

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 221**

51 Int. Cl.:

<b>A23L 29/10</b>	(2006.01) <b>A23K 20/179</b>	(2006.01)
<b>A23L 5/44</b>	(2006.01) <b>A23L 33/105</b>	(2006.01)
<b>A61K 47/14</b>	(2007.01) <b>A61K 31/07</b>	(2006.01)
<b>A61K 47/22</b>	(2006.01)	
<b>A61K 47/26</b>	(2006.01)	
<b>A61K 47/36</b>	(2006.01)	
<b>A61K 9/107</b>	(2006.01)	
<b>A61K 31/035</b>	(2006.01)	
<b>A61K 31/11</b>	(2006.01)	
<b>A61K 31/232</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2012** **E 12177364 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019** **EP 2687103**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una emulsión de aceite en agua transparente acuosa que comprende un carotenoide y emulsión producida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.02.2020**

73 Titular/es:  
**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:  
**HELGASON, THRANDUR;**  
**KÖPSEL, CHRISTIAN;**  
**SAMBALE, CLEMENS;**  
**HABICH, ANDREAS y**  
**HASSE, ANDREAS**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 742 221 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 de fabricación de una emulsión de aceite en agua transparente acuosa que comprende un carotenoide y emulsión producida

5 La invención se refiere a un procedimiento para fabricar una emulsión de aceite en agua transparente acuosa que comprende un carotenoide y una emulsión producida de acuerdo con dicho procedimiento.

Las emulsiones que contienen carotenoides se conocen bien en los estados de la técnica.

El documento WO 2012/059286 A1 divulga emulsiones que comprenden goma de acacia modificada con anhídrido octenil succínico y carotenoides.

10 El documento EP 0 966 889 A1 divulga una composición de polvo que comprende gotas de una vitamina liposoluble cuya media de gotas es de alrededor de 70 a alrededor de 200 nm de diámetro, y que se dispersan en una matriz de polisacárido modificada, bebidas y comprimidos que contienen la composición.

15 El documento US 2010/120713 A1 divulga composiciones para el enriquecimiento, fortificación y/o coloración de alimentos, bebidas, alimento para animales, cosméticos o composiciones farmacéuticas que comprenden al menos un almidón modificado,  $\beta$ -caroteno y, de manera opcional, al menos un adyuvante y/o excipiente.

20 Los carotenoides se usan como material de coloración y como sustancias activas para el alimento de humanos e industria alimentaria de animales así como también en el sector farmacéutico. En esta área se usan también en los últimos años para reemplazar colorantes azoicos sintéticos, que se conocen de otra manera como los 'Southampton Six': amarillo crepúsculo (E110), amarillo de quinoleína (E104), carmoisina (E122), rojo allura (E129), tartracina (E102), y Ponceau 4R (E124). Estos pueden tener efectos negativos, en especial, un efecto adverso en la actividad y atención en niños.

En el pasado resultaba difícil reemplazar los colorantes azoicos por carotenoides y mantener exactamente el mismo tono de color de los productos como con colorantes azoicos.

25 Los carotenoides son insolubles en agua. De manera adicional, muestran una gran sensibilidad a la oxidación. Por lo tanto, resulta difícil usar los carotenoides en forma cristalina que no es estable durante almacenamiento. De manera general, se necesita una gran cantidad de aditivos con el fin de obtener emulsión de carotenoide estable, donde el carotenoide se protege contra la oxidación y la emulsión tiene una coloración mejorada.

30 Un enfoque para superar estos problemas de manejo de los carotenoides consiste en la fabricación de microemulsiones. Estas microemulsiones exhiben un gusto jabonoso que se origina por los emulsionantes que se usan. Los emulsionantes, en especial, éster de ácido graso de cadena larga con ácido ascórbico, en particular palmitato ascorbilo, se usan también de acuerdo con la enseñanza de US 4,844,934 para obtener una emulsión estable para formar una crema.

35 La formación de pequeñas emulsiones, que se fabrican por dispersión en aceite líquido tal como acetato de vitamina E en fase acuosa con un emulsionante que continúa con homogeneización de alta presión, requiere grandes cantidades de energía con gran cantidad de emulsionante (estos constituyen el equipo normal que se usa para formación de emulsión) debido a que la fase aceitosa es líquida a temperatura ambiente y la tensión interfacial entre el aceite de acetato de Vitamina E y la fase acuosa es menor en comparación con los aceites vegetales regulares (por ejemplo, aceite de girasol).

40 Por otra parte, resulta mucho más difícil emulsionar carotenoides debido a su baja solubilidad en aceite y muy baja solubilidad en agua. Además, impedir la recristalización de los carotenoides requiere que la proporción de isómeros cis vs. trans se afine para alcanzar un sistema estable. Por lo tanto, la emulsión que contiene carotenoides es de hecho un sistema diferente con respecto a la emulsión que contiene acetato de Vitamina E puro. Finalmente, las gotas de emulsión que contienen solo vitamina soluble en aceite (tal como acetato de Vitamina E) no pueden usarse como colorantes.

