 K y en particular al menos 50 K, por ejemplo de 40 a 250 K, y en particular de 50 a 200 K por encima de la temperatura que presenta la suspensión de carotenoide directamente antes del calentamiento.

La concentración del carotenoide en la disolución de carotenoide caliente debe encontrarse preferiblemente en el intervalo de desde 0,5 hasta 30 g/kg y en particular en el intervalo de desde 1 hasta 20 g/kg. La concentración en la disolución de carotenoide caliente puede ajustarse a través de la concentración de carotenoide en la suspensión y la cantidad del aceite adecuado para alimentos dado el caso suministrado. A este respecto es posible diluir la suspensión antes de o durante el calentamiento con un aceite adecuado para alimentos, para ajustar la concentración deseada o producir una suspensión de carotenoide concentrada o diluida de manera correspondiente.

Dado el caso es ventajoso precalentar la suspensión de carotenoide antes del verdadero calentamiento hasta una temperatura a la que aún no se produce una disolución de las partículas de carotenoides en la fase oleosa de la suspensión, por ejemplo hasta temperaturas de hasta 80°C, en particular hasta temperaturas en el intervalo de desde 40 hasta 80°C. La temperatura máxima a la que la velocidad de disolución de las partículas de carotenoide suspendidas en fase oleosa es suficientemente lenta, de modo que no se produzca una disolución, depende por naturaleza del carotenoide utilizado, del tamaño de las partículas de carotenoide así como del aceite usado y el

experto la puede determinar mediante experimentos rutinarios.

En la etapa iii. del procedimiento según la invención la disolución de carotenoide caliente obtenida en la etapa ii. se enfría bruscamente, es decir se enfría lo más rápido posible, para minimizar una descomposición y/o isomerización del carotenoide en la disolución de carotenoide caliente.

5 El enfriamiento brusco puede tener lugar básicamente de cualquier manera, siempre que se garantice un enfriamiento rápido de la disolución de carotenoide caliente. Preferiblemente el enfriamiento brusco se diseña de tal manera que la disolución de carotenoide caliente se enfría en el plazo de como máximo 30 s, preferiblemente en el plazo de como máximo 20 s y en particular en el plazo de como máximo 10 s hasta una temperatura de como máximo 60°C.

10 Según una primera forma de realización el enfriamiento brusco tiene lugar mediante el mezclado de la disolución de carotenoide caliente con una corriente de aceite más fría. El mezclado de la disolución de carotenoide caliente con la corriente de aceite más fría puede tener lugar de cualquier manera, por ejemplo aportando a la disolución de carotenoide caliente en un gran exceso un aceite adecuado para alimentos más frío, que dado el caso contiene carotenoide disuelto, o preferiblemente alimentando un caudal de una corriente de aceite más fría a la corriente de la disolución de carotenoide caliente.

Como corriente de aceite más fría pueden usarse un aceite adecuado para alimentos o preferiblemente una disolución más fría del carotenoide en un aceite adecuado para alimentos.

La temperatura de la corriente de aceite más fría se encontrará por regla general al menos 50 K, con frecuencia al menos 80 K y en particular al menos 100 K por debajo de la temperatura que presenta la disolución de carotenoide caliente tras finalizar el calentamiento, es decir tras abandonar la zona de calentamiento.

20 Normalmente se seleccionarán la cantidad y la temperatura de la corriente de aceite más fría usada para el enfriamiento brusco de tal manera que la temperatura de la disolución de carotenoide obtenida mediante el mezclado ascienda a no más de 60°C, en particular no más de 50°C y especialmente no más de 40°C y por ejemplo se encuentre en el intervalo de desde 10 hasta 60°C, en particular en el intervalo de desde 15 hasta 50°C y especialmente en el intervalo de desde 20 hasta 40°C. Normalmente la corriente de aceite más fría usada para el enfriamiento brusco presenta una temperatura en el intervalo de desde 10 hasta 60°C y en particular en el intervalo de desde 20 hasta 50°C y especialmente en el intervalo de desde 20 hasta 30°C.

La razón de caudal o la razón de las tasas de flujo de la disolución de carotenoide caliente con respecto a la corriente de aceite más fría se encuentra normalmente en el intervalo de desde 1:500 hasta 1:1 y especialmente en el intervalo de desde 1:300 hasta 1:2.

