

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 003 136

(21) Nº d'enregistrement national :

13 52237

(51) Int Cl<sup>8</sup> : A 23 L 1/27 (2013.01), A 23 P 1/08, A 61 K 31/717, 31/  
745

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13.03.13.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.09.14 Bulletin 14/38.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : SOCIETE D'EXPLOITATION DE  
PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES  
SEPPIC Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : LEFEBVRE SANDRA et ROUANET  
PHILIPPE.

(73) Titulaire(s) : SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRO-  
DUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC  
Société anonyme.

(74) Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

(54) COMPOSITION D'ENROBAGE A BASE D'ALIMENTS COLORANTS.

(57) Composition d'enrobage comprenant pour 100% de  
sa masse :

- de 10% à 90% massique d'au moins un polymère filmo-  
gène choisi parmi les polymères cellulosiques ou les dérivés  
de polymères cellulosiques, les dérivés d'alcool vinylique,  
les dérivés de vinylpyrrolidones, les polymères d'origine na-  
turelle, les dérivés acryliques ou méthacryliques, les dérivés  
de glycol ou de propylène glycol ou les combinaisons des  
ces deux substances ou les copolymères d'alcool vinylique  
et de polyéthylène glycol (PEG),

- de 1% à 50% massique d'au moins un aliment colorant,  
et

- de 0% à 50% massique d'au moins un agent auxiliaire  
d'enrobage choisi parmi les opacifiants de couleur blanche,  
les diluants, les tensioactifs, les plastifiants, les anti-  
mousses.

FR 3 003 136 - A1



La présente invention a pour objet des compositions d'enrobage destinées à l'enrobage coloré de formes solides ingérables, et plus particulièrement des comprimés pharmaceutiques, vétérinaires ou compléments alimentaires, les procédés de préparation desdites compositions d'enrobage, les procédés d'enrobage mettant en œuvre lesdites compositions d'enrobage, et les produits enrobés colorés obtenus par la mise en œuvre des procédés d'enrobage comprenant l'utilisation desdites compositions d'enrobage.

Les formes sèches utilisées dans les industries de la pharmacie humaine ou vétérinaire, et des compléments alimentaires, se présentent généralement sous la forme de comprimés, de gélules, de dragées, de granulés, qui sont réalisés par agglomération de particules solides comprenant au moins un principe actif et/ou au moins un ingrédient nutritionnel et au moins un agent excipient. Ces formes sèches peuvent être préparées par la mise en œuvre de nombreuses techniques connues de l'homme du métier, comme par exemple les techniques de compression, de granulation, de compactage ou d'extrusion.

Afin de protéger ces formes sèches contre la dégradation générée par des conditions extérieures, comme par exemple la dégradation des principes actifs compris dans celles-ci par les rayonnements de la lumière, ou bien contre l'abrasion lors de leur conditionnement, ou bien contre la formation de poussières, et/ou afin d'améliorer l'aspect extérieur desdites formes sèches, en leur conférant une couleur spécifique ou une brillance améliorée, on recouvre lesdites formes sèches d'une pellicule d'une composition chimique agissant comme agent d'enrobage.

Les compositions d'enrobage sont bien connues de l'homme du métier et sont généralement constituées par au moins un agent filmogène et par un système colorant, constitué par des pigments d'origine minérale, comme par exemple les oxydes de fer, ou par des colorants. Les colorants azoïques sont usuellement utilisés comme agents colorants dans la préparation d'une composition d'enrobage, pour conférer une couleur vive à la pellicule formée sur la forme sèche.

De récentes évolutions dans la réglementation européenne relative à l'usage et à l'utilisation des colorants azoïques amènent les industriels à rechercher une alternative et à mettre au point des systèmes de coloration de compositions d'enrobage conférant une couleur vive, stables à la lumière dans le temps, mais dénuées de dérivés azoïques.

Les colorants dits « naturels » peuvent constituer une alternative aux colorants azoïques. La plupart des colorants naturels sont obtenus par extraction sélective de molécules colorantes présentes dans des fruits et des légumes. On peut citer par exemple

les anthocyanes, les caroténoïdes... Ils permettent d'obtenir des couleurs vives, mais la stabilité de ces couleurs, conférées aux formes sèches par ces colorants, à la lumière est souvent médiocre.

Se basant sur la directive européenne n° 1334/2008 qui définit les arômes naturels utilisés en alimentaire, l'association professionnelle NATCOL (Natural Food Colours Association) propose une classification des colorants naturels en fonction de leur mode d'obtention en transposant la directive aux colorants de manière à établir des définitions claires, ces mêmes définitions seront utilisées dans la présente demande de brevet.