45 Resulta objeto de la presente invención el poner a disposición un procedimiento para fabricación de emulsiones de carotenoides acuosas que conduce a una emulsión que muestra color mejorado, preferiblemente de altas concentraciones de carotenoides, con biodisponibilidad mejorada de los carotenoides. De manera adicional, la emulsión que se obtiene mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tiene que ser claro y transparente, lo que significa una muy baja turbidez. Un objeto adicional de la presente invención consiste en el uso exclusivo de materia prima natural renovable o materias prima idénticas a las naturales. Además la emulsión  
50 tiene que poder producirse de una manera fácil y efectiva en solo pocas etapas.

55 Resulta un objeto adicional de la presente invención el colocar un carotenoide que contiene emulsiones acuosas o un carotenoide que contiene polvo como colorante a disposición que reemplaza los colorantes azoicos y reproduce la apariencia visual del producto final que se colorea con colorantes azoicos. De manera adicional, resulta un objeto de la invención el colocar emulsiones de carotenoides acuosas a disposición que no contienen

colorantes azoicos pero que reproducen la apariencia visual de un producto que se colorea con colorantes azoicos.

5 Estos problemas se resuelven mediante el procedimiento para fabricar la emulsión de acuerdo con la invención y las emulsiones que se obtienen mediante dichos procedimientos.

En una realización, la emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención resulta una emulsión de aceite en agua transparente acuosa que comprende un carotenoide emulsionado a una concentración de 0,025-2000 ppm, preferiblemente 0,1-200 ppm, 1-30 ppm, 3-20 ppm, más preferiblemente, 1-15 ppm, 3-15 ppm, de manera especial, 3-6 ppm.

10 En una realización, la concentración del carotenoide emulsionado es de 5 ppm. En una realización, 1 ppm es 1 parte en peso por 1 millón de partes en peso. Para el propósito de la presente invención, una emulsión de aceite en agua que comprende un carotenoide emulsionado se refiere a una emulsión de gotas de aceite en agua, según la cual el carotenoide se presenta en las gotas y se disuelve en el aceite.

15 De acuerdo con la presente invención, el término emulsión de aceite en agua transparente acuosa se refiere a una emulsión clara con una baja turbidez. La turbidez se mide con NTU que son unidades nefelométricas de turbidez que se miden con cualquier turbidímetro estándar, en una realización de la invención con Turbidímetro HACH 2100AN. Para el propósito de la presente invención, una emulsión transparente se define como una emulsión acuosa que contiene 5 ppm de carotenoide con un valor de NTU por debajo de 35. En una realización de la invención, la emulsión acuosa que contiene 5 ppm tiene un valor de turbidez de 1-35 NTU, preferiblemente, 20 10-35 NTU, más preferiblemente, 15-30 NTU o, de manera especial, 15-25 NTU.

En una realización adicional, la emulsión acuosa que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la invención que contiene 5 ppm de carotenoide tiene un valor de turbidez que se selecciona a partir del grupo que consiste en: 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 25 NTU.

25 En una alternativa de la invención, el carotenoide se selecciona a partir del grupo que consiste en: beta-caroteno, cantaxantina, astaxantina, luteína, zeaxantina, beta-zeacaroteno, licopeno, apocarotenal, bixina, olioeresina de pimentón, capsantina y capsorrubina, preferiblemente apocarotenal, más preferiblemente beta-apo-8-carotenal. Todos los carotenoides pueden ser naturales o idénticos a los naturales. El caroteno idéntico al natural es un caroteno sintético que tiene exactamente la misma estructura química que el caroteno natural que se encuentra en la naturaleza.

30 La emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene un tamaño de gota de aceite (usando dispersión dinámica de luz) de 50-400 nm, preferiblemente, 80-300 nm, más preferiblemente, 100-150 nm, de manera especial, 130-140 nm. De acuerdo con la invención, el tamaño de gota de aceite es el tamaño medio z, que se mide en una realización usando un Malvern zetasizer nano-s (nro. de serie MAL500613). La emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención 35 tiene en una alternativa índice de polidispersidad (PDI) de entre 0,01 y 0,4, preferiblemente entre 0,01 y 0,3, más preferiblemente, entre 0,01 y 0,2, de manera especial, entre 0,01 y 0,1. El índice de polidispersidad (PDI) define el ancho de la distribución de tamaño de gota de aceite y se define en ISP13321 parte 8. La emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene en una alternativa el 70 % de sus gotas de aceite entre 0 y 200 nm, preferiblemente el 80 % de sus gotas de aceite entre 0 y 200 nm, más 40 preferiblemente, el 90 % de sus gotas de aceite entre 0 y 200 nm, de manera especial, el 95 % de sus gotas de aceite entre 0 y 200 nm. En una realización, la emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tiene un valor de intensidad de color (E 1/1) de 140-280, preferiblemente, 150-250, más preferiblemente, 150-230, de manera especial, 160-230. El valor de intensidad de color de soluciones acuosas (E 45 1/1) se define como la absorbancia de luz en absorbancia máxima (diferente para cada carotenoide) que atraviesa una cubeta de 1 cm que contiene emulsión de carotenoide al 1 %. Si el valor de intensidad de color (E 1/1) se mide en concentración más baja que el 1 %, el valor que se mide de la intensidad de color tiene que corregirse con un factor de dilución.

$$E1/1 = (A_{\max} \times 20)/(\text{peso de muestra (g)})$$

50 En una realización de lo fabricado mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención, el carotenoide se fusiona y/o disuelve y/o se somete a isomerización de trans a cis en aceite de triacilglicerol, tal como aceite de MCT (triacilglicerol de cadena media), aceite de oliva, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de cacahuate, aceite de soja u otro aceite vegetal alternativo.