Según una configuración preferida de esta forma de realización el mezclado de la corriente de aceite más fría con la disolución de carotenoide caliente tiene lugar en una bomba de mezclado. El uso de bombas de mezclado conduce a un enfriamiento especialmente rápido de la disolución de carotenoide caliente, y se evita completamente una cristalización del carotenoide. A este respecto debe tenerse en cuenta que ya pequeñas cantidades de carotenoide no disuelto en la disolución de producto son molestas y que además sólo se disuelven, si acaso, de manera extremadamente lenta. Por bombas de mezclado deben entenderse básicamente todas las bombas adecuadas para el desplazamiento de líquido, que en el lado de succión presentan dos conexiones para los líquidos que van a mezclarse. Ejemplos de bombas de mezclado adecuadas son en particular bombas con medios de desplazamiento rotatorios tales como bombas centrífugas, en particular bombas centrífugas configuradas como bomba periférica o bombas de rueda periférica, además bombas rotatorias tales como bombas de rueda dentada y de émbolo giratorio, así como mezcladores de rotor-estator. En una forma de realización preferida de la invención el mezclado de la suspensión de carotenoide caliente con la corriente de aceite más fría tiene lugar usando una bomba periférica, que también se denomina bomba de mezcla de reacción y que por ejemplo puede obtenerse comercialmente bajo la denominación "Reaktionsmischpumpe", por ejemplo de la empresa K-Engineering Mischtechnik und Maschinenbau, Westoverledingen, DE.

En el caso del aceite más frío o la corriente de aceite más fría usada para el enfriamiento brusco se trata por ejemplo de una corriente de un aceite adecuado para alimentos, que es igual a o distinto del aceite suministrado para la producción de la suspensión o suministrado durante el calentamiento, o de una disolución del carotenoide en un aceite adecuado para alimentos. El tipo de aceite contenido en la corriente de aceite más fría tiene una importancia secundaria para la invención, de modo que puede seleccionarse básicamente de todos los aceites adecuados para alimentos mencionados anteriormente. Preferiblemente se selecciona de entre aceite de haba de soja, aceite de palma, aceite de pepita de palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de germen de maíz, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de arroz, aceite de coco, aceite de cacahuete, aceites PUFA, aceites de triglicéridos de cadena media, además aceites de pescado, combinaciones de aceite de pescado así como mezclas de estos aceites, en particular de entre un aceite o una mezcla de aceites del siguiente grupo: aceite de maíz, aceite

de girasol, aceite de haba de soja, aceite de pescado, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de arroz, aceite de coco y aceite de cacahuete.

Según una forma de realización preferida de la invención en el caso de la corriente de aceite más fría se trata de una disolución del carotenoide en un aceite adecuado para alimentos. Mediante el uso de una disolución de carotenoide para el enfriamiento brusco o la dilución de la disolución de carotenoide caliente puede evitarse una dilución excesiva. Como consecuencia son necesarias concentraciones de carotenoide más pequeñas en la disolución de carotenoide caliente, para ajustar la concentración final deseada. Esto tiene como consecuencia que pueden reducirse las temperaturas necesarias para disolver el carotenoide, de modo que se producen menos reacciones de degradación del carotenoide en la disolución caliente. Una ventaja adicional consiste en que se reduce el peligro de una cristalización prematura del carotenoide a partir del aceite. Siempre que se use un aceite caliente para calentar la suspensión de carotenoide, puede reducirse la temperatura del aceite caliente. Esto tiene la ventaja de que pueden reducirse las reacciones de descomposición del aceite y una formación de deposiciones asociada con ello en partes del aparato (el denominado ensuciamiento), que desempeñan un papel especialmente grande en particular en el caso de aceites no refinados.

La concentración de carotenoide en la disolución de carotenoide más fría se encuentra normalmente en el intervalo de desde 0,005 hasta 2 g/kg y en particular en el intervalo de desde 0,01 hasta 1,5 g/kg.

El mezclado de la disolución de carotenoide caliente con la corriente de aceite más fría puede tener lugar de cualquier manera, por ejemplo aportando a la disolución de carotenoide caliente en un gran exceso un aceite adecuado para alimentos más frío o una disolución más fría de un carotenoide en un aceite adecuado para alimentos o preferiblemente alimentando un caudal del aceite más frío o de una corriente de aceite más fría a la corriente de la disolución de carotenoide caliente.

En una segunda forma de realización especialmente preferible de la invención el enfriamiento brusco tiene lugar en un aparato de capa fina enfriado, es decir el enfriamiento brusco tiene lugar pasando la disolución de carotenoide caliente por encima de una superficie de intercambio de calor enfriada.