10 Cette classification comporte deux classes : les colorants non présents dans la nature et les colorants présents dans la nature. Parmi ces derniers, la classification distingue les substances colorantes obtenues par synthèse chimique et les substances colorantes obtenues par la mise en œuvre de procédés utilisant comme matière première des sources naturelles comme par exemple des matières premières d'origine animale, végétale, minérale, mises en œuvre dans des procédés d'extraction et/ou de distillation et/ou de fermentation enzymatique.

15 Parmi ces colorants naturels présents dans la nature, et obtenus à partir de matières premières naturelles, on peut ainsi citer les anthocyanines (E163), les Chlorophylles (E 140), les caroténoïdes (E 160a), le curcumin (E100), la lutéine (E161b), le lycopène (E160b), les extraits de paprika (E160c).

20 Cependant, l'utilisation de ces colorants naturels, présents dans la nature, et obtenus à partir de matières premières naturelles, dans la préparation d'une composition de pelliculage ne permet pas de conférer à la forme sèche qui en est revêtue des couleurs stables lors d'une exposition prolongée à la lumière.

25 La demande de brevet WO2011/089248 divulgue des compositions comprenant :

- a) une phase aqueuse comprenant de l'eau, au moins un co-solvant sélectionné parmi le groupe constitué par le propylène glycol, l'éthanol, la triacétine et le glycérol et optionnellement au moins un sucre sélectionné parmi le groupe constitué par le sucre, le fructose et le glucose ;
- 30 b) un système tensio-actif comprenant au moins une saponine, et de la lécithine ; et
- c) une phase huile comprenant au moins une substance sélectionnée parmi le groupe constitué par les arômes, les vitamines, les colorants, et les acides gras polyinsaturés.

Ces compositions sont utilisées pour préparer des compositions alimentaires (aliments et boissons).

La description de cette demande de brevet divulgue des colorants préférés : caroténoïdes, lutéines, extraits de paprika.

5 La demande de brevet US 2007/0202222 divulgue un boîtier alimentaire comprenant un matériau textile et/ou de la cellulose régénérée, imprégnés ou enrobés dans leur partie intérieure par au moins un colorant.

Les aliments colorants décrits sont notamment le paprika, la chicorée, des épices, le caramel, des extraits de tomates.

10 La demande de brevet WO 2006/066389 décrit et revendique des compositions se présentant sous la forme de capsules sèches comprenant une matrice insoluble comprenant au moins 70% massique de protéines, entre 5 et 10% d'eau et un actif encapsulé, caractérisée en ce qu'elle présente, une fois mouillée dans une solution aqueuse incolore ou une huile minérale, une composante colorimétrique  $L^*$  de clarté supérieure à 40, 15 une valeur colorimétrique  $C^*$  de saturation de couleur inférieure ou égale à 33 et un « angle de teinte » entre  $70^\circ$  et  $90^\circ$ .

Les inventeurs de la présente invention ont donc cherché à mettre au point des compositions destinées à enrober des formes sèches, procurant un film coloré sur celles-ci dont la couleur est de forte intensité, laquelle reste stable après une durée prolongée 20 d'exposition à la lumière, ces compositions d'enrobage devant être exemptés de colorants de type azoïques.

Selon un premier aspect, l'invention a pour objet une composition d'enrobage comprenant pour 100% de sa masse :

- de 10% à 90%, de préférence de 30% à 80%, massique d'au moins un polymère filmogène choisi parmi les polymères cellulosiques ou les dérivés de polymères cellulosiques, les dérivés d'alcool vinylique, les dérivés de vinylpyrrolidones, les polymères d'origine naturelle, les dérivés acryliques ou méthacryliques, les dérivés de glycol ou de propylène glycol ou les combinaisons de ces deux substances ou les copolymères d'alcool vinylique et de polyéthylène glycol (PEG),
- de 1% à 50%, de préférence de 10% à 40%, massique d'au moins un aliment colorant, et

- de 0% à 50%, de préférence de 0% à 40%, massique d'au moins un agent auxiliaire d'enrobage choisi parmi les opacifiants de couleur blanche, les diluants, les tensioactifs, les plastifiants, les anti-mousses.

