

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 620**

21 Número de solicitud: 201300261

51 Int. Cl.:

C07C 33/025 (2006.01)

C07C 69/52 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

15.03.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.09.2014

Fecha de la concesión:

09.04.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

16.04.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.0%)**

**Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ARACIL MIRA, José;
MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, Mercedes;
EL BOULIFI, Nourdeddin;
SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, Marcos y
SERRANO MARTÍNEZ, Marta**

74 Agente/Representante:

PLUMET ORTEGA, Joaquín

54 Título: **Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba**

57 Resumen:

Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de jojoba. Se transesterifica aceite de jojoba en presencia de alcoholes de bajo y medio peso molecular empleando catalizadores enzimáticos, heterogéneos u homogéneos. El producto de reacción se somete a varias etapas de cristalización en un sistema de disolventes orgánicos puros o mezcla disolvente polar/apolar.

El proceso permite la obtención de diferentes mezclas de alcoholes grasos insaturados de alta pureza en forma de líquido oleoso útil para la administración transdérmica de agentes farmacológicos. Como producto secundario se obtienen ésteres monoalquílicos que pueden utilizarse como biodiesel o como productos biodegradables.

ES 2 494 620 B2

DESCRIPCIÓN

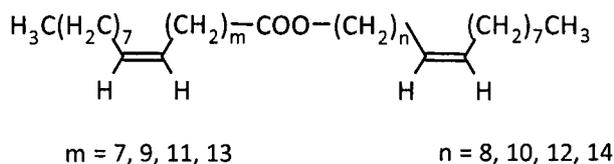
Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba.

5 Sector de la Técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención integrada de diferentes mezclas compuestas por alcoholes alifáticos primarios monoinsaturados y esteres monoalquílicos a partir de aceite de Jojoba. El procedimiento consiste en la transesterificación catalítica de aceite de Jojoba con alcoholes de cadena corta y mediana que da lugar a una mezcla de alcoholes alifáticos primarios monoinsaturados y esteres monoalquílicos de ácidos de Jojoba y la posterior separación de los mismos. Los alcoholes obtenidos tienen entre 18 y 24 átomos de carbono. Estas mezclas de alta pureza se usan en las composiciones farmacéuticas, productos alimenticios y suplementos dietéticos. Más específicamente para el tratamiento tópico de infecciones subdérmicas tales como infecciones por virus herpes y la administración transdérmica de agentes farmacológicos para el tratamiento de diversos trastornos. Por otro lado, la mezcla de esteres monoalquílicos puede ser utilizada como biodiesel y como productos biodegradables.

Estado de la técnica

El aceite de Jojoba (*Simmondsia chinensis*) es un producto natural que se extrae de las semillas de la planta que lleva su nombre y que es un arbusto originario del desierto de Sonora, al norte de México y sudoeste de EE.UU. A diferencia de otros aceites obtenidos de plantas o de pescados, el aceite de Jojoba no está compuesto por triglicéridos, sino por una mezcla de ésteres lineales compuestos principalmente de alcoholes y ácidos carboxílicos ambos de cadena larga (Wisniak, *The Chemistry and technology of Jojoba oil*, publ. by *American Oil Chemists Society*, Champaign, Illinois, 272 pp, 1987). Estos ésteres tienen dos dobles enlaces, en configuración cis, uno a cada lado del grupo éster en la posición 9-Omega (Fórmula I).



(I)

5

El aceite de Jojoba ha estado disponible comercialmente desde hace más de cincuenta años, y varios millones de kilos se utilizan al año en formulaciones farmacéuticas y cosméticas. Es reconocido como seguro para usos cosméticos (*J. Amer. Coll. Toxicol.*, 11(1): 57-74, **1992**). Numerosas pruebas han demostrado que su uso tópico en humanos es seguro y no tóxico, de igual modo que su administración vía oral a ratones, ratas y conejos (Taguchi y Kunimoto, *cosmetics and toiletries*, 92: 53-61, **1977**; Clark y Yermanos, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 102(2): 1409-1415, **1981**; Hamm, *J. Food Sci.*, 49: 417-428, **1984**; Verschuren y Nugteren, *Food Chem. Toxicol*, 27: 45-48, **1989**). Los seres humanos que han ingerido semillas de Jojoba, con un contenido en aceite de aproximadamente del 50%, no han sufrido efectos adversos, si bien la ingesta de 200 gramos puede producir náuseas. El aceite de Jojoba es empleado también como promotor de eficacia terapéutica de otros principios activos, ya que aumenta la absorción percutánea y la acumulación en la epidermis, y es capaz de actuar como un portador de los principios activos a la capa profunda de la piel para realizar su función US6559182. Sin embargo, el aceite de Jojoba por sí mismo utilizado directamente como portador, sólo es capaz de disolver los principios activos lipófilicos, pero no es útil como portador de principios activos hidrófilicos.

25

Verbiscar et al. (*J. Agric Food Chem.*, 28: 571-578, **1980**), en un estudio sobre la administración oral del aceite de Jojoba para ratones, demostró que el aceite de Jojoba actúa como un lubricante intestinal, y se estima que aproximadamente el 20% de aceite de Jojoba se hidroliza por las esterasas en el sistema gastrointestinal, produciendo así alcoholes de Jojoba *in situ*.

30

Después de la absorción dérmica, el aceite de Jojoba también se metaboliza parcialmente a los correspondientes alcoholes. Por lo tanto, un nuevo portador derivado del aceite de Jojoba, como la mezcla de alcoholes, puede ser capaz de transportar una amplia gama de principios activos, ya sea lipófilos o hidrófilos, presentando además las ventajas propias de los portadores acuosos frente a los oleosos.

Los alcoholes grasos insaturados representan productos intermedios importantes para un gran número de productos de la industria química, tal como por ejemplo para la obtención de tensioactivos, en aplicaciones directas farmacéuticas, cosméticas, o como auxiliares textiles (Monick, J.-A., *JAOCS*, 56: 853-860, **1979**). Los alcoholes de cadena de 16 a 20 átomos de carbono y de 1 a 4 dobles enlaces son antiproliferativos y antivirales contra virus con envoltura (Sands, J. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, 15: 67-73, **1979**). Estos alcoholes insaturados fueron más potente in vitro que los alcoholes saturados de cadena más corta (Snipes, W. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, 11: 98-104, **1977**). La patente US4513008 describe la inhibición de virus encapsulados como el herpes con ácidos, aldehídos o alcoholes primarios lineales poliinsaturados de cadena de 20 a 24 carbonos y de 5 a 7 dobles enlaces. Posteriores investigaciones dieron lugar al desarrollo de n-docosanol como un tratamiento tópico para las infecciones de herpes.

La obtención de alcoholes grasos insaturados no se consigue a base de materias primas y de procedimientos petroquímicos, por el contrario debe partirse de materias primas naturales más o menos insaturadas. La producción industrial actualmente se basa en la hidrogenación a alta presión (260-300 °C y 25-30 MPa) de metilésteres y ácidos grasos, obtenidos respectivamente mediante transesterificación e hidrólisis o saponificación del aceite (Kreutzer, U.-R. *JAOCS*, 61(2), 343-348, **1984**; Voeste, T. y Buchold, H., *JAOCS*, 61(2), 350-352, **1984**). Numerosas patentes norteamericanas describen la fabricación de alcoholes de cadena larga, ya sea a partir de cera de abeja o de caña de azúcar, entre las que cabe mencionar: US6596776,