Para este objetivo se tienen en cuenta básicamente los aparatos de capa fina mencionados anteriormente, prefiriéndose aquellos aparatos de capa fina que presentan como intercambiador de calor uno o varios tubos enfriados desde fuera, por ejemplo un haz de tubos de tubos enfriados desde fuera o en particular un tubo enfriado desde fuera con sección transversal de tubo circular, en cuyo interior se encuentra un rotor de eje vertical con elementos de rasqueta/rasquetas, que se extiende al menos por la zona enfriada del tubo. A este respecto, las rasquetas pueden estar unidas de manera rígida con el rotor (rotor de alas rígidas) o estar montadas de manera móvil.

A este respecto ha demostrado ser especialmente ventajoso que se realicen el calentamiento y el enfriamiento brusco en un único aparato de capa fina, que presenta superficies de intercambiador de calor tanto calentadas como enfriadas. A este respecto, la suspensión de carotenoide se conduce en primer lugar por encima de una superficie de intercambio de calor calentada y a continuación por encima de una superficie de intercambio de calor enfriada. Por ejemplo, en el caso de una disposición vertical de las superficies de intercambiador de calor pueden calentarse las zonas superiores de las superficies de intercambiador de calor y enfriar las zonas inferiores, tal como se explicó anteriormente con el ejemplo de un intercambiador de calor de haz de tubos así como con el ejemplo de un tubo de intercambiador de calor con elementos de rasqueta rotatorios.

El tipo de disposición de intercambiador de calor, la temperatura de la superficie de intercambiador de calor enfriada y el tiempo de contacto medio de la disolución de carotenoide caliente con la superficie de intercambiador de calor enfriada se seleccionan de tal manera que tras el enfriamiento brusco en la etapa iii. se obtiene una disolución de carotenoide, cuya temperatura asciende preferiblemente a no más de 60°C, en particular no más de 50°C y especialmente no más de 40°C y se encuentra por ejemplo en el intervalo de desde 10 hasta 60°C, en particular en el intervalo de desde 15 hasta 50°C y especialmente en el intervalo de desde 20 hasta 40°C. El experto puede determinar los parámetros necesarios mediante procedimientos rutinarios habituales.

La superficie de la superficie de intercambiador de calor enfriada presentará por regla general una temperatura que garantice un enfriamiento rápido de la disolución de carotenoide caliente hasta la temperatura deseada. Normalmente, la temperatura de la superficie se encuentra al menos parcialmente por debajo de la temperatura hasta la que debe enfriarse la disolución de carotenoide caliente y se encuentra en los puntos más calientes por regla general al menos 50 K, en particular al menos 100 K por debajo de la temperatura que presenta la disolución de carotenoide caliente tras el calentamiento. Normalmente, la temperatura de la superficie se encuentra al menos 10 K, en particular al menos 20 K, por ejemplo de 10 a 100 K, y en particular de 20 a 50 K por debajo de la temperatura que presenta la disolución de carotenoide caliente. Puede ser ventajoso que la superficie de intercambio de calor presente un perfil de temperatura tal que la superficie de intercambiador de calor enfriada, con la que entra en contacto la disolución de carotenoide caliente al inicio del enfriamiento brusco, presente una mayor temperatura que la superficie de intercambiador de calor, con la que está en contacto la disolución de carotenoide al

final del enfriamiento brusco. Esta diferencia de temperatura puede ascender por ejemplo a de 10 a 30 K.

Dado el caso puede ser ventajoso suministrar al aparato de capa fina antes de o durante el enfriamiento brusco una corriente de aceite más fría, para promover el enfriamiento brusco y/o ajustar la concentración deseada de carotenoide en la disolución enfriada.

- 5 Dado el caso el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente puede comprender otras medidas o medidas adicionales para el enfriamiento. Pueden mencionarse por ejemplo intercambiadores de calor, evaporación ultrarrápida u otras medidas que se disponen preferiblemente aguas abajo del mezclado de la disolución de carotenoide caliente con la corriente de aceite más fría.