Selon un aspect particulier, l'invention a pour objet une composition telle que

5 définie ci-dessus, caractérisée en ce que ledit au moins un polymère filmogène est choisi parmi la méthylcellulose, l'Hydroxy Propyl Methyl Cellulose, l'Hydroxy Propyl Cellulose, l'Hydroxy Ethyl Cellulose, la Carboxy Methyl Cellulose de sodium, l'Ethyl Cellulose, les PVA (polyalcools vinyliques), les copolymères PVA-PEG (PolyEthylène-Glycol), l'acétate de polyvinyle, les polyvinylpyrrolidones (PVP), les copolymères vinylpolyrrolidone-acétate de vinyle, les amidons, les amidons modifiés par les maltodextrines, les alginates, la pectine, la gomme arabique, la gomme de guar, les caraguénanes, la gomme de xanthane, l'inuline, le chitosan, le copolymère acide méthacrylique,-acétate d'éthyle, ou le copolymère polyéthylène glycol - polypropylène glycol (PEG-PPG).

10

15 Selon un aspect particulier, l'invention a pour objet une composition telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que ledit au moins un agent auxiliaire d'enrobage est choisi parmi les opacifiants de couleur blanche tels que le dioxyde de titane, le talc, le kaolin, l'oxyde de magnésium ; les diluants tels que le lactose, le sucre, le mannitol, le sorbitol, le xylose, le xylitol, l'isomalt, la cellulose, le talc, les amidons natifs ; les

20 tensioactifs tels que les esters de sorbitan, les esters de sorbitan éthoxylés, les huiles de ricin hydrogénées et éthoxylées, les lécithines, le sodium lauryl sulfate, les alcools gras éthoxylés, les acides gras éthoxylés ; les plastifiants tels que la glycérine, les polypropylène glycols, les polyéthylènes glycols ou leur dérivés de condensation avec un acide gras ou un alcool gras, l'acide stéarique et ses dérivés, les mono glycérides acétylés ; les

25 anti-mousses tels que les acides gras ou les dérivés de silicone.

Selon un aspect particulier, l'invention a pour objet une composition telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que ledit au moins un aliment colorant est choisi parmi les fruits et les légumes concentrés, comme par exemple le carthame, les algues, la carotte, la carotte pourpre, la carotte noire, l'hibiscus, le radis, le cassis, la pomme, le

30 citron, les épinards, les raisins, le cassis, le chou rouge, les baies de sureau, la betterave, la citrouille, le potiron, les orties, le curcuma, le safran, les fruits rouges, le paprika.

Selon un aspect particulier, l'invention a pour objet une composition telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce qu'elle comprend de 10% à 40% massique d'aliments colorants. De préférence elle comprend de 10% à 30% massique d'aliments colorants.

5 Les colorants alimentaires (« food color »), qui nécessitent une approbation selon la réglementation européenne sont à distinguer des aliments colorants (« coloring foods-tuff ») qui ne nécessitent pas cette approbation réglementaire et qui sont mis en œuvre dans la composition objet de la présente invention.

La définition du terme « aliment colorant » est établie en fonction du mode d'obtention dudit aliment. En effet, l'obtention d'un aliment colorant ne doit pas consister en une 10 extraction sélective des substances colorantes, en outre l'aliment colorant doit conserver ses caractéristiques organoleptiques, à savoir son goût, sa saveur et sa couleur. Par exemple, une purée d'épinard résultant de la cuisson, du broyage, du séchage ou de la concentration des épinards mis en œuvre sous leur forme végétale, et utilisée pour procurer une couleur verte, est un aliment colorant.

15 Les aliments colorants sont des fruits et des légumes concentrés ayant la propriété de colorer. Ils ont le statut d'ingrédient et non d'additif. Ils présentent en particulier les propriétés suivantes :

- provenant de plantes comestibles,
- traitement physique utilisant uniquement l'eau comme solvant,
- 20 - pas d'extraction sélective de la matière colorante,
- pas d'ajout d'additif fonctionnel.

Dans l'état de la technique, rien ne divulgue, ni ne suggère l'emploi de compositions d'enrobage comprenant des aliments colorants en association avec au moins un agent filmogène pour améliorer la stabilité de l'intensité de la couleur d'une forme solide revêtue desdites compositions d'enrobage (à destination d'utilisation alimentaire, vétérinaire ou pharmaceutique) lors d'une exposition prolongée à la lumière par rapport à une même forme solide revêtue d'une composition d'enrobage comprenant un colorant alimentaire ou un pigment coloré.

30 Or, de manière surprenante, l'emploi dans des compositions d'enrobage de ces fruits et légumes concentrés permet d'obtenir des couleurs vives plus stables que celles obtenues avec des compositions d'enrobage comprenant des colorants naturels extraits sélectivement des fruits et légumes.