US6225354, US5856316 y US5663156. Estas patentes reivindican procesos de aislamiento de los alcoholes, directamente o después de la saponificación de los ésteres existentes en la cera. Sin embargo, solo existen 2 ejemplos de preparación de alcoholes a partir de aceite de Jojoba. El primero lo describe Molaison, L.-J (*JAOCS*, 36: 379-382, **1959**). Este procedimiento se basa en la hidrogenólisis del aceite usando sodio como agente reductor y en presencia de un alcohol. A diferencia de la hidrólisis química donde los ácidos grasos permanecen intactos y deben ser separados de los alcoholes en la mezcla, en esta reacción, el ácido carboxílico del éster se convierte en su correspondiente alcohol. La hidrogenólisis duplica la cantidad de alcoholes que se puede obtener a partir de aceite de Jojoba. La composición real de alcoholes de Jojoba varía de acuerdo con la fuente del aceite. Las cantidades relativas de los componentes individuales de alcoholes en Jojoba dependerán de la composición de ésteres de aceite de Jojoba. Un producto de alcoholes de Jojoba preparado por hidrogenólisis resultó en una mezcla de 6% octadec-9-enol, 62% eicos-11-enol, 28% docos-13-enol y 4% tetracos-15-enol (Taguchi, Proc. Sixth Int. Conf. Jojoba and its use, eds. Wisniak and Zabicki, Ben-Gurion Negev Univ., Negev, Beer-Shiva, Israel, pp 371-391, **1984**). Posteriormente, Verbiscar, A.-L en la patente US6703052 trató de mejorar el rendimiento de Molaison por hidrogenólisis de aceite de Jojoba empleando un nuevo agente reductor. La preparación implica la hidrogenólisis de aceite de Jojoba con hidruro de sodio bis-(2-metoxietoxi) aluminio empleando tolueno seco como disolvente. En la misma patente se describe también la obtención de una mezcla de alcoholes de cadena larga como los encontrados en aceite de Jojoba a partir del aceite de la esperma de ballena, aplicando el mismo proceso de hidrogenólisis mencionado anteriormente.

En resumen, la mayor parte de los procedimientos de fabricación de alcoholes derivados de aceite de Jojoba o de otros, presentan una serie de inconvenientes: Durante la saponificación del aceite o la cera (un éster o triglicérido) con álcali fuerte, se forman como subproductos sales de metales alcalinos de los ácidos carboxílicos de alto peso molecular. La presencia de

- estas sales, obviamente, plantea un obstáculo para la purificación y recuperación de los alcoholes obtenidos a partir de cera o aceite obtenidos mediante este método. Otro procedimiento que presenta inconvenientes para la obtención de alcoholes es la hidrogenación. Dentro de estos
- 5 inconvenientes cabe resaltar las condiciones severas de reacción, además de que los alcoholes obtenidos tienen un índice de yodo menor; son hidrogenados y son de tipo céreo, ya que el agente reductor puede reducir también el doble enlace carbono-carbono.
- 10 Para resolver estos inconvenientes se ha desarrollado en la presente invención, un procedimiento para la obtención de mezclas de alcoholes monoinsaturados de Jojoba, que consiste en (1) la descomposición del aceite de Jojoba a través de reacción de transesterificación (2) separación de la mezcla de alcoholes monoinsaturados y de los ésteres alquílicos. La etapa de
- 15 separación (2) puede desarrollarse por dos vías diferentes: por cromatografía flash en columna sobre gel de sílice y fraccionamiento de la mezcla de alcoholes obtenida mediante cristalización criogénica o la separación directa de los alcoholes y ésteres resultante de la reacción de transesterificación por cristalización fraccionada. La transesterificación se lleva a cabo usando
- 20 diferentes alcoholes de bajo y medio peso molecular y en presencia de catalizadores enzimáticos, heterogéneos que al terminar la reacción se recuperan por filtración.
- Este procedimiento de purificación, además de permitirnos obtener diferentes
- 25 mezclas de alcoholes alifáticos monoinsaturados de Jojoba, se obtiene una mezcla de ésteres monoalquílicos de los ácidos grasos de Jojoba como subproductos que tienen muchas aplicaciones como biodiesel y como productos biodegradables.
- 30 Otra novedad de la presente invención, consiste en que al contrario que en la mayoría de las mezclas de alcoholes monoinsaturados de cadena larga descritas en la bibliografía (que se obtienen en forma de cera o sólidos de

bajo punto de fusión) se obtiene 3 diferentes mezclas de alcoholes, una sólida y dos líquidas a temperatura ambiente. Esta característica hace que las mezclas de alcoholes de Jojoba sean fácilmente absorbidas por la piel humana, al igual que el aceite de Jojoba. A diferencia del aceite de Jojoba, estos alcoholes no requieren un portador o agente tensioactivo para facilitar la penetración transdérmica.

Descripción detallada de la invención

10 Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba.

El objeto de la invención es proporcionar un proceso integrado para la producción de 3 mezclas de alcoholes monoinsaturados, con actividad farmacológica dentro del grupo de antivirales, y una mezcla de ésteres monoalquílicos, con aplicaciones como biodiesel y como productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba (Figura 1) que comprende las siguientes etapas:

20 La primera etapa del proceso aquí descrito, es un procedimiento que consiste en someter el aceite de Jojoba a descomposición a través de una reacción de transesterificación, usando diferentes alcoholes de bajo y medio peso molecular. Los alcoholes empleados son metanol y octanol de origen petroquímico, y por otra parte etanol y butanol, obtenidos por fermentación de biomasa. En dicha reacción de transesterificación se han empleado catalizadores enzimáticos, heterogéneos y homogéneos.

Este procedimiento se amplía a fracciones líquidas y sólidas del aceite de Jojoba, las cuales se han obtenido mediante un proceso de criogenización controlado a temperaturas entre 6 y 10 °C y tiempo de operación entre 1h y 36h.

Las enzimas utilizadas en la presente invención, son de determinadas características, consiguiendo que la transesterificación alcance conversiones superiores al 90%. Los sistemas catalíticos a los que se refiere la invención son preparados enzimáticos constituidos por lipasas, triacilglicerol hidrolasas 5 (EC 3.1.1.3), producidas por la especie fúngica *Mucor miehi* o la especie fúngica *Candida antarctica*, e inmovilizadas sobre resinas de intercambio aniónico o acrílicas macroporosas, con diferentes propiedades cada una de ellas. Las dos especies enzimáticas pueden ejercer con elevada efectividad la acción de lipasa o la acción carboxilesterasa y, también en ambos casos, la 10 especificidad de dichas enzimas puede ser posicional o no dependiendo del tipo de sustrato que se desee modificar con ellas. Los sistemas catalíticos tienen un diámetro medio que se encuentra en el rango de 50 a 400 Å, preferentemente entre 120 y 300 Å, siendo el rango en el que se encuentra la superficie específica de 10 a 150 m²/g, preferentemente entre 25 y 100 m²/g.

15

Los sistemas catalíticos producidos a partir de la especie fúngica *Mucor miehi* tienen una (número de μmoles de laurato de n-propilo obtenidos partiendo de ácido laúrico y 1-propanol durante un tiempo de reacción de 15 minutos, a temperatura de 60°C). actividad que se encuentra en el rango de 20 a 80 20 BIUS (número de μmoles de ácido palmítico transformados por trioleína por minuto utilizando la enzima inmovilizada a una temperatura de 40°C). Los sistemas catalíticos producidos a partir de la especie fúngica *Candida antarctica* tienen una actividad que se encuentra en el rango de 5000 a 12000 PLUS/g

25

Los catalizadores básicos heterogéneos utilizados en la presente invención son: Na/γ-Al₂O₃, K/γ-Al₂O₃, Li/γ-Al₂O₃ y Ca/γ-Al₂O₃ (10% de contenido en metal) que comprenden una combinación formada entre un hidróxido metálico (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂ y Ba(OH)₂.8H₂O) y alúmina (γ-Al₂O₃).

Los catalizadores básicos homogéneos utilizados son: NaOH y KOH con una pureza del 99%, NaOCH₃ y KOCH₃ en forma de disoluciones en metanol (32%).

5 En la reacción de transesterificación se puede utilizar tanto reactores agitados trabajando en discontinuo como en continuo bien sea tipo agitado o lecho fijo. En el caso de trabajar en régimen discontinuo, el reactor agitado se carga con el aceite de Jojoba, el alcohol y el catalizador y se procede a realizar la reacción de transesterificación.