55 De acuerdo con esto, la emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la invención comprende en una realización, aceite de triacilglicerol, que se selecciona a partir del grupo que consiste en: aceite de MCT (triacilglicerol de cadena media), aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de cacahuate, aceite de soja y aceite vegetal, preferiblemente aceite de MCT a una concentración de 0,1-150 ppm, preferiblemente 1-75 ppm, más preferiblemente, 5-50 ppm, de manera especial, 15-30 ppm.

5 El aceite de triacilglicerol que se usa en la presente invención es en una realización, éster de glicerol donde el glicerol se esterifica a un ácido graso donde el ácido graso puede tener longitud de cadena de 4-22 átomos de carbono y doble enlace en cualquiera de las posiciones de los átomos de carbono. Preferiblemente, se usa  
 10 aceite de MCT, donde el MCT es un éster de glicerol, donde el glicerol se esterifica a un ácido graso donde el ácido graso se satura y tiene longitud de cadena de 6-10 átomos de carbono, preferiblemente, longitud de cadena de 8-10 átomos de carbono. La isomerización se lleva a cabo durante un período de tiempo adecuado a una temperatura de 100-200 °C, 120-180 °C, más preferiblemente, 130-160 °C, hasta que el contenido de isómero trans se encuentra entre el 30 y 100 %, preferiblemente el 30 y 90 %, más preferiblemente, el 35 y 80 %, de manera especial, el 40 y 75 %.

La isomerización puede llevarse a cabo en la presencia de un antioxidante soluble en aceite.

15 De acuerdo con una realización de la invención, la emulsión comprende una grasa respectivamente, un antioxidante soluble en aceite a una concentración de 0,001-60 ppm, preferiblemente, 0,01-30 ppm, más preferiblemente, 0,1-20 ppm, de manera especial, 0,5-12 ppm. De acuerdo con una realización de la presente invención, los antioxidantes solubles en aceite son solubles en disolventes no polares y forman una dispersión molecular.

20 Los antioxidantes solubles en aceite de acuerdo con la invención se seleccionan a partir del grupo que consiste en: etoxiquina, antioxidantes fenólicos impedidos, tales como t-butilhidroxitolueno, t-butilhidroxianiso, t-butilhidroxiquinona; vitamina A, ácido retinoico y sus ésteres con longitud de cadena de carbono C1-C20, vitaminas D2 y D3, alfa, beta, gamma y delta tocoferoles o mezclas que comprenden al menos dos de los tocoferoles; alfa, beta, gamma y delta tocotrienoles o mezclas que comprenden al menos dos de los tocoferoles; extractos naturales que comprenden al menos uno de los compuestos anteriores, diterpenos fenólicos, tales como carnosol, ácido carnósico; derivados de ácido cinámico como p-metoxicinamato de 2-etoxietilo, p-metoxicinamato de etilhexilo, 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, diisopropilcinamato de metilo, 4-metoxicinamato de isoamilo, 4-metoxicinamato de dietanolamina y tales como los productos BASF Tinogard TT, Tinogard HS, galatos LC, Eugenol, Timol, Lignina Organosolv, según la cual el antioxidante soluble en aceite se encuentra a una concentración de 0,001-60 ppm, preferiblemente, 0,1-30 ppm, más preferiblemente, 1-20 ppm, de manera especial, 6-12 ppm.

30 Mediante el uso del procedimiento de la presente invención, el carotenoide muestra una alta estabilidad disuelta en el aceite de triacilglicerol, de manera tal que no hay partículas sólidas en las gotas. Las gotas son una mezcla de carotenoide, de manera opcional, antioxidante soluble en aceite y aceite de triacilglicerol.

La mezcla de carotenoide, de manera opcional, antioxidante soluble en aceite y aceite de triacilglicerol es una solución (lo que significa una dispersión molecular del carotenoide, de manera opcional, antioxidante soluble en aceite y aceite de triacilglicerol).

35 Se divulgan además mezclas en las que el caroteno puede cristalizarse o cristalizarse en parte.

40 La emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la invención comprende almidón modificado y, de manera opcional, una proteína superficial activa. El almidón modificado y la, al menos, una proteína superficial activa se seleccionan a partir del grupo que consiste en: gelatina, proteína de suero de leche, aislado de proteína de suero de leche, caseinato de Na y otras proteínas lácteas, proteína de soja, proteína de patata; preferiblemente, un almidón succinato octenilo.

El almidón modificado y la al menos una proteína superficial activa opcional tienen una concentración de 0,5-600 ppm, preferiblemente, 2-300 ppm, más preferiblemente, 20-200 ppm, de manera especial, 60-120 ppm. Los polímeros antes mencionados tienen un peso molecular MW – distribución de 10.000 – 2.000.000 g/mol, preferiblemente, 20.000 – 1.000.000 g/mol, más preferiblemente, 30.000 – 500.000 g/mol.