- 10 La disolución de carotenoide obtenida tras el enfriamiento brusco presenta, según la solubilidad del carotenoide en el aceite comestible usado, una concentración de carotenoide en el intervalo de desde 0,01 hasta 3 g/kg, con frecuencia en el intervalo de desde 0,02 hasta 2 g/kg y en particular en el intervalo de desde 0,05 hasta 1,5 g/kg. Además, la disolución de carotenoide mixta puede contener estabilizadores habituales tales como antioxidantes y similares en las cantidades indicadas anteriormente. La cantidad de estabilizadores asciende normalmente a de 0,01 a 20 g/kg de la disolución de carotenoides mixta.

- 15 Siempre que se use una disolución más fría del carotenoide para el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente, ésta puede producirse de cualquier manera, por ejemplo según los procedimientos descritos en el estado de la técnica. En particular, en el caso de la disolución de carotenoide más fría se trata de una disolución de carotenoide, que se produce según el procedimiento según la invención y dado el caso se diluyó con un aceite adecuado para alimentos. Una disolución de carotenoide más fría de este tipo puede obtenerse por ejemplo
20 recirculando al menos una corriente parcial de la disolución de carotenoide obtenida en la etapa iii. o la cantidad total de esta disolución a un aceite adecuado para alimentos o a una disolución del carotenoide en un aceite adecuado para alimentos.

- Según otra forma de realización preferida se recircula la cantidad total de la disolución de carotenoide enfriada bruscamente, dado el caso tras un enfriamiento adicional de esta disolución, a un aceite adecuado para alimentos.
25 De esta manera se obtiene una disolución más fría diluida del carotenoide. Por ejemplo puede procederse de tal manera que se dirija la disolución de carotenoide obtenida tras el enfriamiento a un depósito de reserva, que contiene un aceite adecuado para alimentos. Tras una breve fase inicial se consigue en esta disolución una concentración de carotenoide adecuada para el procedimiento según la invención, tal como se indicó anteriormente, y entonces puede utilizarse la disolución así obtenida para el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide
30 caliente. En el transcurso de la realización adicional del procedimiento según la invención, la concentración de carotenoide en la disolución de carotenoide sigue aumentando en el depósito de reserva. Cuando se ha alcanzado la concentración deseada, puede descargarse una cantidad parcial o la cantidad total de la disolución y sustituirse por aceite nuevo. Pero también evacuarse la disolución de carotenoide de manera continua o por partes y sustituirla en fusión de su extracción por aceite nuevo.

- 35 Según otra forma de realización preferida se recircula una corriente parcial de la disolución carotenoide mezclada, dado el caso tras un enfriamiento adicional de la disolución mezclada, a un aceite adecuado para alimentos. La corriente parcial recirculada supone por regla general del 50 al 99,7% en volumen, en particular del 60 al 99,5% en volumen, con respecto al volumen total de la disolución de carotenoide mezclada obtenida en la etapa iii. Por ejemplo puede procederse de tal manera que se mezcle la corriente parcial en función de la cantidad necesaria de
40 disolución más fría del carotenoide con aceite comestible nuevo y se usa la disolución así obtenida del carotenoide para el enfriamiento brusco. También puede procederse de tal manera que se dirija la corriente parcial recirculada a un depósito de reserva que contiene un aceite adecuado para alimentos, y que del depósito de reserva se extraiga la disolución más fría necesaria para el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente. Mediante la recirculación de la corriente parcial al depósito de reserva se obtiene una disolución diluida del carotenoide en el
45 aceite adecuado para alimentos, cuya concentración aumenta en primer lugar. Cuando se ha alcanzado la concentración deseada, es decir la concentración que de manera ideal presenta la disolución de carotenoide más fría usada para el enfriamiento brusco, por regla general se mantendrá constante la concentración mediante el suministro de aceite nuevo. Las concentraciones preferidas de carotenoide se encuentran en el intervalo de desde 0,005 hasta 2 g/kg y en particular en el intervalo de desde 0,01 hasta 1,5 g/kg.

- 50 Dado el caso, la corriente parcial o total recirculada puede enfriarse antes del mezclado con el aceite adecuado para alimentos o con la disolución del carotenoide en el aceite adecuado para alimentos, para evitar un aumento de temperatura de la disolución de carotenoide en el depósito de reserva.

- Se entiende por sí mismo, que el dispositivo usado para realizar el procedimiento según la invención presenta medidas habituales para el control y ajuste o regulación de los caudales y medios para el control y el ajuste o
55 regulación de las temperaturas. Igualmente pueden estar previstos medios para el control de las concentraciones de carotenoide en la suspensión, en la disolución caliente, en la disolución más fría y en la corriente de producto.