Selon un autre aspect particulier, l'invention a pour objet une composition d'enrobage telle que définie précédemment, caractérisée en ce qu'elle se présente sous

une forme prête à l'emploi contenant les mélanges de ses différents constituants sous la forme d'une dispersion aqueuse, d'une poudre ou de granulés prêts à l'emploi.

Par dispersion aqueuse, on entend les dispersions réalisées dans l'eau ou les mélanges d'eau et d'alcools hydrosolubles comme par exemple l'éthanol.

5 Les compositions prêtes à l'emploi présentent plusieurs avantages :

- La manipulation, le stockage, le contrôle d'un seul et unique produit.
- Une meilleure reproductibilité des couleurs et des performances.
- Une mise en dispersion plus aisée.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition  
10 d'enrobage telle que définie précédemment et se présentant sous la forme d'une poudre sèche, comprenant les étapes suivantes :

une étape (a) de mélange du polymère filmogène, de l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré d'un ou plusieurs autres agents auxiliaires d'enrobage,

15 une étape (b) optionnelle de broyage du mélange issue de l'étape (a), pour former ladite composition d'enrobage.

Dans le procédé tel que défini précédemment, pour la mise en œuvre de l'étape (a), l'ensemble des composants est ajouté de manière séquencée ou simultanée. Le mélange est ensuite généralement effectué avec un mélangeur de poudres de type mélangeur à pâles, mélangeur par retournement ou mélangeur en « V ».

25 L'étape (b) du procédé tel que défini ci-dessus est par exemple effectuée au moyen d'un broyeur à couteaux ou d'un broyeur à broches de façon à obtenir une poudre finement divisée ou avec un dispositif de cryo-broyage généralement sous azote liquide. Un tel dispositif permet d'optimiser la granulométrie finale de la composition d'enrobage.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition d'enrobage telle que définie précédemment et se présentant sous la forme de granulés prêts à l'emploi, comprenant les étapes suivantes :

30 - une étape (a1) de mouillage du mélange de polymère filmogène, de l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré d'un ou plusieurs autres agents auxiliaires d'enrobage, par une solution liante, afin d'obtenir une masse humide contenant de 30% à 60% d'eau,

- une étape (b1) de séchage de la masse humide obtenue à l'étape (a1), et si désiré ou si nécessaire,
- une étape (c1) de calibrage de la masse séchée obtenue à l'étape (b1) pour obtenir ladite composition d'enrobage.

5 Le procédé tel que défini ci-dessus est par exemple décrit dans les demandes de brevet français publiées sous les numéros FR 2 548 675 et FR 2 660 317 ou dans l'encyclopédie Kirk Othmer (3ème édition volume 17, page 281).

10 Par granulés, on entend principalement des agglomérats de plusieurs dizaines à plusieurs milliers de particules de matière, initialement individualisées, pouvant être de nature identique ou différente.

Les étapes (a1) et (b1) du procédé tel que défini ci-dessus, sont notamment effectuées dans un mélangeur-granulateur ou dans un lit fluidisé.

L'étape (c1) du procédé tel que défini ci-dessus, est notamment effectuée dans une étuve ou dans un lit fluidisé.

15 L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition d'enrobage telle que définie précédemment et se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse, comprenant les étapes suivantes :

- une étape (a2) de dispersion du polymère filmogène, de l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré d'un ou plusieurs autres agents auxiliaires d'enrobage dans une phase aqueuse,
- une étape (b2) de broyage du mélange issue de l'étape (a1), pour former ladite composition d'enrobage.

25 L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition d'enrobage, telle que définie précédemment, pour enrober des formes solides ingérables.

Par forme solide ingérable, on désigne les formes solides ingérables par l'homme ou l'animal et quelle qu'en soit leur destination, qu'il s'agisse de médicaments, de compléments alimentaires, de formes à visée cosmétique, de confiserie ou de sucrerie. L'utilisation de la composition d'enrobage, telle que définie précédemment, est plus particulièrement destinée aux comprimés.

30 L'invention a aussi pour objet un procédé d'enrobage de formes solides comestibles, comprenant :

- une étape (a3) de dispersion du mélange contenant le polymère filmogène, l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré les autres agents auxiliaires d'enrobage, dans un solvant adapté tel qu'un milieu aqueux ;
- une étape (b3) de pulvérisation de la dispersion obtenue à l'étape (a3) sur des substrats solides à enrober.