10 En el caso de utilizar reactores agitados pero trabajando en continuo, la vasija del reactor se carga inicialmente con la mezcla de alcohol y el catalizador y una vez se alcanzan las condiciones de trabajo de la reacción se comienza a alimentar el aceite con el caudal requerido. Si se emplea un reactor tipo lecho fijo se carga el catalizador en el reactor y una vez que el lecho catalítico
15 alcance las condiciones de trabajo de presión y temperatura se hace pasar la mezcla aceite-alcohol con el caudal requerido.

La reacción se lleva a cabo en un rango de temperatura comprendido entre 60 y 95°C (dependiendo del alcohol y del sistema catalítico utilizado),
20 utilizando una relación molar aceite:alcohol comprendido entre 1:1 y 1:6 preferiblemente (1:1-1:4.5), siendo la cantidad de catalizador utilizada de entre el 5 y 7%, para catalizadores heterogéneos y enzimáticos y de entre 0.5 y 1.5% para catalizadores homogéneos, con respecto al peso total de reactivos. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, con una
25 velocidad de agitación de entre 300 a 700 rpm y un tiempo de reacción de entre 3 y 10h.

Al terminar la reacción, después de eliminar catalizador y el alcohol en exceso, se procede a la purificación de alcoholes.

30

Los alcoholes y ésteres presentes en el medio de reacción se someten a un proceso de separación. Como se ha mencionado anteriormente, la

separación de los productos transtesterificados se puede llevar a cabo mediante cromatografía flash en columna y su posterior fraccionamiento de la mezcla de alcoholes o por un fraccionamiento directo por recristalización. La mezcla de alcoholes alifáticos obtenidos a partir de aceite de jojoba, contienen entre 18 a 24 átomos de carbono con la siguiente composición cuantitativa:

	9-octadecenol	C _{18:1}	0-1%
	11-eicosenol	C _{20:1}	36-40%
10	13-docosenol	C _{22:1}	43-49%
	15-tetracosenol	C _{24:1}	9-10%

La mezcla de alcoholes obtenida por cromatografía flash en columna se fracciona por cristalización criogénica en sistemas de disolventes. El procedimiento seguido es el siguiente: una cantidad determinada de disolvente polar como por ejemplo éter etílico, acetona, tetrahidrofurano, diclorometano, acetato de etilo, metanol o etanol, es añadida en caliente a la mezcla de alcoholes obtenida por columna. Se somete a agitación y tras 10 minutos se añade un disolvente apolar tal como hexano, pentano u heptano. La concentración de la mezcla de alcoholes, usualmente es de 8 hasta 20 y, preferiblemente de 12 hasta 15% en peso en un sistema de disolventes, que puede ser en forma pura o en forma de mezcla de disolventes apolar:polar. La proporción de disolvente apolar/polar es de 1 hasta 8 y, preferentemente, de 2 hasta 4. La solución formada, se deja a cristalizar a una temperatura comprendida entre -25 °C y -15 °C, preferentemente, entre -18 y -20 °C durante 24h. El sólido blanco obtenido se separa por filtración utilizando un embudo Büchner, que ha sido previamente enfriado y se lava con un disolvente apolar a baja temperatura (se usa el hexano en la mayoría de los casos); se elimina el disolvente bajo presión reducida para dar lugar a la primera fracción sólida que contiene el alcohol, C_{24:1}. Las aguas madres resultantes se concentran, se recicla recristalizándose de la misma manera que la anterior, la única diferencia es que la concentración del soluto en el

sistema de disolventes es mayor en este caso que la primera recristalización. La fracción obtenida en la segunda recristalización es líquida y ésta enriquecida con los alcoholes; C_{22:1} y C_{24:1}. Las aguas madres finales se concentraron para dar lugar a una mezcla líquida de alcoholes; C_{18:1}, C_{20:1} y
5 C_{22:1}.

La mezcla cruda líquida de alcoholes, obtenida directamente por cromatografía en columna, o bien; las 3 fracciones obtenidas por cristalización criogénica de la misma, se pueden utilizar tal cual o reformulada
10 para el tratamiento tópico de infecciones subdérmicas tales como infecciones por virus herpes y la administración transdérmica de agentes farmacológicos para el tratamiento de diversos trastornos.

La mayoría de las mezclas de alcoholes de cadena larga descritas en la bibliografía, son en forma de cera o sólidos de bajo punto de fusión. Sin embargo, en este procedimiento se han obtenido 3 diferentes mezclas resultando en una sólida y dos líquidas a temperatura ambiente. Esta característica hace que la mezcla de alcoholes de Jojoba sea fácilmente absorbida por la piel humana, al igual que en caso del aceite de Jojoba. A
15 diferencia del aceite de Jojoba, estos alcoholes no requieren un portador o agente tensioactivo para facilitar la penetración transdérmica. Así por ejemplo la patente de US7435424, describe, que cuando se incluye un porcentaje de 5% a 10% de una composición que contiene producto derivado de aceite de Jojoba hidrolizado en formulación de productos cosméticos, repelente o
20 productos pesticidas, aumenta la persistencia de dichos productos sobre la piel de animales o en el cabello. La utilización de alcoholes de Jojoba, no se limita a tratamiento tópico de infecciones subdérmicas; así por ejemplo la patente americana US5700453 describe su utilización junto con un gran número de compuestos en la formulación del lápiz labial, proporcionando
25 menor sensación de sequedad y mayor durabilidad al mismo. Los alcoholes de Jojoba también se han empleado como excipiente en la patente US5750563 sobre el ácido kójico.
30

En esta invención, se ha descubierto que el uso de aceite de Jojoba como fuente de mezcla de alcoholes alifáticos ofrece numerosas ventajas frente al uso de otras materias primas, como son la cera de abejas o la caña de azúcar. Por ejemplo, existen factores asociados a la pureza de cera abeja o de caña de azúcar que son difíciles de controlar, y por lo tanto resulta difícil obtener una fuente fiable de que cumpla los requisitos para obtener un producto puro.

Además, los alcoholes obtenidos a partir de cera de abeja y de caña de azúcar son sólidos y requieren un portador o agente tensioactivo para facilitar la penetración transdérmica.

Mediante un diseño de experimentos se han obtenido las condiciones óptimas de operación para los procesos de esterificación y purificación que conducen a la obtención de alcoholes con mayor rendimiento y alto nivel de pureza. Estos parámetros operativos son: el sistema catalítico utilizado, su porcentaje, el alcohol utilizado en el proceso de transesterificación, el rango de la temperatura, el régimen de recristalización y el régimen de filtración de los sólidos.

Este procesos, después de la separación de los alcoholes alifáticos monoinsaturados de Jojoba, permite obtener como subproducto una mezcla de esteres monoalquílicos de los ácidos grasos de Jojoba que tienen muchas aplicaciones como biodiesel y como productos biodegradables (dependiendo del alcohol empleado en la transesterificación). Estos esteres monoalquílicos, se han establecido cierto número de especificaciones cuya lista, límites y métodos forman parte de la norma de EN 14214 (2003) aplicable actualmente en Europa.

Todos los productos obtenidos en este procesos fueron identificados de forma cualitativa y cuantitativa mediante combinación de técnicas tales como espectrometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C y Dept), espectrometría de masas y cromatografía de gases.

Modo de realización de la invención

La presente invención se hará más clara a partir de la consideración de los siguientes ejemplos que se exponen para ilustrar adicionalmente los principios de la invención y no pretenden, de ninguna manera, ser limitativos de su alcance.

Como materia de partida en esta invención se emplea el aceite de Jojoba con las propiedades que se recoge en la Tabla 1.

10 **Tabla 1:** propiedades y composición del aceite de Jojoba

Propiedades					
Viscosidad (mm ² /s)		26.6			
Índice de yodo (I ₂ /100g)		83.00			
Estabilidad a la oxidación (h)		41.30			
CFPP (°C)		10.00			
Acidez (mg/g)		0.36			
Humedad (%)		0.03			
Densidad (g/cm ³)		0.86			
Composición					
Ésteres	%	Acoholes	%	Ácidos	%
C34-36	0.2	C20:1	43.8	C18:1	11.2
C38	6.6	C22:1	44.9	C20:1	71.3
C40	30.2	C24:1	8.9	C22:1	13.6
C42	50.9				
C44	9.0				
C46-50	0.9				

En los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5, se muestran la influencia del sistema catalítico y del rendimiento del mismo empleado en la transesterificación de aceite de Jojoba. El alcohol empleado en este proceso es 1-butanol.

Ejemplo 1

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico enzimático obtenido a partir de especie fúngica *Mucor miehi*, inmovilizada en resina de intercambio aniónico, con un diámetro medio de poro de 176 Å, una superficie específica de 60 m²/g y una actividad de 60 BIUS.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración inicial de catalizador enzimático del 5% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación es de 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 77%.

Ejemplo 2

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico enzimático obtenido a partir de la especie fúngica *Candida antarctica*, inmovilizada en resina acrílica macroporosa, con un diámetro medio de poro de 180 Å, una superficie específica de 95 m²/g y una actividad de 7000 PLUS/g.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración de inicial de catalizador enzimático del 5% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 81%.

Ejemplo 3

En este ejemplo de muestra la influencia del sistema catalítico enzimático obtenido a partir de especie fúngica *Candida Antarctica* inmovilizada en resina acrílica macroporosa con un diámetro medio de poro de 210Å, una superficie específica de 67 m²/g y una actividad de 7800 PLUS/g.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introducen en el reactor el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, siendo la concentración inicial de catalizador del 5% en peso. La temperatura de reacción se mantuvo en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 72%.

Ejemplo 4

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico heterogéneo (K/(γ -Al₂O₃)).

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración de inicial de catalizador del 5% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 82%.

Ejemplo 5

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico homogéneo (NaOCH₃).

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración de inicial de catalizador del 1% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 84%.

Ejemplo 6

En este ejemplo se muestra la influencia de la temperatura de reacción. Se repitió el ejemplo 2, con el mismo catalizador e idénticas condiciones de operación, salvo la temperatura de reacción, que se mantuvo en 78°C. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 89%.

Ejemplo 7

En este ejemplo se muestra la influencia de la concentración inicial de catalizador. Se realiza la reacción con el mismo sistema catalítico y las mismas condiciones descritas en el ejemplo 6 salvo la concentración inicial de catalizador que se fijó en 7 % en peso. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 91%.

Ejemplo 8

En este ejemplo se muestra la influencia de la relación molar alcohol:aceite. Se realiza la reacción con el mismo catalizador y condiciones de reacción del ejemplo 7, salvo que la relación molar alcohol/aceite, que se fijó en 6. Después de 10 horas de reacción, la conversión de ácido fue del 93%.

Ejemplo 9

En un lecho de capacidad extensible, con un diámetro de 1,6 cm y una altura de 6 cm, provisto de una camisa para termostatar la operación, se introducen 4,5 g de enzima inmovilizada. A través del mismo se hace circular una mezcla de aceite y alcohol en una relación molar 1:3 a un caudal de 1ml/min. El catalizador enzimático empleado es el obtenido a partir de la especie fúngica *Candida antarctica*, inmovilizada en resina acrílica macroporosa, con un diámetro medio de poro de 180 Å, una superficie específica de 95 m²/g y una actividad de 7000 PLUS/g. La temperatura de reacción se mantuvo en 70°C. El tiempo de residencia medio fue de 1,3 horas y la conversión del ácido fue del 18%.

En los ejemplos 10, 11 y 12, como comparación, se muestra la influencia de la complejidad de la cadena del alcohol empleado como agente de transesterificación. El catalizador empleado es obtenido a partir de la especie fúngica *Candida Antarctica*, inmovilizada en una resina acrílica macroporosa, con un diámetro medio de poro de 180 Å, una superficie específica 95 m²/g. y una actividad de 7000 PLUG/g.

Ejemplo 10

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el alcohol empleado en la transesterificación es metanol y la temperatura de reacción es de 60°C. Después de 10 horas de reacción, la conversión de
5 aceite fue del 95%.

Ejemplo 11

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, con salvo que el alcohol empleado en la transesterificación es etanol. Después de
10 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 89 %.

Ejemplo 12

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el alcohol empleado en la transesterificación es octanol. Después de 10
15 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 84%.

En los ejemplos 13 y 14, se emplea el aceite de Jojoba en forma de dos fracciones sólidas y líquidas obtenidas mediante un proceso de criogenización controlado a temperaturas entre 6 y 10°C y tiempo de operación entre 1h y
20 36h. Dichas fracciones tienen diferentes composiciones y propiedades. En la Tabla 2 se recoge las propiedades de la fracción líquida y sólida.

Tabla 2: Propiedades de la fracción sólida y líquida

	Fracción líquida	Fracción sólida
Viscosidad (cSt)	24,6	27,9
Índice de Iodo (I ₂ /100g)	85	82
Estabilidad a la oxidación (h)	60,6	34,4
CFPP (°C)	8	10
Acidez (mg/g)	0,295	0,298
Humedad (%)	0,03	0,03
Densidad (g/cm ³)	0,8616	0,8620

Ejemplo 13

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el aceite empleado en la transesterificación es una fracción líquida del aceite de Jojoba obtenida mediante un proceso criogénico controlado. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 93%. A diferencia del ejemplo 8, las proporciones de los alcoholes obtenidos en este ejemplo son: C_{18:1}:0.8% , C_{20:1}:51.2% ; C_{22:1}:41.5% y C_{24:1}:6.3%.

10

Ejemplo 14

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el aceite empleado en la transesterificación es una fracción sólida del aceite de Jojoba obtenida mediante un proceso criogénico controlado. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 92.5%. A diferencia del ejemplo 8, las proporciones de los alcoholes obtenidos en este ejemplo son: C₂₀:31.4%; C₂₂:53.3% y C₂₄:15.3%.

Separación de alcoholes y ésteres alquílicos de Jojoba de la mezcla transesterificada utilizando cromatografía flash en columna de gel de sílice.

20

Ejemplo 15

La separación de los productos de reacción de transesterificación se ha llevado a cabo por cromatografía flash en columna sobre gel de sílice (gel de

sílice 60, MERCK 230-400 mesh), utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo en proporción 95:5. $R_f(\text{Alcoholes}) = 0.33$ y $R_f(\text{Esteres}) = 0.52$.

Los alcoholes y esteres alquílicos aislados se han identificado atendiendo a sus datos espectroscópicos y/o analíticos.

En la Tabla 3, se muestra los porcentajes de alcoholes y esteres alquílicos obtenidos usando diferentes alcoholes en el proceso de transesterificación del aceite de Jojoba

10

Tabla 3

Alcohol utilizado en la transesterificación	Porcentaje de alcoholes (% m/m)	Porcentaje de esteres (% m/m)
Metanol (ejemplo 10)	44.32%	44.9%
Etanol (ejemplo 11)	41.4%	44.0%
Butanol (ejemplo 8)	43.4%	49.9%
Octanol (ejemplo 12)	39.2%	52.2%

Fraccionamiento de la mezcla de alcoholes obtenida en el ejemplo 15 por Cristalización criogénica utilizando un sistema de hexano/Éter etílico en proporción 3:1.

Ejemplo 16

Se sometió la mezcla de alcoholes obtenida en el ejemplo 15, a fraccionamiento por cristalización. Se disolvieron 50 g de la mezcla, que contiene 4 alcoholes ($C_{18:1}$, $C_{20:1}$, $C_{22:1}$ y $C_{24:1}$), en 200 ml de éter etílico en caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa durante 10 min. La precipitación fue provocada por el enfriamiento de la mezcla en un baño termostático, a -20 °C durante 24 horas. La solución se filtró utilizando un embudo Büchner. El sólido blanco se lavó con hexano previamente enfriado y se secó bajo presión reducida para dar lugar a 4.2 g del alcohol $C_{24:1}$. Las aguas madres

combinadas se concentraron y se sometieron a la segunda recristalización. En la segunda recristalización se obtienen 21.5 g de una mezcla de alcoholes; C_{22:1} y C_{24:1} en proporción 15:1. Las aguas madres resultantes se concentraron para dar lugar 22.3g de una mezcla enriquecida con los
5 alcoholes, C_{18:1}, C_{20:1} y C_{22:1} en proporción 0.2:15:2.

Separación de alcoholes y esterés de Jojoba, de la mezcla transesterificada con 1-butanol, por cristalización criogénica usando sistemas de disolventes alternativos en diferentes proporciones, sin pasar la mezcla por columna.

10

Diferentes disolventes fueron investigados durante la purificación de alcoholes alifáticos de aceite de Jojoba transesterificado con 1-butanol. El método de recristalización seguido fue el descrito anteriormente. Ocho sistemas de diferentes disolventes fueron utilizados durante el proceso de
15 recristalización de los alcoholes alifáticos. Estos sistemas están compuestos por disolventes puros o mezcla de los mismos: hexano puro; hexano/éter etílico; hexano/acetato de etilo; hexano/diclorometano; hexano/metanol; hexano/etanol; pentano puro y pentano/éter etílico.

20 Las cantidades de alcoholes obtenidas y sus rendimientos a partir de 100 g del producto en bruto para cada sistema de disolvente utilizado en la recristalización se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Sistema de disolventes	Proporción	Cantidad alcoholes (g)	Rendimiento (%) y la proporción de cada alcohol
Hexano/ Éter etílico	1:1	36.2	88% (C ₁₈ :0.5; C ₂₀ :42.2; C ₂₂ :48.2; C ₂₄ :9.1)
Hexano/ Éter etílico	2:1	39.6	91% (C ₁₈ :0.6; C ₂₀ :43.2; C ₂₂ :46.9; C ₂₄ :9.3)
Hexano/ Éter etílico	3:1	48.9	98% (C ₁₈ :0.8; C ₂₀ :37.3; C ₂₂ :52.0; C ₂₄ :9.9)
Hexano puro		41.8	93% (C ₁₈ :0.8; C ₂₀ :37.1; C ₂₂ :51.0; C ₂₄ :11.0)
Hexano/ Acetato de etilo	3:1	27.8	84% (C ₁₈ :0.1; C ₂₀ :30.9; C ₂₂ :56.0; C ₂₄ :13.0)
Hexano/ diclorometano	3:1	28.6	81% (C ₁₈ :0.2; C ₂₀ :43.8; C ₂₂ :44.0; C ₂₄ :12.0)
Hexano/ Etanol	3:1	31.2	83% (C ₁₈ :0.0; C ₂₀ :39.0; C ₂₂ :48.0; C ₂₄ :13.0)
Hexano/ metanol	3:1	29.8	84% (C ₁₈ :0.0; C ₂₀ :40.0; C ₂₂ :48.0; C ₂₄ :12.0)
Pentano/ éter etílico	3:1	47.3	97% (C ₁₈ :0.6; C ₂₀ :37.7; C ₂₂ :51.2; C ₂₄ :10.5)
Pentano puro		43.1	96% (C ₁₈ :0.6; C ₂₀ :37.4; C ₂₂ :51.0; C ₂₄ :11.0)
Éter etílico puro		35.7	96% (C ₁₈ :0.0; C ₂₀ :36.0; C ₂₂ :50.0; C ₂₄ :14.0)

En resumen

El uso de la mezcla de disolventes constituida por hexano:éter etílico en proporción 3:1 proporcionó el mejor resultado, obteniéndose el 97% de alcoholes existentes en el aceite de Jojoba tras las 2 etapas de recristalizaciones.

Separación de alcoholes y esteres de Jojoba, de la mezcla transesterificada con metanol, por cristalización criogénica usando un sistema hexano:éter etílico en proporción 3:1

Ejemplo17

Se disolvieron 100 g del producto de la transesterificación resultante en el ejemplo 10, que contiene alcoholes y ésteres, en 200 ml de éter etílico en caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa durante 10 min. Se deja en reposo a -20 °C durante 24 h. Aparece un sólido que se filtra usando un embudo

Büchner y se lava con hexano, ambos previamente enfriados. El disolvente se eliminó a presión reducida para dar lugar a 21g de una mezcla sólida de alcoholes $C_{22:1}$ y $C_{24:1}$ en proporción 5.8:1. a temperatura ambiente. Las aguas madres se concentraron y se sometieron a dos recristalizaciones
5 siguiendo el mismo procedimiento. En la segunda recristalización se obtienen 13.3 g de una mezcla de alcoholes $C_{20:1}$, $C_{22:1}$ y $C_{24:1}$ en proporción 5.4:10:1, mientras que el tercera se obtienen 7.5 g de una mezcla enriquecida con alcoholes $C_{18:1}$, $C_{20:1}$ y $C_{22:1}$ en proporción 0.1:5.2:2. Las aguas madres resultantes de la tercera cristalización se concentraron para dar lugar a una
10 mezcla de esteres metílicos de ácidos grasos de Jojoba que se pueden utilizar como carburante diesel.

Separación de alcoholes y esteres de Jojoba, de la mezcla transesterificada con etanol, por cristalización criogénica usando un sistema hexano:éter etílico en proporción 3:1
15

Ejemplo 18

Se disolvieron 100 g del producto de la transesterificación resultante en el ejemplo 11, que contiene alcoholes y ésteres, en 200 ml de éter etílico en
20 caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano empleando un vaso de precipitados. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa durante 10 min. Se deja en reposo a -20 °C durante 24 h. Aparece un sólido que se filtra usando un embudo Büchner y se lava con hexano, ambos previamente enfriados. El disolvente se eliminó a presión reducida para dar
25 lugar a 18.5 gr. de una fracción de alcoholes, sólida a temperatura ambiente. Las aguas madres se concentraron, y de la misma manera se vuelve a recristalizar 2 veces más. En la segunda recristalización se obtienen 8.5 g de una mezcla de alcoholes $C_{20:1}$, $C_{22:1}$ y $C_{24:1}$, mientras que el tercera se obtienen 3.6 g de una mezcla enriquecida con solo 2 alcoholes $C_{20:1}$ y $C_{22:1}$.
30 Las aguas madres resultantes de la tercera cristalización se concentraron para dar lugar a una mezcla ésteres etílicos de ácidos grasos de Jojoba que se pueden utiliza carburante diesel.

Separación de alcoholes y esteres de Jojoba, de la mezcla transesterificada con octanol, por cristalización criogénica usando un sistema hexano:éter etílico en proporción 3:1

5 Ejemplo 19

Se disolvieron 100 g del producto de la transesterificación resultante en el ejemplo 12, que contiene alcoholes y ésteres, en 200 ml de éter etílico en caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano empleando un vaso de precipitados. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa durante 10 min. Se deja en reposo a -20 °C durante 24 h. Aparece un sólido que se filtra usando un embudo Büchner y se lava con hexano, ambos previamente enfriados. El disolvente se eliminó a presión reducida para dar lugar a 18.2 g de una fracción de alcoholes, sólida a temperatura ambiente. Las aguas madres se concentraron, y de la misma manera se vuelve a recristalizar 2 veces más. En la segunda recristalización se obtienen 8.3 g de una mezcla de alcoholes C_{20:1}, C_{22:1} y C_{24:1}, mientras que en la tercera se obtienen 4.9 g de una mezcla enriquecida con solo 2 alcoholes, C_{20:1} y C_{22:1} en proporción. Las aguas madres resultantes de la tercera recristalización se concentraron para dar lugar a una mezcla esteres alquílicos de ácidos grasos de Jojoba que se pueden utilizar como carburante diesel.

En resumen

El mejor resultado de la cristalización se ha obtenido, utilizando el producto resultante de la transesterificación con 1-butanol, obteniéndose más del 97% de alcoholes con una pureza del 99%.

El contenido de alcoholes alifáticos obtenidos varia mucho dependiendo del sistema de disolventes utilizado en la cristalización, de la concentración del soluto y también del alcohol utilizado en la transesterificación.

30 En general, el contenido de alcoholes alifáticos obtenidos durante la recristalización resulta mayor cuando se emplea el alcohol butílico como reactivo en la transesterificación, debido a que los esteres butílicos tienen un

punto de fusión menor comparando con los esteres metílicos o etílicos. En el caso de la transesterificación con octanol, la conversión del aceite es bajo comparado con la transesterificación con los otros alcoholes, por lo que se obtiene con menor rendimiento las mezclas de alcoholes.

5

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra un diagrama para la obtención integrado de alcoholes de Jojoba y esteres monoalquílicos a partir de aceite de Jojoba.

En la figura 2 se muestra el proceso de cristalización.

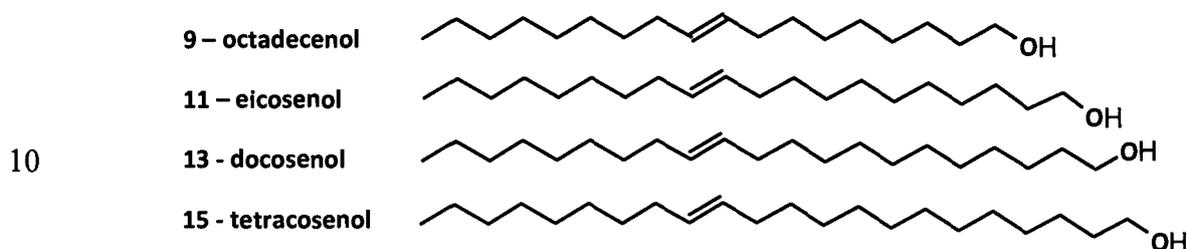
10 La figura 3 muestra el cromatograma de gases: a) aceite de Jojoba; b) producto de la reacción de transesterificación y c) alcoholes aislados de Jojoba.

La figura 4 muestra la estructura y los datos espectrales ($^1\text{H-RMN}$) de la mezcla de alcoholes de Jojoba.

15 En la figura 5 se muestra el espectro de infrarrojo de la mezcla de alcoholes.

REIVINDICACIONES

1. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes monoinsaturados de Jojoba de entre 18 y 24 átomos de carbono de fórmula general (II) y ésteres monoalquílicos a partir de aceite de jojoba que comprende:



(II)

- a) Transesterificación catalítica de aceite de jojoba con alcoholes de bajo y medio peso molecular para obtener una mezcla de los correspondientes alcoholes alifáticos primarios monoinsaturados y ésteres de ácidos grasos de jojoba.
- b) Separación y fraccionamiento de los alcoholes de los ésteres mediante cromatografía flash en columna y el posterior fraccionamiento de la mezcla de alcoholes obtenida mediante cristalización criogénica o bien, mediante la separación directa de los alcoholes y ésteres resultante de la reacción de transesterificación por cristalización fraccionada. En ambos casos se utiliza un sistema de disolventes apolar/polar para la recrystalización de los alcoholes.

2. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el aceite de jojoba está en forma de fracción sólida o líquida obtenidas mediante un proceso de criogenización controlada.

3. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el catalizador es un catalizador básico homogéneo o heterogéneo.
- 5 4. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el catalizador es una enzima.
- 10 5. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 4, donde el catalizador enzimático tiene un diámetro de poro entre 50 y 400 Å, y una superficie específica entre 10 y 150 m²/gr.
- 15 6. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde la reacción de transesterificación se realiza a una temperatura entre 60 y 95°C, con una concentración de catalizador entre 0,5 y 7% y un tiempo de reacción que varía entre 3 y 10 horas.
- 20 7. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de transesterificación se realiza a una relación molar aceite:alcohol entre 1:1 y 1:6.
- 25 8. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el alcohol empleado en la transesterificación es metanol, etanol, butanol u octanol.
- 30 9. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el sistema de disolventes utilizado para la separación por cristalización se elige entre el grupo formado por: acetona, éter etílico, cloroformo, hexano, heptano, pentano, acetato de etilo, metanol, etanol o la mezcla de los mismos.

10. Mezclas enriquecidas en diferentes proporciones de alcoholes y diferentes estados a temperatura ambiente obtenibles mediante el procedimiento reivindicado

5

11. Mezclas enriquecidas en diferentes proporciones de alcoholes y en diferentes estados, a temperatura ambiente, según reivindicación 10, que comprenden:

- 10
- a) Primera fracción sólida que contiene 15-tetracosenol
 - b) Segunda fracción líquida que contiene 13-docosenol y 15-tetracosenol, siendo 13-docosenol el mayoritario.
 - c) Tercera fracción líquida que contiene 9-octadecenol, 11-eicosenol y 13-docosenol, siendo 11-eicosenol el mayoritario

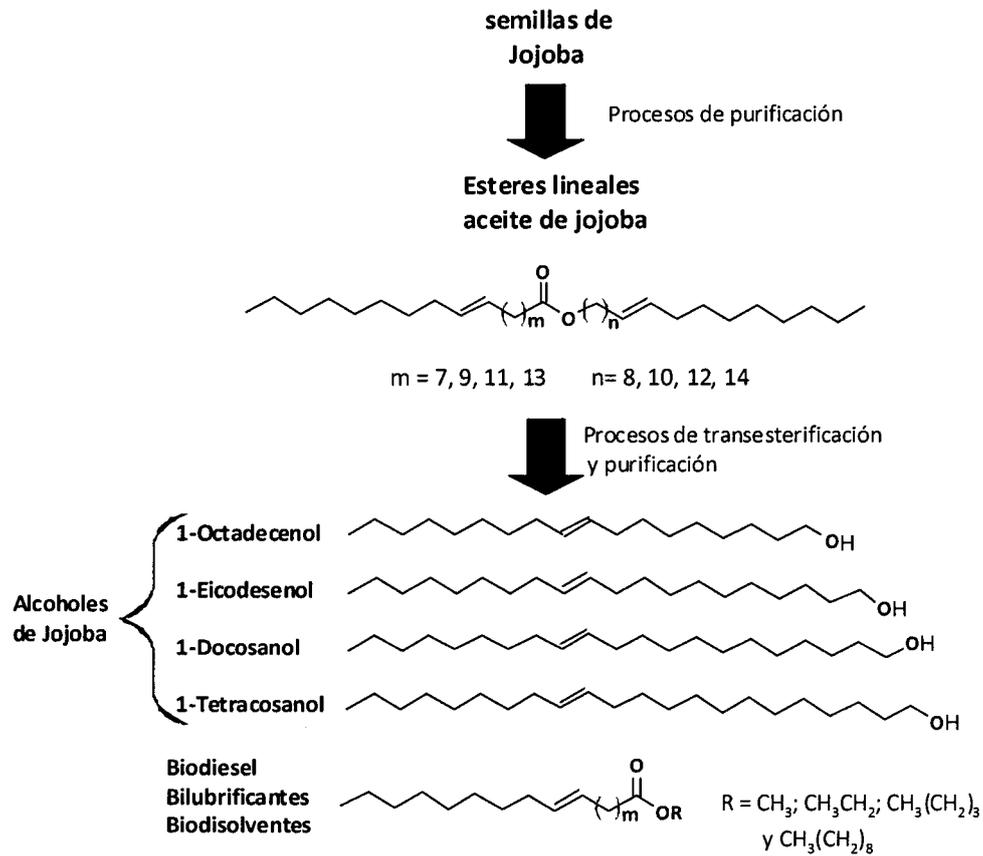
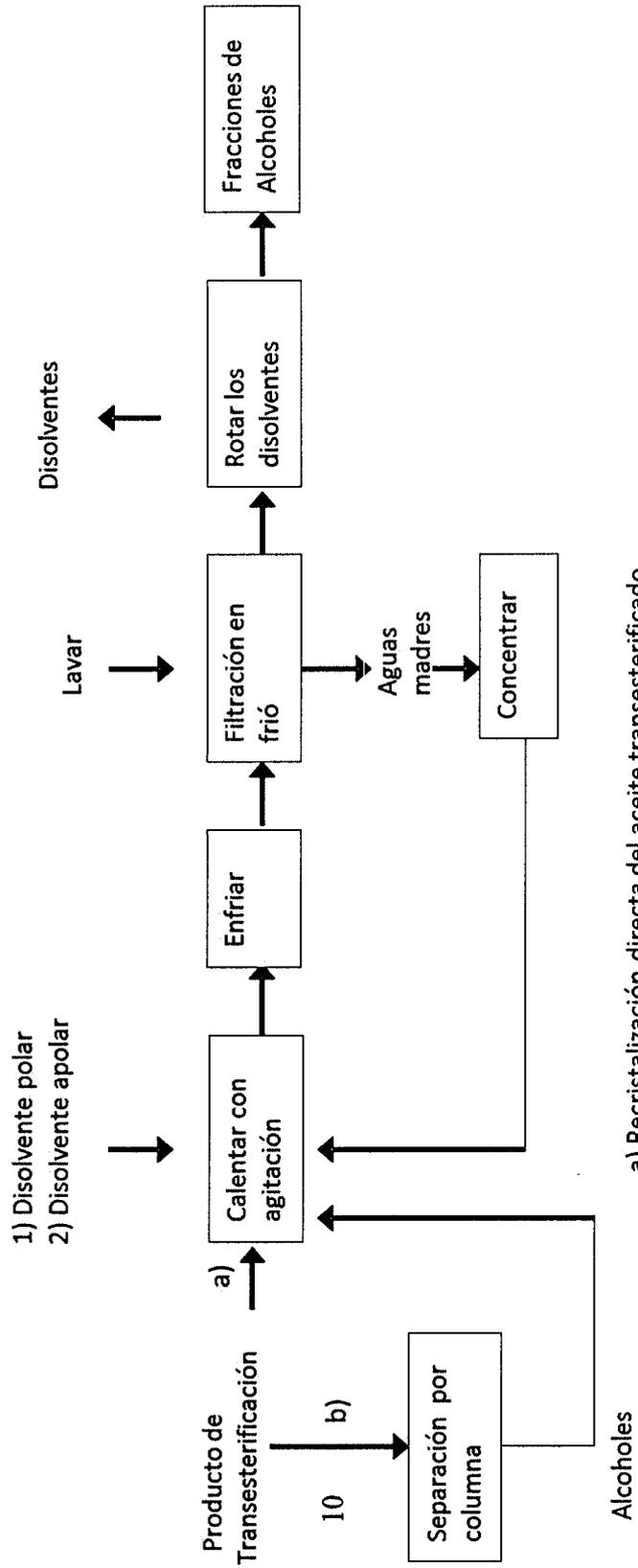


Figura 1



- a) Recristalización directa del aceite transesterificado
- b) Recristalización fraccionada de alcoholes después de la separación por columna.

Figura 2

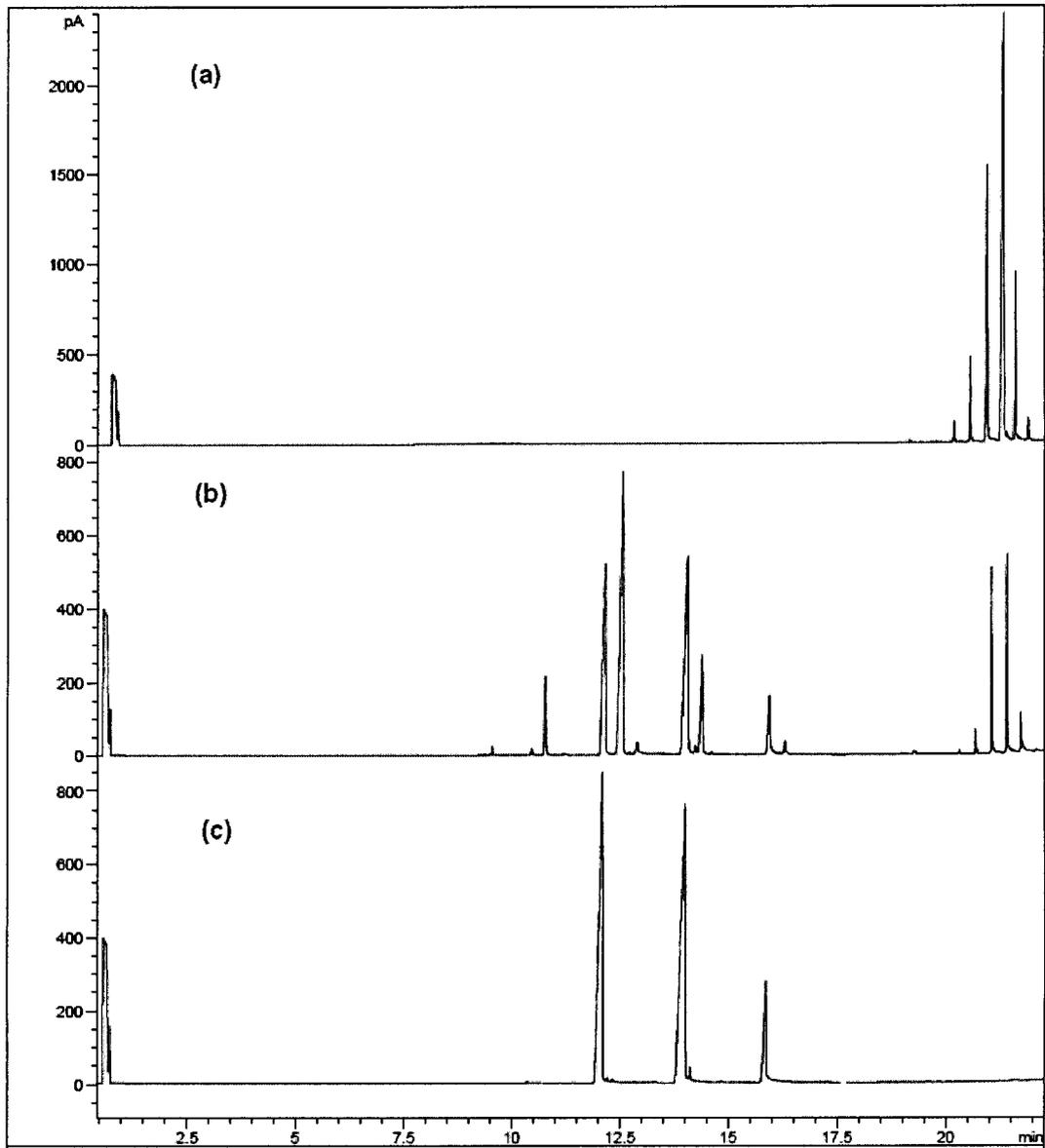


Figura 3

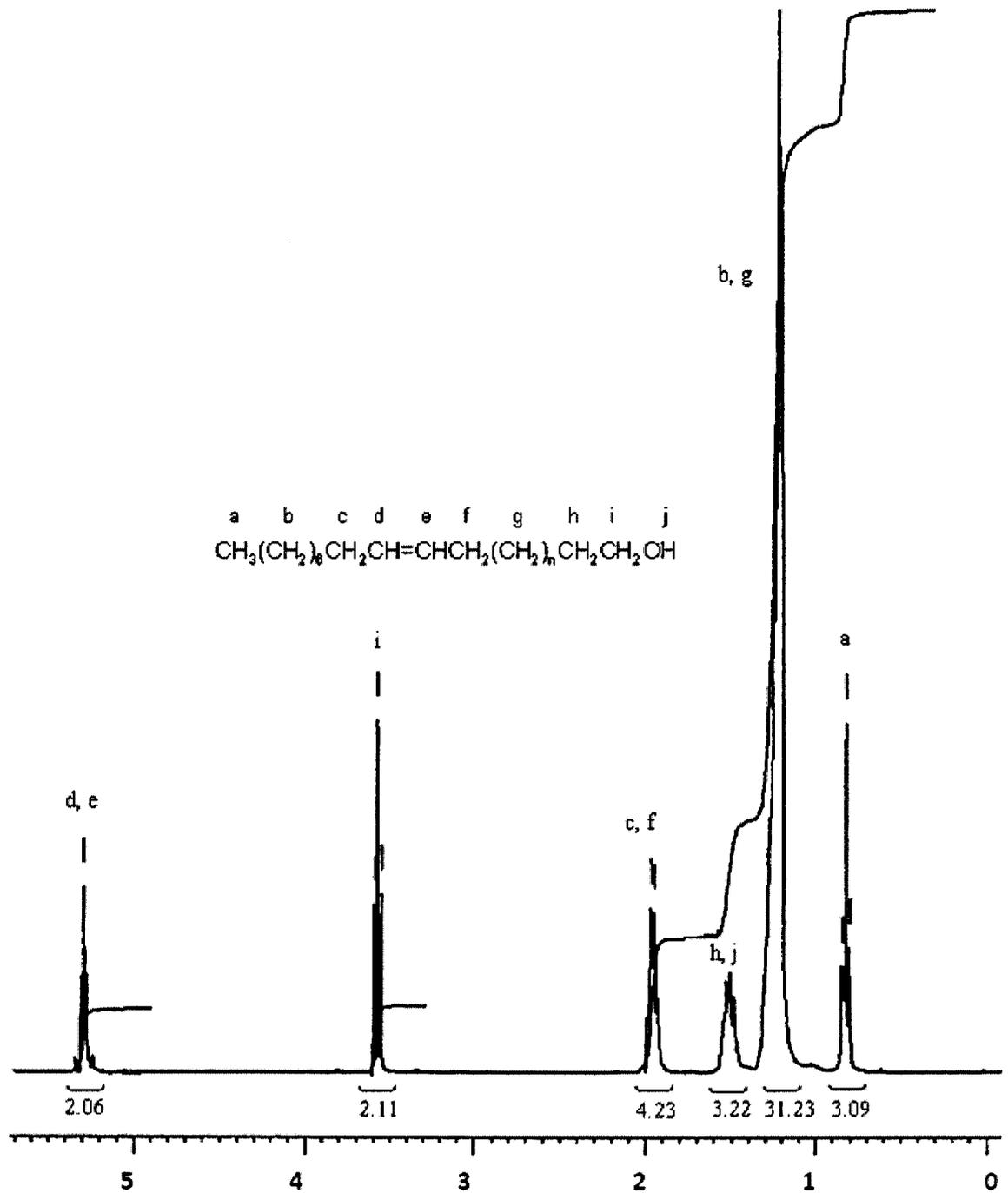


Figura 4

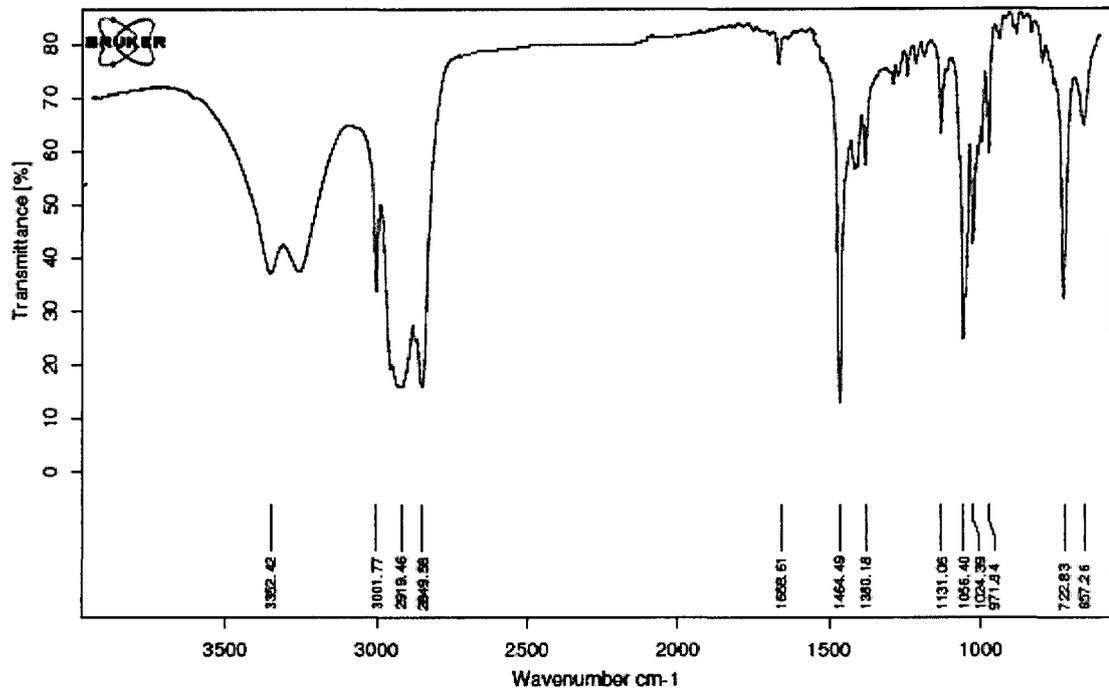


Figura 5



②① N.º solicitud: 201300261

②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.03.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CANOIRA, L. et al. "Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel". Biomass and Bioenergy, 2006, Vol. 30, N. 1, páginas 76–81. Ver Resumen, Apartado 2, Tabla 1.	1-3,6-11
A	US 5968530 (ARQUETTE DEMETRIOS JAMES G) 19.10.1999, columna 2, línea 14 – columna 4, línea 35; columna 8, líneas 49-65; ejemplo 1.	1-11
A	US 6703052 B2 (VERBISCAR, A. J.) 09.03.2004, columna 4, líneas 14-67; columna 5, líneas 43-64.	1-11
A	BOUAID, A. et al. "Optimization of Biodiesel Production from Jojoba Oil". Process Safety and Environmental Protection, 2007, Vol. 85, N. 5, páginas 378-382. Ver Resumen, página 379, Procedure.	1-11
A	WO 03003833 A1 (INT FLORA TECHNOLOGIES LTD) 16.01.2003, página 8, línea 9 – página 11, líneas 12.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.09.2013

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C33/025 (2006.01)

C07C69/52 (2006.01)

C07C67/03 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.09.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 4,5	SI
	Reivindicaciones 1-3, 6-11	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 4,5	SI
	Reivindicaciones 1-3, 6-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CANOIRA, L. et al. "Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel". Biomass and Bioenergy, 2006, Vol. 30, N. 1, páginas 76–81.	2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere un procedimiento para la preparación de mezclas enriquecidas en alcoholes grasos (octadecenol, eicosenol, docosenol y tetracosenol) y ésteres monoalquílicos, mediante reacción de transesterificación del aceite de jojoba con alcoholes de bajo peso molecular.

El documento D01 divulga un procedimiento de transesterificación de aceite de jojoba con metanol en el que se obtienen una mezcla de alcoholes grasos (cis-9-octadecen-1-ol, cis-11-eicosen-1-ol, cis-13-docosen-1-ol, trans-13-docosen-1-ol y 15-tetracosen-1-ol) junto a ésteres metílicos de distintos ácidos grasos presentes en el aceite. La reacción de transesterificación puede realizarse mediante catálisis ácida en presencia de cloruro de acetilo o bien mediante catálisis básica utilizando metóxido sódico como catalizador. La reacción procede calentando la mezcla del aceite de jojoba con el metanol en presencia del catalizador a 65°C durante 4 horas. La relación molar del aceite-metanol es de 1-4 en el caso de la catálisis básica. La separación de los alcoholes de la mezcla de reacción se realiza mediante enfriamiento de la mezcla a -18°C, filtración de la parte solidificada y calentamiento de la mezcla restante hasta temperatura ambiente, con lo que se obtiene un aceite formado por varios alcoholes y una parte sólida enriquecida en los alcoholes eicosenol y docosenol (Resumen, Apartado 2, tabla 1).

La invención definida en las reivindicaciones 1-3 y 6-11 de la solicitud carecen de novedad al encontrarse divulgada en el documento D01 (Art. 6.1. LP 11/1986).

Sin embargo, no se ha encontrado en el estado de la técnica documentos que divulguen o dirijan al experto en la materia hacia un procedimiento de transesterificación de aceite de jojoba para la obtención de mezclas de alcoholes grasos como los recogidos en la reivindicación 1 de la solicitud en los que la reacción se realice en presencia de un sistema catalizador enzimático, lo que conlleva una mejora en la separación de los productos resultantes de la reacción.

Por lo tanto, la invención recogida en las reivindicaciones 4 y 5 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).