Mediante el procedimiento según la invención se obtienen disoluciones estables de carotenoides en aceites comestibles. Estas disoluciones se caracterizan porque el carotenoide contenido en las mismas presenta un alto porcentaje de isómeros todo trans, que se encuentra por regla general por encima del 70%, en particular por encima del 80% y especialmente por encima del 90%. Tales disoluciones de carotenoide pueden producirse según el estado de la técnica sólo con mucho esfuerzo. Además las disoluciones en aceite de carotenoides con tales altos porcentajes de isómeros todo trans pueden conseguirse con el procedimiento según la invención a escala industrial de manera mucho más fiable que con los procedimientos del estado de la técnica.

Las disoluciones de carotenoide que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención son estables en almacenamiento y pueden conservarse antes de su uso posterior durante periodos de tiempo prolongados, sin que se produzca en una medida destacable una pérdida de actividad, por ejemplo por isomerización y/o degradación oxidativa. En particular se caracterizan por un alto porcentaje de isómeros todos trans del carotenoide utilizado y por un porcentaje comparativamente pequeño de productos de degradación de carotenoide.

El procedimiento según la invención puede integrarse directamente en los procedimientos para el procesamiento adicional de las disoluciones de carotenoide.

Las disoluciones de carotenoide que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención son adecuadas ventajosamente como aditivo para piensos, alimentos para alimentación humana, complementos alimenticios, productos farmacéuticos o productos cosméticos. Preferiblemente las preparaciones o disoluciones oleosas pueden utilizarse como aditivo para productos alimenticios en la alimentación animal, por ejemplo en la producción de productos alimenticios mezclándolas en una masa de producto alimenticio antes o durante la extrusión o aplicándolas o pulverizándolas sobre pellets de producto alimenticio. El empleo como aditivo para productos alimenticios tiene lugar en particular mediante la pulverización directa de las formulaciones según la invención, por ejemplo como la denominada "*post-pelleting liquid application*" (aplicación de líquido tras la peletización). Preferiblemente se cargan los pellets de producto alimenticio con las formulaciones a presión reducida.

De manera correspondiente la presente invención se refiere también a la producción de productos alimenticios, tales como piensos, alimentos para alimentación humana, complementos alimenticios, así como la producción de productos farmacéuticos o productos cosméticos usando las disoluciones de carotenoide producidas según la invención. Estos productos contienen además de los componentes habituales para estos productos el al menos un aceite comestible y un carotenoide, en particular astaxantina.

Formas de realización preferidas se refieren a piensos, en particular piensos de pescado, que comprenden el aceite y el carotenoide, en particular astaxantina. Tales productos contienen el carotenoide contenido en la preparación oleosa normalmente en una cantidad de desde 10 hasta 100 ppm, con respecto al peso total del producto, presentando el carotenoide por regla general más del 70%, en particular al menos el 80% y especialmente al menos el 90% de una configuración todo trans.

Componentes típicos en productos alimenticios son las fuentes de hidratos de carbono, en particular harinas de cereal tales como harina de trigo o de maíz, harina de haba de soja, pero también azúcares y alcoholes de azúcar, además componentes con contenido en proteína tales como concentrado de soja, harina de pescado, glútenes tales como gluten de maíz o de trigo, aceites y grasas, por ejemplo los aceites comestibles mencionados anteriormente, pero también otras grasas comestibles de origen vegetal o animal, además nutracéuticos tales como aminoácidos libres, sus sales, vitaminas y oligoelementos, así como dado el caso adyuvantes de procesamiento, por ejemplo agentes deslizantes, agentes antibloqueo, cargas inertes y similares, y dado el caso conservantes. Las composiciones de pienso de pescado típicas contienen por ejemplo harina de cereal en una cantidad de desde por ejemplo el 3 hasta el 20% en peso, gluten, por ejemplo en una cantidad de desde el 1 hasta el 30% en peso, una o varias fuentes de proteína, por ejemplo concentrado de soja y/o harina de pescado, por ejemplo en una cantidad total de desde el 10 hasta el 50% en peso, grasas y/o aceites en una cantidad de desde por ejemplo el 10 hasta el 50% en peso, dado el caso una o varias vitaminas en una cantidad total de desde por ejemplo el 0,1 hasta el 2% en peso y dado el caso aminoácidos en una cantidad de desde por ejemplo el 0,1 hasta el 5% en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los componentes del producto alimenticio.