5 Dans l'étape (a3) du procédé tel que défini ci-dessus, les différents constituants sont maintenus en dispersion à l'aide d'un agitateur et d'une turbine défloculeuse ou d'une pâle de type « bateau », tout en évitant la formation de mousse.

10 Dans l'étape (a3) du procédé tel que défini ci-dessus, la composition d'enrobage représente de 6% à 30% massique, plus particulièrement de 6% à 25% massique, et encore plus particulièrement de 6% à 20% massique pour 100% de la masse de ladite dispersion.

15 - Préparation des dispersions

Les compositions d'enrobage sont mises en dispersion à 25% massique dans l'eau. Pour chaque composition, 600g de dispersion sont préparés : 150g de composition sont dispersés dans 450g d'eau purifiée à 25°C. La mise en dispersion est réalisée à l'aide d'un agitateur de laboratoire type Turbotest V2004 (commercialisé par la société Rayneri) et d'une turbine défloculeuse. La vitesse d'agitation est ajustée de manière à éviter d'incorporer de l'air dans la dispersion, ce qui permet de ne pas former de mousse. Après 45 minutes d'agitation, les dispersions sont prêtes.

- Pelliculage

25 Les dispersions sont pulvérisées sur des comprimés placebos dans une turbine de pelliculage perforée de marque Driacoater 500 commercialisée par la société DRIAM ; la charge de noyaux dans la turbine est de 3 kg. Les conditions opératoires suivantes sont suivies : débit d'air=300 m<sup>3</sup>/h, température d'entrée de l'air de séchage = 55°C-60°C. La température des noyaux varie entre 36°C-38°C pendant l'opération de pelliculage. Un dépôt sec théorique de 3% est appliqué sur les comprimés.

30

La mise en œuvre de la composition d'enrobage, selon les procédés précédemment décrits, permet de préparer des comprimés pharmaceutiques, vétérinaires ou compléments alimentaires enrobés. Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

**Exemples.**

**Exemple 1 :** des compositions d'enrobage, dont les constituants sont exprimés en pourcentage massique, sont formulées comme suit :

	Exemple comparatif : composition A	Composition de l'invention : composition B
Agent filmogène	Hydroxy Propyl Methyl Cellulose (HPMC): 69,8% Carboxy Methyl Cellulose (MCC) : 12,2%	Hydroxy Propyl Methyl Cellulose (HPMC): 69,8% Carboxy Methyl Cellulose (MCC) : 12,2%
Agent auxiliaire	Monoglycérides acétylés : 6%	Monoglycérides acétylés : 6%
Système colorant	12% de colorant naturel : Caroténoïdes. (Poudre de beta carotène : Fusion Red Orange P-WD. N°CAS est 7235-40-7)	12% d'aliment colorant : Carottes noires

Des comprimés de 500mg comprenant, pour 100% de leur masse, 49,75% massique de cellulose microcristalline, 49,75% massique de lactose et 0,5% massique de stéarate de magnésium sont enrobés avec les compositions d'enrobage A et B.

Les enrobages sont réalisés dans une turbine perforée de marque « turbine laboratoire PILOT XT » commercialisée par la société Profile Automation chargée à 2kg de comprimés.

10 A l'issue de l'étape précédente d'enrobage, les comprimés enrobés obtenus sont ensuite placés à la lumière du jour et à l'obscurité afin de mesurer la stabilité de la coloration.

La couleur des comprimés est contrôlée régulièrement grâce à un colorimètre de marque MEDSCAN, commercialisée par la société NEWTONE.

Composition enrobant le comprimé	L*a*b* des comprimés à T=0	L*a*b* des comprimés après 2 semaines à la lumière	L*a*b* des comprimés après 5 semaines à la lumière	L*a*b* des comprimés après 7 semaines à la lumière
Composition A	64,4/ 57,9/ 59,8	74,4/ 25,9/ 67,2	92,9/ -0,4/ 4,6 (décoloration totale du comprimé)	Stabilité arrêtée
Composition B	42,4/ 33,6/ -0,8	44,5/ 36,0/ 0,0	48,2/ 34,5/ 0,0 (couleur des comprimés très proche de T=0)	50,3/ 32,2/ 0,0 (couleur des comprimés proche de T=0)

Interprétation en terme de saturation de couleur, selon le paramètre de saturation C\*, calculé selon la formule :  $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ .

Composition enrobant le comprimé	Saturation C* à T=0	Saturation C* après 2 semaines à la lumière	Saturation C* après 5 semaines à la lumière	Saturation C* après 7 semaines à la lumière
Composition A	83,2	72,0	4,6	Stabilité arrêtée
Composition B	33,6	36,0	34,5	32,2

5 La composition d'enrobage B comprenant l'aliment colorant permet d'obtenir des comprimés dont la couleur reste intense et stable pendant au moins 7 semaines à la lumière du jour.

A l'opposé, on observe une décoloration importante des comprimés enrobés par la composition A comprenant les caroténoïdes.

10 **Exemple 2 :** des compositions d'enrobage, dont les constituants sont exprimés en pourcentage massique, plus concentrées en colorants/aliments colorants ont été préparées et sont formulées comme suit :

	Exemple comparatif : composition C	Exemple comparatif : composition D	Composition de l'invention : composition E
Agent filmogène	Hydroxy Propyl Methyl Cellulose (HPMC): 59%. Carboxy Methyl Cellulose (MCC) : 11%.	Hydroxy Propyl Methyl Cellulose (HPMC): 59%. Carboxy Methyl Cellulose (MCC) : 11%.	Hydroxy Propyl Methyl Cellulose (HPMC): 59%. Carboxy Methyl Cellulose (MCC) : 11%.
Coloration	30% de colorant naturel : Caroténoïdes. (Poudre de beta carotène : Fusion Red Orange P-WD. N°CAS : 7235-40-7)	30% de colorant naturel : Caroténoïdes. (Natrocol BETA CAROTENE WSP N°CAS : 7235-40-7)	30% d'aliments colorants : Carottes pourpres

15 Des comprimés de 500mg comprenant, pour 100% de leur masse, 49,75% massique de cellulose microcristalline, 49,75% massique de lactose et 0,5% massique de stéarate de

magnésium sont enrobés avec les compositions d'enrobage C, D et E. Les enrobages sont réalisés dans une turbine perforée de marque « turbine laboratoire PILOT XT » commercialisée par la société Profile Automation chargée à 2kg de comprimés.

5 A l'issue de l'étape précédente d'enrobage, les comprimés enrobés obtenus sont ensuite placés en stabilité à la lumière du jour et à l'obscurité. La couleur des comprimés est contrôlée régulièrement grâce à un colorimètre de marque MEDSCAN, commercialisée par la société NEWTONE.

Composition enrobant le comprimé	L*a*b* des comprimés à T=0	L*a*b* des comprimés après 2 semaines à la lumière	L*a*b* des comprimés après 5 semaines à la lumière	L*a*b* des comprimés après 6 mois à l'obscurité	L*a*b* des comprimés après 6 mois à la lumière	L*a*b* des comprimés après 6 mois à l'obscurité
Composition C	58,8/ 53,1/ 52,5	67,6/ 47,2/ 55,2	84,8/ -1,5/ 65,3 (décoloration du comprimé)	66,3/ 51,4/ 63,1	Stabilité arrêtée	Stabilité arrêtée
Composition D	67,8/ 46,9/ 65,1	75,5/ 19,6/ 74,0	84,4/ -3,7/ 75,1 (décoloration du comprimé)	75,0/ 21,3/ 75,1	Stabilité arrêtée	Stabilité arrêtée
Composition E	58,7/ 50,7/ 28,2	62,3/ 46,5/ 23,8	62,2/ 46,0/ 19,0	62,8/ 48,1/ 22,8	66,7/ 42,3/ 19,2	62,8/ 47,5/ 21,3

10 Comme précédemment, la composition d'enrobage E selon l'invention, comprenant l'aliment colorant, permet d'obtenir une couleur des comprimés intense et stable pendant 6 mois à la lumière du jour. De plus, les paramètres L\*a\*b\* mesurés après 6 mois à la lumière pour les comprimés enrobés avec la Composition E, montrent peu de différence avec les paramètres L\*a\*b\* mesurés après 6 mois à l'obscurité.

15 A l'opposé, on observe rapidement la décoloration des comprimés enrobés avec les compositions C et D, comprenant les caroténoïdes comme système colorant. Les résultats ne sont donc pas dépendants de la dose de colorant utilisée.

Les paramètres utilisés pour décrire une couleur peuvent être regroupés en trois catégories :

20 - la tonalité chromatique qui caractérise la couleur en elle-même (vert, rouge...);

- la clarté qui caractérise la capacité de l'échantillon coloré à renvoyer plus ou moins la lumière (couleur claire, foncée...);
- la saturation qui caractérise l'intensité en couleur de l'échantillon (couleur vive = une couleur saturée).

5 Le système CIELAB 1976 est utilisé pour représenter mathématiquement les coordonnées colorimétriques d'une couleur.

Ce système possède deux modes de représentation :

- Représentation en coordonnées  $L^*a^*b^*$  où  $L^*$  représente l'axe de clarté ;  $a^*$  l'axe Rouge/vert ; et  $b^*$  l'axe Jaune/bleu.
- 10 - Représentation en coordonnées  $L^*C^*h_0$  où  $L^*$  représente l'axe de clarté ;  $C^*$  l'axe de la saturation ;  $h_0$  l'angle de teinte.

Pour qu'une couleur soit stable, il faut que la variation au cours du temps sur le  $L^*a^*b^*$  ou le  $L^*C^*h_0$  soit la plus faible possible.

Les coordonnées  $L^*a^*b^*$  ont été utilisées pour les exemples de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Composition d'enrobage comprenant pour 100% de sa masse :
  - de 10% à 90% massique d'au moins un polymère filmogène choisi parmi les polymères cellulosiques ou les dérivés de polymères cellulosiques, les dérivés d'alcool vinylique, les dérivés de vinylpyrrolidones, les polymères d'origine naturelle, les dérivés acryliques ou méthacryliques, les dérivés de glycol ou de propylène glycol ou les combinaisons des ces deux substances ou les copolymères d'alcool vinylique et de polyéthylène glycol (PEG),
    - 10 - de 1% à 50% massique d'au moins un aliment colorant, et
    - de 0% à 50% massique d'au moins un agent auxiliaire d'enrobage choisi parmi les opacifiants de couleur blanche, les diluants, les tensioactifs, les plastifiants, les anti-mousses.
- 15 2. Composition d'enrobage selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit au moins un polymère filmogène est choisi parmi la méthylcellulose, l'Hydroxy Propyl Methyl Cellulose, l'Hydroxy Propyl Cellulose, l'Hydroxy Ethyl Cellulose, la Carboxy Methyl Cellulose de sodium, l'Ethyl Cellulose, les PVA (polyalcools vinyliques), les copolymères PVA-PEG (PolyEthylèneGlycol), l'acétate de polyvinyle, les 20 polyvinylpyrrolidones (PVP), les copolymères vinylpyrrolidone-acétate de vinyle, les amidons, les amidons modifiés par les maltodextrines, les alginates, la pectine, la gomme arabique, la gomme de guar, les carraguenanes, la gomme de xanthane, l'inuline, le chitosan, le copolymère acide méthacrylique,-acétate d'éthyle, ou le copolymère polyéthylène glycol - polypropylene glycol (PEG-PPG).
- 25 3. Composition d'enrobage selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un agent auxiliaire d'enrobage est choisi parmi les opacifiants de couleur blanche tels que le dioxyde de titane, le talc, le kaolin, l'oxyde de magnésium ; les diluants tels que le lactose, le sucre, le mannitol, le sorbitol, le xylose, le xylitol, l'isomalt, la cellulose, le talc, les amidons natifs ; les tensioactifs tels que les esters de sorbitan, les esters de sorbitan éthoxylés, les huiles de ricin hydrogénées et éthoxylées, les lécithines, le sodium lauryl sulfate, les alcools gras éthoxylés, les acides gras éthoxylés ; les plastifiants tels que la glycérine, les polypropylène glycols, les polyéthylènes glycols ou leur dérivés de condensation avec un acide gras ou un al-

cool gras, l'acide stéarique et ses dérivés, les mono glycérides acétylés ; les antimousses tels que les acides gras ou les dérivés de silicone.

4. Composition d'enrobage telle que définie à l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un aliment colorant est choisi parmi les fruits et les légumes concentrés, comme par exemple le carthame, les algues, la carotte, la carotte pourpre, la carotte noire, l'hibiscus, le radis, le cassis, la pomme, le citron, les épinards, les raisins, le cassis, le chou rouge, les baies de sureau, la betterave, la citrouille, le potiron, les orties, le curcuma, le safran, les fruits rouges, le paprika.

10

5. Composition d'enrobage telle que définie à l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 10% à 40% massique d'aliments colorants, de préférence de 10% à 30% massique d'aliments colorants.

15

6. Composition d'enrobage telle que définie à l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse, d'une poudre ou de granulés prêts à l'emploi.

20

7. Procédé de préparation de la composition d'enrobage telle que définie à l'une des revendications 1 à 6, et se présentant sous la forme d'une poudre sèche, comprenant les étapes suivantes :

25

- une étape (a) de mélange du polymère filmogène, de l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré d'un ou plusieurs autres agents auxiliaires d'enrobage,
- une étape (b) optionnelle de broyage du mélange issue de l'étape (a), pour former ladite composition d'enrobage.

30

8. Procédé de préparation d'une composition d'enrobage telle que définie l'une des revendications 1 à 6, et se présentant sous la forme de granulés prêts à l'emploi, comprenant les étapes suivantes :

- une étape (a1) de mouillage du mélange de polymère filmogène, de l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré d'un ou plusieurs autres agents auxiliaires d'enrobage, par une solution liante, afin d'obtenir une masse humide contenant de 30% à 60% d'eau,

- une étape (b1) de séchage de la masse humide obtenue à l'étape (a1), et si désiré ou si nécessaire,
- une étape (c1) de calibrage de la masse séchée obtenue à l'étape (b1) pour obtenir ladite composition d'enrobage.

5

9. Procédé de préparation de la composition d'enrobage telle que définie à l'une des revendications 1 à 6, et se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse, comprenant les étapes suivantes :

10

- une étape (a2) de dispersion du polymère filmogène, de l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré d'un ou plusieurs autres agents auxiliaires d'enrobage dans une phase aqueuse,
- une étape (b2) de broyage du mélange issue de l'étape (a1), pour former ladite composition d'enrobage.

15

10. Utilisation de la composition d'enrobage telle que définie aux revendications 1 à 6, pour enrober des formes solides ingérables.

11. Procédé de préparation de formes solides enrobées caractérisé en ce qu'il comprend :

20

25

- une étape (a3) de dispersion de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 6 contenant le polymère filmogène, l'aliment colorant et, si nécessaire ou si désiré les autres agents auxiliaires d'enrobage, dans un solvant adapté tel qu'un milieu aqueux ;
- une étape (b3) de pulvérisation de la dispersion obtenue à l'étape (a3) sur des substrats solides à enrober.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement  
nationalFA 780317  
FR 1352237

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)		
X	EP 0 542 510 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 19 mai 1993 (1993-05-19)	1-10	A23L1/27 A23P1/08		
A	* exemples 1-13 * -----	11	A61K31/717 A61K31/745		
X	US 5 194 278 A (STRONG DAVID R [US]) 16 mars 1993 (1993-03-16)	1-6,9-11			
A	* colonne 2, ligne 33 - ligne 64; exemple V *	7,8			
X	US 2005/147724 A1 (SCHWEINFURTH RALF [DE]) 7 juillet 2005 (2005-07-07) * alinéa [0027] - alinéa [0040]; exemples 2,3 *	1-6,9-11			
A	EP 1 764 003 A1 (QUAKER OATS CO [US]) 21 mars 2007 (2007-03-21) * revendications 1-5 *	1-11			
	-----		A23G A23L A61K A23P		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
6 novembre 2013		Munteanu, Ioana S.			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul					
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie					
A : arrière-plan technologique					
O : divulgation non-écrite					
P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention					
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.					
D : cité dans la demande					
L : cité pour d'autres raisons					
& : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**  
**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1352237 FA 780317**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-11-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0542510	A1	19-05-1993	AT AU AU DE DE EP ES ZA	155652 T 653869 B2 2827592 A 69221079 D1 69221079 T2 0542510 A1 2104851 T3 9208724 A	15-08-1997 13-10-1994 13-05-1993 04-09-1997 13-11-1997 19-05-1993 16-10-1997 13-05-1994
US 5194278	A	16-03-1993	AU AU CA NZ US	647354 B2 1737192 A 2069656 A1 243146 A 5194278 A	17-03-1994 29-04-1993 26-04-1993 25-03-1994 16-03-1993
US 2005147724	A1	07-07-2005	AT AU AU CN CN DE EP ES JP JP KR KR TW US US WO	538664 T 2003205566 B2 2008202717 A1 1625344 A 101692894 A 10204336 A1 1469745 A1 2377315 T3 4699696 B2 2005515769 A 20040079972 A 20110039590 A 1333970 B 2005147724 A1 2008274198 A1 03063616 A1	15-01-2012 05-06-2008 10-07-2008 08-06-2005 14-04-2010 14-08-2003 27-10-2004 26-03-2012 15-06-2011 02-06-2005 16-09-2004 19-04-2011 01-12-2010 07-07-2005 06-11-2008 07-08-2003
EP 1764003	A1	21-03-2007	CA EP US	2559158 A1 1764003 A1 2007059412 A1	15-03-2007 21-03-2007 15-03-2007