45 En una realización adicional, la emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la invención comprende un carbohidrato que se selecciona a partir del grupo que comprende mono, di y oligosacáridos, jarabe de glucosa, maltosa, y trehalosa, preferiblemente, jarabe de glucosa, maltosa y trehalosa, más preferiblemente, jarabe de glucosa y dichos carbohidratos tienen un DE (equivalente de dextrosa) entre 20 y 50, preferiblemente, entre 35 y 50, de manera especial, entre 43 y 48. Los sacáridos contienen glucosa, fructosa, galactosa o manosa.

Dicho carbohidrato tiene una concentración de 0,5-10000 ppm, preferiblemente, 2-5000 ppm, más preferiblemente, 20-3000 ppm, de manera especial, 60-2000 ppm.

55 La emulsión que se fabrica mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede comprender al menos un antioxidante soluble en agua que se selecciona a partir del grupo que consiste en: compuestos naturales que son activos como antioxidantes debido a que comprenden grupo OH fenólico en su estructura química: como derivados hidroxilo de ácido cinámico, por ejemplo, ácidos hidroxycinámicos, hidroxycinamatos, que son una clase de polifenoles que tienen un esqueleto C6-C3, por ejemplo hidroxihidrocinnamato; ácido cafeico, ácido ferúlico, tirosol, hidroxitirosol, ácido cinámico, ácido clorogénico, cumarina, cumarina, ácido cumarínico,

ácido sinápico, ácido cinámico, ácido cicórico y ésteres de cualquiera de estos compuestos con C1-C20; extractos de plantas ricas en al menos uno de los compuestos anteriores; ácido rosmarínico, hidroxitirosol; extractos de especias comunes tales como romero, bálsamo de limón, orégano, tomillo, menta, salvia o plantas similares ricas que comprenden al menos uno de los compuestos anteriores; flavonas, que son una clase de compuestos naturales de las cuales existen más de 5.000, cualquiera de ellos puede usarse como antioxidantes, según se extraen de plantas como té o cualquier otra planta que resulta rica en catequina o epicatequina o derivados, según la cual estos compuestos se pueden glicosilar con carbohidratos o esterificar con ácidos grasos C1-C20 o ácido gálico) extractos de plantas tales como té, aceitunas, peras, manzanas ricas en uno o más de los compuestos que se mencionan anteriormente; ascorbato de sodio, polifenol, Teanova 80, glutatión, ácido lipoico, catequina, punicalagina, xantona, benzotropolonas, preferiblemente ascorbato de sodio, según la cual el antioxidante soluble en agua se encuentra a una concentración de 0,001-60 ppm, preferiblemente, 0,1-30 ppm, más preferiblemente, 1-20 ppm, de manera especial, 6-12 ppm.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los antioxidantes solubles en agua forman una dispersión molecular en agua.

El objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para fabricar la emulsión que comprende las siguientes etapas:

a) fabricar una solución que comprende almidón modificado a una concentración del 0,7-70 %, preferiblemente 1-50 %, más preferiblemente, 5-30 %, de manera especial, 15-25 %, agregando, de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en agua a una concentración del 0,001 – 10 %, al menos un azúcar a una concentración de 0,001-80 %, preferiblemente 10-70 %, más preferiblemente, 15-60 %, de manera especial, 30-50 % y agua y mezclando los componentes,

b) fabricar una solución mediante la mezcla de al menos un carotenoide a una concentración del 0,1-15 %, preferiblemente, 0,5-5 %, más preferiblemente, 0,5-3 %, de manera especial, 1-2 %, agregando, de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en aceite a una concentración del 0,001-10 %, preferiblemente, 0,001-5 %, en aceite de triacilglicerol a una concentración del 1-30 %, preferiblemente, 3-20 %, más preferiblemente, 3-10 %, de manera especial, 3-5 % y fundiendo el carotenoide disperso, y de manera opcional sometiendo a isomerización de trans a cis a dicho carotenoide, a una temperatura de 100-200 °C, 120-180 °C, más preferiblemente, 130-160 °C,

c) introducir la solución de la etapa b) en la solución de la etapa a),

d) llevar a cabo al menos una etapa de preemulsión mediante el pase de la mezcla de la etapa c) a través de una mezcladora de rotor y estator,

e) llevar a cabo al menos una etapa, preferiblemente dos etapas de homogeneización de alta presión, preferiblemente a una presión de 300-2000 bar,

f) secar por atomización en seco la emulsión de la etapa e) para obtener un polvo,

g-1) fabricar una emulsión mediante la introducción del polvo de la etapa f) en agua; según el cual el porcentaje es porcentaje en peso que hace referencia a la emulsión de la etapa c) a e).

Un objeto adicional consiste en un procedimiento para fabricar una emulsión de aceite en agua madre que comprende las etapas a) a f) según se menciona anteriormente, en el que en la etapa b) la adición opcional de al menos un antioxidante soluble en aceite se realiza a una concentración del 0,001-5 %, y en el que en la etapa g-2) una emulsión se fabrica mediante la introducción del polvo de la etapa f) en agua a una concentración del 10 %-70 %, preferiblemente, 10 %-60 %, más preferiblemente, 20 %-50 %, según el cual el porcentaje es porcentaje en peso que hace referencia a la concentración del polvo de acuerdo con la etapa f) en agua.

En una realización del procedimiento de la invención, al menos, un antioxidante soluble en agua a una concentración del 0,001-10 %, preferiblemente del 0,001-4 %, más preferiblemente 0,01-1,5 %, de manera especial, 0,5-1,5 se agrega en la etapa a).

En una realización del procedimiento de la invención, de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en aceite a una concentración del 0,001-10 %, preferiblemente, 0,001-5 %, más preferiblemente, 0,01-2 %, de manera especial, 0,1-1 %, en aceite de triacilglicerol a una concentración del 1-30 %, preferiblemente, 3-20 %, más preferiblemente, 3-10 %, de manera especial, 3-5 %, se agrega en la etapa b).

En una alternativa, el procedimiento de la invención comprende una o más de las alternativas que comprenden:

- mezclar el azúcar en la emulsión en la etapa c) o d)
- agregar el antioxidante soluble en agua después de la etapa c), d) o e),
- agregar el antioxidante soluble en aceite en la etapa a), c) o d).

5 En una realización, la preemulsión se lleva a cabo hasta que el tamaño de gota de aceite (tamaño medio z) es de 200 nm a 20 µm, preferiblemente, 250 nm a 10 µm, más preferiblemente 300 nm a 5 µm. La preemulsión resulta estable durante al menos 10 horas a 60 °C (con agitación), preferiblemente 5 horas a 60 °C (con agitación), más preferiblemente 3 horas a 60 °C (con agitación).

10 En una realización, un homogeneizador de dos fases se usa en la etapa de homogeneización de alta presión. El homogeneizador de dos fases consiste en dos válvulas de presión y, por lo tanto, cada pase a través de la máquina consiste en dos fases. La primera fase con 0-3000 bar, preferiblemente 500-2000 bar, más preferiblemente, 650-1500 bar, de manera especial, 800-950 bar; y la segunda fase con 0-3000 bar, preferiblemente 500-2000 bar, más preferiblemente, 50-1500 bar, de manera especial, 50-1000 bar. En una alternativa, la emulsión se pasa en una fase a través de un microfluidizador con 300-2000 bar, preferiblemente 500-1500 bar, más preferiblemente 500-1400 bar. Todas las etapas en el procedimiento se llevan a cabo a temperatura entre 0 y 500 °C, preferiblemente 20-200 °C, más preferiblemente, 20-200 °C, de manera especial, 50-200 °C. La etapa de homogeneización de alta presión se lleva a cabo en una alternativa durante al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30 o incluso más.

15 En una realización, el procedimiento de la invención facilita la fabricación de emulsión estable sin ningún tensioactivo.

20 Un objeto adicional de la presente invención consiste en el polvo que comprende un carotenoide de acuerdo con la etapa f). El polvo tiene en una alternativa un contenido de humedad residual del 0-15 %, preferiblemente, 0,1-10 %, más preferiblemente, 3-5 %.

En una realización, el polvo producido de acuerdo con el procedimiento de la invención comprende:

- un almidón modificado a una concentración del 0,7-70 %, preferiblemente, 1-60 %, más preferiblemente, 10-50 %, de manera especial, 20-40 %,
- 25 – de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en agua a una concentración del 0,001-10 %, preferiblemente, 0,001-4 %, más preferiblemente, 0,001-2 %, de manera especial, 1 %,
- al menos un azúcar a una concentración del 0,001-80 %, preferiblemente, 10-80 %, más preferiblemente, 20-70 %, de manera especial, 45 %,
- 30 – al menos un carotenoide a una concentración del 0,5-20 %, preferiblemente del 1-5 %, más preferiblemente, del 1-3 %, de manera especial, del 2-3 %, preferiblemente con un contenido de isómero trans entre el 30 y 100 %,
- de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en aceite a una concentración del 0,001-10 %, preferiblemente, 0,001-5 %, más preferiblemente, 0,01-3 %, de manera especial, 1 %,
- un aceite de triacilglicerol a una concentración del 1-40 %, preferiblemente, 3-50 %, más preferiblemente, 3-15 %, de manera especial, 8 %.

35 En una realización de la invención, el polvo se obtiene mediante secado por pulverización a temperaturas de entrada entre 80 °C y 500 °C, preferiblemente, 100-300 °C, más preferiblemente, 100-200 °C y una temperatura de salida de alrededor de 40-150 °C, preferiblemente, 50-100 °C, más preferiblemente, 50-90 °C.

40 Otro objeto de la presente invención consiste en la emulsión (concentrada) que comprende un carotenoide de acuerdo con la etapa g-2), que se fabrica mediante la introducción del polvo en la etapa f) en agua. Esta emulsión (concentrada) es una emulsión madre que puede diluirse de manera adicional.

45 En una realización de la invención, la emulsión transparente acuosa, la emulsión madre concentrada y/o el polvo de la invención se usan como colorantes, preferiblemente naturales o colorantes idénticos a los naturales. La emulsión acuosa, la emulsión madre concentrada y/o el polvo de la invención se usan como colorantes en bebidas tipo refrescos, agua saborizada, jugos de frutas, ponches, o formas concentradas de estas bebidas pero también bebidas alcohólicas y polvos para beber instantáneos.

50 En una realización adicional, la emulsión acuosa, la emulsión madre concentrada y/o el polvo de la invención se usan en alimentos y/o alimentación. Normalmente, la emulsión acuosa, la emulsión madre concentrada y/o el polvo de la invención se usan en helado, queso, productos lácteos como bebidas lácteas o yogur, leche de soja y similares, productos de confitería, gomas, postres, dulces, pudines, jaleas, polvo instantáneo de pudín pero también en bocadillos, galletas, salsas, cereales, aderezos, sopas.

La solución acuosa, la emulsión madre concentrada y/o el polvo de la invención pueden usarse también en preparaciones farmacéuticas, tales como comprimidos o cápsulas, o productos cosméticos y dérmicos.

5 En una realización, la emulsión acuosa, la emulsión madre concentrada y/o el polvo de la invención se usan en lugar de colorantes azoicos y los reemplazan. Los productos de la invención reemplazan colorantes azoicos como colorantes de alimentos, al reproducir la apariencia visual del producto final, lo que significa que los productos finales tienen el mismo color y transparencia.

**Ejemplos:**

1. Procedimiento de preparación

- a) El almidón modificado, ascorbato de sodio y el azúcar se disolvieron en agua que tiene una temperatura de 60 °C.
- 10 b) Apocarotenal, incluyendo tocoferol, se disolvieron y se sometieron a isomerización en aceite de MCT a 130-160 °C durante 4 minutos.
- c) La solución de la etapa b) se mezcló con la solución de la etapa a)
- d) La mezcla de la etapa c) se preemulsionó en una mezcladora de rotor y estator a escala de laboratorio durante 9 min.
- 15 e) La mezcla se emulsionó además mediante un microfluidizador de alta presión.
- f) La emulsión se secó por pulverización. La temperatura de entrada fue de 100 a 120 °C. La temperatura de salida fue de alrededor de 60 °C.
- g) Una emulsión se fabricó mediante la introducción del polvo seco en agua a una concentración de carotenoide de 5 ppm.
- 20 El polvo tuvo un contenido de humedad residual a una concentración del 5 %.

En el siguiente ejemplo, el valor de E1/1 se midió a extinción máxima de 460 nm, extinción máxima de apocarotenal al 1 % en disolvente fue 2640. Además, la absorbancia a 600 nm es una indicación de turbidez.

2. Aumento de la concentración de apocarotenal

25 Una emulsión de acuerdo con el ejemplo 1 se fabricó con los siguientes compuestos y concentración, según la cual la mezcla de la etapa 1 e) se emulsionó además mediante un microfluidizador de alta presión (1 pase a 1000 bar):

	Apocarotenal al 2 %	Apocarotenal al 3 %	Apocarotenal al 4 %	Apocarotenal al 5 %
Apocarotenal (%)	2	3	4	5
Aceite de MCT (%)	8	12	16	20
Jarabe de glucosa (%)	48	38	34	30
Almidón modificado (%)	40	40	40	40
Ascorbato de sodio (%)	1	1	1	1
Tocoferol (%)	1	1	1	1
Tamaño de partícula (nm)	126	142	148	155
Absorbancia a 600 nm	0,016	0,03	0,05	0,06
Valor de E1/1	208	206	204	201

(continuación)

	Apocarotenal al 2 %	Apocarotenal al 3 %	Apocarotenal al 4 %	Apocarotenal al 5 %
Turbidez NTU	17	31	33,7	34

### 3. Uso de diversos azúcares

- 5 Una emulsión de acuerdo con el ejemplo 1 se fabricó con los siguientes compuestos y concentración, según la cual la mezcla de la etapa 1 e) se emulsionó además mediante un microfluidizador de alta presión (1 pase a 1000 bar):

Trehalosa como azúcar		Jarabe de glucosa como azúcar		Glucidex 47 como azúcar	
Apocarotenal (%)	2	Apocarotenal (%)	2	Apocarotenal (%)	2
Aceite de MCT (%)	8	Aceite de MCT (%)	8	Aceite de MCT (%)	8
Trehalosa (%)	48	Jarabe de glucosa (%)	48	Glucidex 47 (%)	48
Almidón modificado (%)	38	Almidón modificado (%)	38	Almidón modificado (%)	38
Ascorbato de Na (%)	1	Ascorbato de Na (%)	1	Ascorbato de Na (%)	1
Tocoferol (%)	1	Tocoferol (%)	1	Tocoferol (%)	1
Tamaño de partícula (nm)	140	Tamaño de partícula (nm)	130	Tamaño de partícula (nm)	111
Absorbancia a 600 nm	0,022	Absorbancia a 600 nm	0,02	Absorbancia a 600 nm	0,016
Valor de E1/1	208	Valor de E1/1	206	Valor de E1/1	207

### 4. Uso de diversas concentraciones de almidón modificado

- 10 Una emulsión de acuerdo con el ejemplo 1 se fabricó con los siguientes compuestos y concentración, según la cual la mezcla de la etapa 1 e) se emulsionó además mediante un microfluidizador de alta presión (1 pase a 800 bar):

	Almidón al 10 %	Almidón al 20 %	Almidón al 30 %
Apocarotenal (%)	2	2	2
Aceite de MCT (%)	8	8	8
Jarabe de glucosa (%)	75	65	45
Almidón modificado (%)	10	20	40
Ascorbato de Na (%)	1	0	0
Tocoferol (%)	1	1	1



(continuación)

	Almidón al 10 %	Almidón al 20 %	Almidón al 30 %
Tamaño de partícula (nm)	113	134	131
Absorbancia a 600 nm	0,018	0,022	0,022
Valor de E1/1	206	206	206
Turbidez NTU	23,9	19	18,7

5. Uso de diversas presiones

- 5 Una emulsión de acuerdo con el ejemplo 1 se fabricó con los siguientes compuestos y concentración, según la cual la mezcla de la etapa 1 e) se emulsionó además mediante un microfluidizador de alta presión (1 pase a 1000 bar):

	600 bar	800 bar	1000 bar
Apocarotenal (%)	2	2	2
Aceite de MCT (%)	8	8	8
Jarabe de glucosa (%)	48	48	48
Almidón modificado (%)	38	38	38
Ascorbato de Na (%)	0	0	0
Tocoferol (%)	1	1	1
Tamaño de partícula (nm)	150	131	123
Absorbancia a 600 nm	0,036	0,022	0,019
Valor de E1/1	207	206	207

6. Pase 1-5 veces a través del microfluidizador

- 10 Una emulsión de acuerdo con el ejemplo 1 se fabricó con los siguientes compuestos y concentración, según la cual la mezcla de la etapa 1 e) se emulsionó además mediante un microfluidizador de alta presión (a 1000 bar):

Apocarotenal (%)	1
Aceite de MCT (%)	4
Jarabe de glucosa (%)	49
Almidón modificado (%)	40

# ES 2 742 221 T3

(continuación)

Ascorbato de Na (%)	2
Tocoferol (%)	1
Tamaño de partícula pase 1 (nm)	150
Tamaño de partícula pase 2 (nm)	114
Tamaño de partícula pase 3 (nm)	101
Tamaño de partícula pase 4 (nm)	104
Tamaño de partícula pase 5 (nm)	102

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de una emulsión de aceite en agua transparente acuosa que comprende un carotenoide emulsionado, en el que el carotenoide se presenta en las gotas y se disuelve en el aceite, con un tamaño de gotas de aceite que se mide como tamaño medio z, con dispersión dinámica de luz de 50-400 nm que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) fabricar una solución que comprende almidón modificado a una concentración del 0,7-70 %, agregando, de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en agua a una concentración del 0,001-10 %, al menos un azúcar a una concentración del 0,001-80 %, y agua y mezclando los componentes,
- 10 b) fabricar una solución mediante la mezcla de al menos un carotenoide a una concentración del 0,1-15 %, agregando, de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en aceite a una concentración del 0,001-10 %, en aceite de triacilglicerol a una concentración del 1-30 %, y fundiendo el carotenoide disperso a una temperatura de 100-200 °C,
- c) introducir la solución de la etapa b) en la solución de la etapa a),
- 15 d) llevar a cabo al menos una etapa de preemulsión mediante el paso de la mezcla de la etapa c) a través de una mezcladora de rotor y estator,
- e) llevar a cabo al menos una etapa, preferiblemente dos etapas de homogeneización de alta presión,
- 20 f) secar por pulverización la emulsión de la etapa e) para obtener un polvo, g-1) fabricar una emulsión mediante la introducción del polvo de la etapa f) en agua; según el cual el porcentaje es porcentaje en peso que hace referencia a la emulsión de la etapa c) a e).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el carotenoide se selecciona a partir del grupo que consiste en: beta-caroteno, cantaxantina, astaxantina, luteína, zeaxantina, beta-zeacaroteno, licopeno, apocarotenal, bixina, olioeresina de pimentón, capsantina y capsorrubina.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores con un tamaño de gotas de aceite que se mide como tamaño medio z con dispersión dinámica de luz de 80-300 nm.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un aceite de triacilglicerol, que se selecciona a partir del grupo que consiste en: aceite de MCT (triacilglicerol de cadena media), aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de soja y aceite vegetal, preferiblemente aceite de MCT.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores según el cual el almidón modificado es un almidón succinato octenilo.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos un carbohidrato que se selecciona a partir del grupo que consiste en: mono, di y oligosacáridos, jarabe de glucosa, maltosa, y trehalosa, preferiblemente, jarabe de glucosa, maltosa y trehalosa, más preferiblemente, jarabe de glucosa, teniendo dicho carbohidrato un DE de entre 20 y 50.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos un antioxidante soluble en agua que se selecciona a partir del grupo que consiste en:
- 40 - compuestos naturales que son activos como antioxidantes debido a que comprenden un grupo OH fenólico en su estructura química como derivados hidroxilo de ácido cinámico, ácidos hidroxicinámicos que tienen un esqueleto C6-C3;
- ácido cafeico, ácido ferúlico, tirosol, hidroxitirosol, ácido cinámico, ácido clorogénico, cumarina, ácido cumarínico, ácido sinápico, ácido cinámico, ácido cicórico y ésteres de cualquiera de estos compuestos con C1-C20;
- extractos de plantas ricas en al menos uno de los compuestos anteriores;
- 45 - ácido rosmarínico, hidroxitirosol;
- extractos de especias comunes tales como romero, bálsamo de limón, orégano, tomillo, menta, salvia o plantas similares ricas que comprenden al menos uno de los compuestos anteriores;
- flavonas, que se extraen preferiblemente de plantas como té o cualquier otra planta que resulta rica en catequina o epicatequina;
- 50 - extractos de plantas tales como té, aceitunas, peras, manzanas ricas en uno o más de los compuestos mencionados anteriormente;

- ascorbato de sodio, polifenol, Teanova 80, glutatión, ácido lipoico, catequina, punicalagina, xantona, benzotropolonas, preferiblemente ascorbato de sodio.
- 5 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un antioxidante soluble en aceite que se selecciona del grupo que consiste en:
- etoxiquina,
  - antioxidantes fenólicos impedidos, tales como t-butilhidroxitolueno, t-butilhidroxianiso, t-butilhidroxiquinona;
  - vitamina A, ácido retinoico y sus ésteres con C1-C20;
  - vitamina D2 y D3;
- 10 - alfa, beta, gamma y delta tocoferoles o mezclas que comprenden al menos dos de los tocoferoles;
- alfa, beta, gamma y delta tocotrienoles o mezclas que comprenden al menos dos de los tocoferoles;
  - extractos naturales que comprenden al menos uno de los compuestos anteriores,
  - diterpenos fenólicos, tales como el carnosol, ácido carnósico;
- 15 - p-metoxicinamato de 2-etoxietilo, p-metoxicinamato de etilhexilo, 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, diisopropilcinamato de metilo, 4-metoxicinamato de isoamilo, 4-metoxicinamato de dietanolamina y Lignina Organosolv,
- galatos LC, Eugenol, Timol, preferiblemente, alfa tocoferol.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores según el cual el carotenoide tiene en la etapa c) un contenido de isómero trans que se somete a isomerización entre el 30 y 100 %.
- 20 10. Procedimiento de fabricación de una emulsión madre de aceite en agua que comprende un carotenoide emulsionado, en el que el carotenoide se presenta en las gotas y se disuelve en el aceite, con un tamaño de gotas de aceite que se mide como tamaño medio z con difusión dinámica de luz de 50-400 nm que comprende las siguientes etapas:
- 25 a) fabricar una solución que comprende almidón modificado a una concentración del 0,7-70 %, agregando, de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en agua a una concentración del 0,001-10 %, al menos un azúcar a una concentración del 0,001-80 % y agua y mezclar los componentes,
- 30 b) fabricar una solución mediante la mezcla de al menos un carotenoide a una concentración del 0,1-15 %, preferiblemente, 0,5-5 %, más preferiblemente, 0,5-3 %, de manera especial, 1-2 %, agregando, de manera opcional, al menos un antioxidante soluble en aceite a una concentración del 0,001-5 %, en aceite de triacilglicerol a una concentración del 1-30 %, y fundiendo el carotenoide disperso a una temperatura de 100-200 °C,
- c) introducir la solución de la etapa b) en la solución de la etapa a),
- d) llevar a cabo al menos una etapa de preemulsión mediante el pase de la mezcla de la etapa c) a través de una mezcladora de rotor y estator,
- 35 e) llevar a cabo al menos una etapa, preferiblemente dos etapas de homogeneización de alta presión, mediante lo cual el porcentaje es porcentaje en peso que hace referencia a la emulsión de la etapa c) a e);
- f) secar por pulverización la emulsión de la etapa e) para obtener un polvo,
- g-2) fabricar una emulsión mediante la introducción del polvo de la etapa f) en agua a una concentración del 10 %-70 %, mediante lo cual el porcentaje es porcentaje en peso que hace referencia a la concentración del polvo de acuerdo a la etapa f) en agua.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 1 a 10 que comprende una o más de las alternativas que comprenden:
- mezclar el azúcar en la emulsión en la etapa c) o d)
  - agregar el antioxidante soluble en agua después de la etapa c), d) o e),
  - agregar el antioxidante soluble en aceite en la etapa a), c) o d).
- 45 12. Una emulsión de aceite en agua transparente acuosa que se produce de acuerdo con un procedimiento de la reivindicación 1.

13. Una emulsión de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende un carotenoide emulsionado a una concentración de 0,025-300 ppm.
- 5 14. Una emulsión de acuerdo con la reivindicación 12 con un valor de NTU (Turbidez) a una concentración de 5 ppm de carotenoide de 1-35 NTU y/o con un valor de intensidad de color (E1/1) de 140-250, mediante lo cual el valor de intensidad de color (E1/1) se define como la absorbancia de luz en absorbancia máxima que atraviesa una cubeta de 1 cm que contiene caroteno al 1 % disuelto en disolvente orgánico.
15. El polvo que comprende un carotenoide de acuerdo con la etapa f) de la reivindicación 1 o 10.
- 10 16. La emulsión de aceite en agua que comprende un carotenoide de acuerdo con la etapa g-2) de la reivindicación 10.
17. Uso de la emulsión acuosa de la reivindicación 16 o el polvo de la reivindicación 15 como colorante, preferiblemente natural o idéntico al natural en alimentos, alimentación, preparaciones farmacéuticas, productos cosméticos o dérmicos y/o reemplazo de colorantes azoicos.