Una forma de realización especial de estos agentes se refiere a pellets de productos alimenticios, especialmente pellets de productos alimenticios para piensos de pescado, que están cargados con la disolución del carotenoide que puede obtenerse según la invención, en particular con una disolución de astaxantina. Los pellets de este tipo contienen el carotenoide contenido en la disolución, especialmente astaxantina, normalmente en una cantidad de desde 10 hasta 100 ppm, con respecto al peso total del producto alimenticio. La producción de tales pellets tiene lugar por regla general pulverizando pellets convencionales con una composición oleosa según la invención, preferiblemente a presión reducida, pudiendo tener lugar la pulverización de manera continua o preferiblemente de manera discontinua. Los pellets convencionales pueden disponerse por ejemplo en un depósito adecuado, aplicar vacío al depósito y entonces pulverizar aceite mientras se mezclan los pellets y a continuación airear. De esta manera se consigue una penetración uniforme de la composición oleosa según la invención en los pellets. Dado el caso puede aplicarse de nuevo vacío y pulverizarse de nuevo una composición oleosa según la invención o un

aceite comestible de la manera descrita anteriormente. De esta manera se obtienen pellets, que contienen el aceite en el núcleo.

El procedimiento según la invención se explica a continuación más detalladamente mediante figuras y ejemplos.

Los números de referencia en las figuras 1 y 2 tienen los siguientes significados:

- 5 (1) recipiente colector para aceite comestible
- (2) intercambiador de calor
- (3) recipiente colector para suspensión de carotenoide
- (4) bomba de mezclado
- (5) aparato de capa fina
- 10 (5a) tubo de intercambiador de calor calentado
- (5b) tubo de intercambiador de calor enfriado
- (5c) elementos de rasqueta rotatorios
- (6) bomba de mezclado
- (7) intercambiador de calor
- 15 (8) recipiente colector para disolución de carotenoide más fría
- (9) conducción para aceite nuevo
- (a) extracción de producto
- (b) corriente (parcial) recirculada

20 La figura 1 muestra esquemáticamente una primera forma de realización preferida de la invención, en la que el calentamiento se realiza en un tubo de intercambiador de calor dispuesto en vertical con rasquetas rotatorias y para el enfriamiento brusco se mezcla la disolución de carotenoide caliente con una disolución de carotenoide más fría en una bomba de mezclado.

25 Según el procedimiento representado en la figura 1 se conduce aceite comestible desde el recipiente (1) colector al intercambiador (2) de calor y se calienta en el mismo hasta una temperatura de desde 40 hasta 80°C. El aceite caliente se mezcla en la bomba (4) de mezclado con la suspensión de carotenoide del recipiente (3) colector, que presenta medios para mover la suspensión tales como agitadores, etc. La razón en volumen de aceite caliente con respecto a suspensión se encontrará preferiblemente en el intervalo de desde 1000:1 hasta 1:2 y en particular en el intervalo de desde 500:1 hasta 1:1. La concentración de carotenoide en la suspensión diluida se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 10 g/kg. La suspensión de carotenoide diluida que abandona la

30 bomba (4) de mezclado se conduce a la zona superior del aparato (5) de capa fina, acelerando los elementos (5c) de rasqueta rotatorios la suspensión sobre la pared interna del tubo (5a) de intercambiador de calor calentado y formándose una película de líquido fina, que desciende sobre la pared interna del tubo (5a) de intercambiador de calor calentado hacia abajo, produciéndose una disolución completa del carotenoide en el aceite comestible. De esta manera en la zona inferior del aparato de capa fina se acumula una disolución de carotenoide caliente. La

35 concentración de carotenoide en la disolución caliente se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 10 g/kg. La temperatura de la disolución de carotenoide caliente en la zona inferior del aparato de capa fina se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 100 hasta 180°C y en particular en el intervalo de desde 120 hasta 160°C. La disolución de carotenoide caliente se conduce a la bomba (6) de mezclado y se mezcla con la disolución de carotenoide más fría para dar la corriente (b) de producto. La concentración de carotenoide en la

40 disolución más fría se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 g/kg. La temperatura de la disolución de carotenoide más fría tras abandonar la bomba (6) de mezclado se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 20 hasta 50°C y en particular en el intervalo de desde 20 hasta 30°C. La razón en volumen de disolución caliente con respecto a disolución más fría se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:300.

La corriente (b) de producto, dado el caso tras el paso por el intercambiador (7) de calor opcional, se pasa al recipiente (8) colector. Dado el caso se suministra al recipiente (8) colector a través de la conducción (9) aceite nuevo, para ajustar la concentración de carotenoide en el recipiente (8) colector. A través del conducto (a) puede extraerse el producto de manera continua o según se necesite.

- 5 La figura 2 muestra esquemáticamente una segunda forma de realización preferida de la invención, en la que el calentamiento y el enfriamiento brusco se realizan en un tubo de intercambiador de calor dispuesto en vertical con rasquetas rotatorias.

Según el procedimiento representado en la figura 2 se conduce aceite comestible desde el recipiente (1) colector al intercambiador (2) de calor y se calienta en el mismo hasta una temperatura de desde 40 hasta 80°C. El aceite caliente se mezcla en la bomba (4) de mezclado con la suspensión de carotenoide del recipiente (3) colector, que presenta medios para mover la suspensión tales como agitadores, etc. La razón en volumen de aceite caliente con respecto a suspensión se encontrará preferiblemente en el intervalo de desde 1000:1 hasta 1:2 y en particular en el intervalo de desde 500:1 hasta 1:1. La concentración de carotenoide en la suspensión diluida se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 10 g/kg. La suspensión de carotenoide diluida que abandona la bomba (4) de mezclado se conduce a la zona (5a) calentada superior del aparato (5) de capa fina, distribuyendo los elementos (5c) de rasqueta rotatorios la suspensión sobre la pared interna del tubo (5a) de intercambiador de calor calentado y formándose una película de líquido fina, que desciende en primer lugar sobre la pared interna del tubo (5a) de intercambiador de calor calentado hacia abajo, produciéndose una disolución completa del carotenoide en el aceite comestible. La concentración de carotenoide en la disolución caliente se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,01 hasta 2 g/kg. La temperatura de la disolución de carotenoide caliente en la zona inferior del aparato de capa fina se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 100 hasta 180°C y en particular en el intervalo de desde 120 hasta 160°C. La disolución de carotenoide caliente sigue desplazándose hacia abajo, donde entra en contacto con la pared interna del tubo (5b) de intercambiador de calor enfriado. A este respecto se enfría hasta una temperatura preferiblemente en el intervalo de desde 20 hasta 50°C y en particular en el intervalo de desde 20 hasta 30°C.

La corriente (b) de producto se pasa al recipiente (8) colector. A través del conducto (a) puede extraerse el producto de manera continua o según se necesite.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de disoluciones de carotenoide en un aceite adecuado para alimentos, que comprende:
 - i. proporcionar una suspensión del carotenoide en un aceite adecuado para alimentos,
 - 5 ii. calentar de manera continua una corriente de la suspensión de carotenoide, obteniendo una disolución de carotenoide caliente, y
 - iii. enfriar bruscamente de manera continua la disolución de carotenoide caliente,en el que, para el calentamiento continuo, se hace pasar la suspensión de carotenoide como película de líquido fina por encima de una superficie de intercambio de calor calentada.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el calentamiento de la suspensión de carotenoide se realiza en un aparato de capa fina con superficies de intercambio de calor dispuestas en vertical, estando configurada la superficie de intercambio de calor como uno o varios tubos calentados desde fuera.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la suspensión de carotenoide se aplica por medio de elementos de rasqueta sobre la superficie de intercambio de calor.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el calentamiento de la suspensión de carotenoide se realiza en tubos helicoidales calentados desde fuera con un eje helicoidal dispuesto verticalmente, alimentando durante el calentamiento de la suspensión de carotenoide un gas inerte a los tubos helicoidales en paralelo a la corriente de la suspensión.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la disolución de carotenoide caliente se encuentra en el intervalo de desde 50 hasta 200°C.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la duración de contacto media de la suspensión de carotenoide con la superficie de intercambio de calor calentada asciende a no más de 30 s.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que para el enfriamiento brusco se hace pasar la disolución de carotenoide caliente como película de líquido fina por encima de una superficie de intercambio de calor enfriada.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el calentamiento de la suspensión de carotenoide y el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente se realizan en un aparato de capa fina con superficies de intercambio de calor dispuestas en vertical, que están equipadas con elementos de rasqueta, calentándose las zonas de intercambio de calor en la zona superior del aparato de capa fina y enfriándose las zonas de intercambio de calor en la zona inferior del aparato de capa fina.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente se realiza en tubos helicoidales enfriados desde fuera.
10. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 9, en el que el calentamiento de la suspensión de carotenoide y el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente se realizan in tubos helicoidales con un eje helicoidal dispuesto verticalmente, calentándose los tubos helicoidales en la zona superior y enfriándose los tubos helicoidales en la zona inferior.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente comprende mezclar la disolución de carotenoide caliente con una corriente más fría de un aceite adecuado para alimentos, teniendo lugar el enfriamiento brusco de la disolución de carotenoide caliente mediante el mezclado de la disolución de carotenoide caliente con la disolución de carotenoide más fría en una bomba de mezclado, encontrándose la temperatura de la corriente más fría de un aceite adecuado para alimentos al menos 50K por debajo de la temperatura de la disolución de carotenoide caliente.
- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución de carotenoide presenta tras el enfriamiento brusco una temperatura de no más de 60°C.
- 45 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión de carotenoide que se

hace pasar por encima de la superficie de intercambio de calor contiene de 0,5 a 30 g/kg del carotenoide.

- 5
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que antes de o durante el calentamiento se le añade a la suspensión de carotenoide un aceite adecuado para alimentos, encontrándose la concentración del carotenoide en la disolución de carotenoide obtenida tras el enfriamiento brusco en el intervalo de desde 0,01 hasta 10 g/kg.
- 10
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite adecuado para alimentos se selecciona de entre aceite de haba de soja, aceite de palma, aceite de pepita de palma, aceite de girasol, aceites de PUFA, aceites de triglicéridos de cadena media, aceites de pescado, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de arroz y mezclas de estos aceites, y es en particular un aceite adecuado para alimentos no refinado.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carotenoide es astaxantina.

Fig. 1:

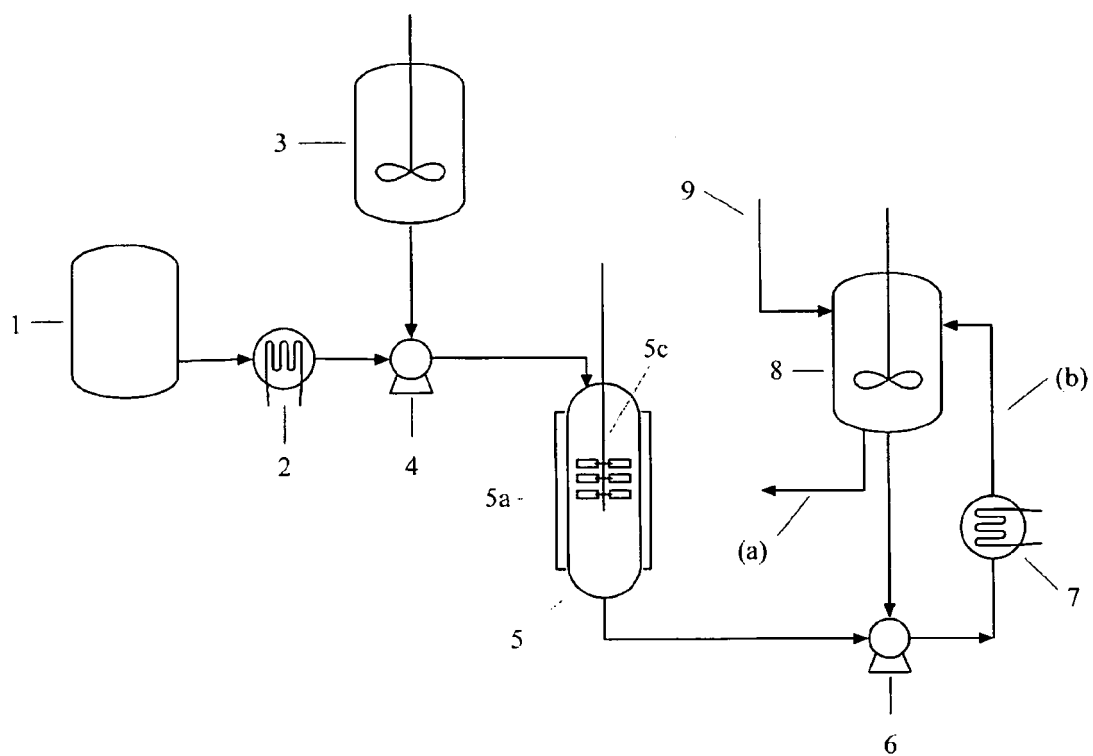


Fig. 2:

