

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 453**

51 Int. Cl.:

C11B 1/10 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

B01D 11/04 (2006.01)

C11C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2011 PCT/EP2011/051321**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11092329**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2011 E 11701155 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2528583**

54 Título: **Extracción líquido/líquido**

30 Prioridad:

28.01.2011 FR 1150682
29.01.2010 FR 1050644

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2016

73 Titular/es:

LABORATOIRES EXPANSCIENCE (100.0%)
10, Avenue de l'Arche
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

SAUNOIS, ALEX;
LEGRAND, JACQUES y
MERCIER, EGLANTINE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 593 453 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

Extracción líquido/líquido.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de fracciones insaponificables, en particular parciales o totales, de aceites o de mantecas vegetales o de aceites que proceden de microorganismos.

10 Los insaponificables o fracciones insaponificables de un cuerpo graso están constituidos por compuestos que forman la parte de un cuerpo graso que, después de una acción prolongada de una base alcalina, permanece insoluble en agua y puede ser extraída por un disolvente orgánico.

15 La mayoría de los insaponificables de aceites o de mantecas vegetales comprenden varias grandes familias de sustancias. Entre estas grandes familias se pueden citar los hidrocarburos saturados o insaturados, los alcoholes alifáticos o terpénicos, los esteroides, los tocoferoles, los pigmentos carotenoides, xantófilos, así como familias específicas, en particular una o dos, en el caso de algunos aceites y mantecas.

20 Los procedimientos habituales para la obtención de los insaponificables de los aceites vegetales y de las mantecas vegetales tienen como objetivo extraer la totalidad o parte de las grandes familias que los componen, que permiten preparar las fracciones parciales o totales de los insaponificables.

Las fracciones parciales o totales de insaponificables se buscan en particular por sus propiedades farmacológicas, cosméticas y nutricionales.

25 Los procedimientos habituales de obtención de los insaponificables de los aceites vegetales y de las mantecas vegetales comprenden una etapa de saponificación de la materia grasa y una extracción del producto diana (el insaponificable) por un disolvente orgánico.

30 Los disolventes utilizados más comúnmente son los disolventes de los aceites, tales como los alcanos (hexano, heptano, etc.) y los disolventes clorados (1,2-dicloroetano o DCE, tricloroetano, 1-clorobutano, tetracloruro de carbono, etc.). Entre estos últimos, el DCE y el 1-clorobutano constituyen los mejores candidatos, en particular con respecto a su rendimiento de extracción y su selectividad.

35 El documento FR 2 803 598 describe un procedimiento de extracción de los insaponificables de aceite vegetal que comprende una etapa de extracción por un disolvente orgánico, en particular el cloro-1-butano.

40 Sin embargo, en el plano industrial, la toxicidad del disolvente utilizado, así como su estabilidad química, deben ser tenidas en cuenta. Para ello, los disolventes clorados, y en particular el 1,2-dicloroetano (DCE) y el 1-clorobutano, adolecen de tres inconvenientes principales: pueden degradarse en medio básico (que es el caso de las soluciones jabonosas de saponificación), están clasificados entre los disolventes tóxicos, en particular CMR para el DCE, y provocan unos impactos negativos sobre el entorno.

Los disolventes clorados presentan frecuentemente una toxicidad y/o una peligrosidad indeseable(s).

45 Por otra parte, tanto desde un punto de vista económico como desde un punto de vista medioambiental, los procedimientos de obtención de fracciones insaponificables pueden requerir la utilización de cantidades de disolventes orgánicos no adecuadas para la viabilidad del procedimiento, presentar un número de etapas de extracción insatisfactorio, y ser muy lentos y/o presentar unas separaciones de fase insatisfactorias, por ejemplo provocando una emulsión no deseada. En particular, puede ser necesario o útil ajustar la concentración de la materia grasa utilizada durante la saponificación para optimizar la relación de disolvente utilizada.

50 La presente invención pretende por lo tanto resolver en su totalidad o en parte los problemas evocados anteriormente. En particular, la invención pretende proporcionar un procedimiento más económico, más directo, más respetuoso para el medio ambiente, que necesita una cantidad de disolvente orgánico más baja, más fácil de realizar, más rápida, que genera unas condiciones menos tóxicas y/o menos peligrosas, mejorando la separación de fases, permitiendo la obtención de insaponificables con un rendimiento, un coste y/o una selectividad por lo menos comparables con los procedimientos que ya existen.

60 En particular, es deseable que el(los) disolvente(s) implicado(s) sea(n) menos peligroso(s), menos tóxico(s), en particular no clasificado(s) como CMR, que sea(n) químicamente más estable(s) que el 1,2-dicloroetano y/o que el 1-clorobutano y/o que permita(n) extraer los insaponificables con un rendimiento y/o una selectividad por lo menos comparables a los rendimientos y selectividades obtenidos utilizando el 1,2-dicloroetano y/o el 1-clorobutano.

65 Los disolventes denominados "clasificados como CMR" pueden ser los que están presentes en el listado como anexo de la directiva 2009/2/CE del 15 de enero de 2009, en particular disponible en la dirección <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:011:0006:0082:FR:PDF>, siendo este primer listado denominado en lo sucesivo "listado CMR UE1", los listados en la Clasificación Europea reglamentaria de los

productos químicos cancerígenos, mutágenos y tóxicos para la reproducción - 31e ATP, 2009, en particular disponible en la dirección http://www.prc.cnrs-gif.fr/en_telechargement/cmr31.pdf, siendo este segundo listado denominado en lo sucesivo "listado CMR UE2", y/o los listados en el listado «Chemicals known or suspected to cause cancer or reproductive toxicity» del 1 de septiembre de 2009 establecido por «California department of public health, occupational health branch, California safe cosmetic program» relacionado con la «California Safe Cosmetics Act of 2005», siendo este tercer listado denominado en lo sucesivo "listado CMR US"

En el presente texto, cuando se utiliza la expresión listado CMR UE, se entiende el listado CMR UE1 y/o CMR UE2.

Uno de los objetivos más particulares es obtener una fracción insaponificable específica, por ejemplo que tenga un contenido más alto de ciertos compuestos, y menos alto de otros, en particular que comprenda únicamente una o algunas de las familias de compuestos del insaponificable total, y/o una fracción que tenga una composición comparable con la obtenida por un procedimiento que implica DCE y/o 1-clorobutano.

Los insaponificables pueden estar compuestos por numerosos constituyentes, en particular que comprenden las grandes familias de sustancias definidas antes y/o familias específicas. Puede ser deseable extraer lo más completamente posible por lo menos una de estas familias, en particular por lo menos dos, en particular por lo menos tres, muy particularmente por lo menos cuatro, incluso por lo menos cinco, muy particularmente por lo menos seis, y aún más particularmente todas las familias que componen el insaponificable de un aceite o de una manteca dada.

Dicho de otra manera, el procedimiento según la invención puede pretender bien permitir la obtención de una fracción parcial específica del insaponificable, en particular que presente un contenido enriquecido de por lo menos una de las familias que componen el insaponificable, incluso extraer específicamente uno o varios compuestos particulares del insaponificable, o bien permitir obtener la fracción insaponificable denominada total o casi total.

La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de extracción de una fracción insaponificable, en particular parcial o total, contenida en un aceite o una manteca vegetal, en un aceite que procede de un microorganismo, en un concentrado de aceite o de manteca vegetal o de aceite que procede de un microorganismo, o en un co-producto de la industria del refinado de los aceites vegetales o de los aceites que proceden de microorganismos, tales como los escapes de desodorización, que comprenden por lo menos:

- A) una etapa de transformación por saponificaciones o esterificaciones de dichos aceites, de dicha manteca o de dicho co-producto de la industria del refinado de los aceites vegetales o de los aceites que proceden de microorganismos en solución hidroalcohólica,
- B) una etapa de extracción de la solución hidroalcohólica en la que la fracción grasa se separa de la fracción insaponificable por una extracción líquido/líquido o por una destilación, y
- C) eventualmente una etapa de purificación del insaponificable seleccionado de entre el grupo constituido por las cristalizaciones y las extracciones líquido/líquido,

estando dicho procedimiento caracterizado por que por lo menos una etapa de entre las extracciones líquido/líquido de la etapa B, las cristalizaciones de la etapa C y las extracciones líquido/líquido de la etapa C se efectúa utilizando un primer sistema de disolventes que comprende un contenido de éteres de terc-butilo, en particular de 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éteres de terc-butilo con unos disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), unos disolventes que comprenden por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), y sus mezclas de por lo menos un 50% en volumen con respecto al volumen total del sistema de disolventes.

Los números CAS de estos diferentes disolventes son los siguientes BTF: 98-08-8; BHF: 392-56-3; ETBE: 37-92-3; MTBE: 1634-04-4; HMDS: 107-46-0; TMS: 75-76-3; y MeTHF: 96-47-9.

Por "fracción total" se entiende, en el sentido de la presente invención, el hecho de que esta fracción comprende todas las familias de sustancias que componen el insaponificable presentes en el aceite vegetal o en el aceite que procede de un microorganismo o en la manteca vegetal considerada.

Por "fracción parcial" se entiende, en el sentido de la presente invención, el hecho de que esta fracción comprende por lo menos una de las familias de sustancias que componen el insaponificable presentes en el aceite o en la manteca vegetal o el aceite que procede de un microorganismo considerado.

Según un modo de realización particular, la invención se refiere a un procedimiento en el que la etapa B) comprende, o consiste en, una extracción líquido/líquido con el primer sistema de disolventes.

Según otro modo de realización particular, la invención se refiere a un procedimiento en el que la etapa C)

comprende, o consiste en, una cristalización o una extracción líquido/líquido con el primer sistema de disolventes.

Según un modo de realización aún más particular, el procedimiento comprende una etapa B) que comprende, o que consiste en, una extracción líquido/líquido con un primer sistema de disolventes y una etapa C) que comprende, o que consiste en, una cristalización y/o una extracción líquido/líquido con un primer sistema de disolventes idéntico o diferente del utilizado en la etapa A).

Muy particularmente, la etapa C) puede permitir purificar la fracción insaponificable, enriquecer ésta de una o varias familias de sustancias que componen el insaponificable presente(s) en el aceite vegetal, el aceite que procede de un microorganismo o la manteca vegetal considerada. En particular, esto puede permitir aislar una fracción específica del insaponificable de soja, tales como los compuestos esterólicos, o insaponificable de aguacate, tales como los compuestos furánicos y/o esterólicos.

El primer sistema de disolventes puede comprender un contenido de éteres de terc-butilo, en particular de 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éteres de terc-butilo con unos disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), unos disolventes que comprenden por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), y sus mezclas de por lo menos un 60%, en particular por lo menos un 75%, en particular por lo menos un 90%, más particularmente por lo menos un 95%, aún más particularmente por lo menos un 99% en volumen, con respecto al volumen total del primer sistema de disolventes.

En particular, el primer sistema de disolventes está constituido por éter de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éter de terc-butilo con un disolvente aromático fluorado, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), un disolvente que comprende por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS), o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), o una mezcla de éstos.

El primer sistema de disolvente puede comprender una cantidad de éter de terc-butilo, en particular de 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éter de terc-butilo con unos disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), unos disolventes que comprenden por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), de por lo menos un 50%, en particular por lo menos un 75%, en particular por lo menos un 90%, más particularmente por lo menos un 95%, aún más particularmente por lo menos un 99% en volumen con respecto al volumen total del primer sistema de disolventes.

Según una variante, el primer sistema de disolventes está constituido por éter de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE).

Según una segunda variante, el primer sistema de disolventes está constituido por éter de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), y por un segundo disolvente, seleccionado de entre los disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), comprendiendo los disolventes por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) y el metil-tetrahidrofurano (MeTHF).

Según una tercera variante, el primer sistema de disolventes está constituido por uno o varios disolventes seleccionados de entre HMDS, HFB y BTF y por uno o varios disolventes seleccionados de entre MTBE y ETBE.

Por otro lado, la proporción de HMDS utilizada en el primer sistema de disolvente puede tener un papel importante en el consumo de disolventes, de agua de lavado y/o de tiempo de extracción. Puede también facilitar la decantación y así provocar una formación de emulsiones menor y/o un desfasado más rápido durante unas etapas de extracción y/o de lavado.

Según una cuarta variante, el primer sistema de disolventes está constituido por ETBE.

Según un modo de realización particular, el primer sistema de disolventes comprende una cantidad en disolventes CMR, en particular presentes en el listado CMR UE1, UE2, y/o US, inferior o igual al 10%, en particular inferior o igual al 5%, en particular inferior o igual al 2%, muy particularmente inferior o igual al 1%, aún más particularmente inferior o igual al 0,5%, incluso inferior o igual al 0,1% en volumen con respecto al volumen total del primer sistema de disolventes.

Aún más particularmente, el primer sistema de disolventes está desprovisto de disolventes presentes en el listado CMR UE1, UE2 y/o US.

Los disolventes utilizados en el primer sistema de disolventes presentan una pureza de por lo menos un 90%, en particular de por lo menos un 95%, en particular de por lo menos un 98%, muy particularmente de por lo menos un 99%, incluso de por lo menos un 99,5%.

- 5 En particular, la etapa A de transformación de aceite, de manteca o de co-producto de la industria del refinado de los aceites vegetales en solución hidroalcohólica, en particular por medio de una etapa seleccionada de entre las saponificaciones y las esterificaciones, se efectúa en un segundo sistema de disolventes que comprende un contenido en disolvente seleccionado de entre los alcoholes de C2 a C4, y en particular el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el butanol, en particular el n-butanol, el MeTHF y sus mezclas de por lo menos un 50% en volumen con respecto al volumen total del segundo sistema de disolventes.
- 10 El segundo sistema de disolventes puede comprender un contenido en disolvente seleccionado de entre los alcoholes de C2 a C4, y en particular el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el butanol, en particular el n-butanol, el MeTHF y sus mezclas de por lo menos un 60%, en particular por lo menos un 75%, en particular por lo menos un 90%, más particularmente por lo menos un 95%, aún más particularmente por lo menos un 99% en volumen con respecto al volumen total del segundo sistema de disolventes.
- 15 En particular, el segundo sistema de disolventes está constituido por etanol, por n-propanol, por iso-propanol, por butanol, por MeTHF o por una mezcla de éstos.
- 20 El segundo sistema de disolventes puede comprender una cantidad de un disolvente seleccionado de entre los alcoholes de C2 a C4, y en particular el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el butanol, en particular el n-butanol, y el MeTHF, de por lo menos un 50%, en particular por lo menos un 75%, en particular por lo menos un 90%, más particularmente por lo menos un 95%, aún más particularmente por lo menos un 99%, en volumen con respecto al volumen total del segundo sistema de disolventes.
- 25 Según un modo de realización particular, el segundo sistema de disolventes comprende una cantidad de disolventes presentes en el listado CMR UE1, UE2 y/o US, inferior o igual al 10%, en particular inferior o igual al 5%, en particular inferior o igual al 2%, muy particularmente inferior o igual al 1%, aún más particularmente inferior o igual al 0,5%, incluso inferior o igual al 0,1% en volumen con respecto al volumen total del segundo sistema de disolventes.
- 30 Aún más particularmente, el segundo sistema de disolventes está desprovisto de disolventes presentes en el listado CMR UE1, UE2 y/o US.
- 35 Los disolventes utilizados en el segundo sistema de disolventes presentan una pureza de por lo menos el 90%, en particular de por lo menos el 95%, en particular de por lo menos el 98%, muy particularmente de por lo menos el 99%, incluso de por lo menos el 99,5%.
- 40 Por "solución hidroalcohólica diluida (SHD)" se entiende, en el sentido de la presente invención, el medio de reacción de saponificación diluido y que comprende en particular agua y uno o varios disolventes muy polares, seleccionados en particular de entre los alcoholes, por ejemplo de C2 a C4, y el MeTHF.
- 45 La solución hidroalcohólica diluida (SHD) extraída puede comprender un contenido en agua superior o igual al 50%, en particular superior o igual al 60%, en particular superior o igual al 65%, muy particularmente superior o igual al 70%, incluso superior o igual al 72% en volumen con respecto al volumen de la solución hidroalcohólica.
- 50 La solución hidroalcohólica diluida (SHD) a extraer puede comprender una cantidad en agua inferior o igual al 95%, en particular inferior o igual al 90%, en particular inferior o igual al 85%, muy particularmente inferior o igual al 80%, incluso inferior o igual al 75%, en volumen con respecto al volumen de la solución hidroalcohólica.
- 55 La relación (volumen/volumen) SHD a extraer/sistema de disolventes puede ir de 0,1 a 10, en particular de 0,25 a 5, en particular de 0,5 a 2.
- 60 El procedimiento según la invención puede permitir la obtención de una fracción insaponificable sustancialmente idéntica a la fracción insaponificable obtenida por un procedimiento "clásico" tal como se describe en el ejemplo 1 siguiente utilizando el 1,2-dicloroetano o el 1-clorobutano.
- 65 Por "fracción insaponificable sustancialmente idéntica" se entiende, en la presente invención, una fracción insaponificable que presenta un perfil cromatográfico y/o una composición similar a una fracción de referencia obtenida por una extracción con DCE o con 1-clorobutano, en particular la extracción con DCE o con 1-clorobutano clásica.
- Por "perfil cromatográfico similar", se entiende, en el sentido de la presente invención un perfil cromatográfico caracterizado por que dicho perfil cromatográfico comprende todas las familias del insaponificable observadas en la fracción de referencia obtenida por un procedimiento de extracción clásico con 1,2-dicloroetano o con 1-clorobutano.
- Por "composición similar" se entiende, en el sentido de la presente invención una composición caracterizada por que el contenido en compuestos de las diferentes familias del insaponificable extraído es del mismo orden de tamaño que la observada en la fracción de referencia obtenida por un procedimiento de extracción clásico con 1,2-

dicloroetano o 1-clorobutano, y más particularmente que corresponde al contenido siguiente con respecto a la fracción de referencia (% en masa con respecto a la masa de la fracción de referencia):

Aguacate

5	Compuestos furánicos	+/- 15%
	Alcoholes tri-hidroxilados	+/- 2%
	Hidrocarburos	+/- 0,5%
	Escualeno	+/- 0,5%
	Esteroles	+/- 1,5%
	No identificado	+/- 5%

Soja

	Hidrocarburos	+/- 0,5%
	Escualeno	+/- 2%
	Tocoferoles	+/- 8%
	Esteroles	+/- 10%
	No identificado	+/- 3%

10 En el presente caso «+/- Y%» significa que, en el caso en el que el valor de referencia es X%, los contenidos pueden ir de (X-Y)% a (X+Y)%. En el caso en el que X es un 70% e Y un 15%, el contenido puede ir del 55% al 85%.

En este caso, la parte "no identificada" puede no estar comprendida en el intervalo especificado anteriormente.

15 Por "extracción clásica con 1,2-dicloroetano o con 1-clorobutano" se entiende, en el sentido de la presente invención, una extracción con 1,2-dicloroetano o con 1-clorobutano según el procedimiento definido en el ejemplo 1, a partir de la misma materia prima que la utilizada durante la extracción de un insaponificable con otro sistema de disolventes.

20 Por "fracción de referencia" se entiende, en el sentido de la presente invención un insaponificable extraído con 1,2-dicloroetano o con 1-clorobutano, a partir de la misma materia prima que la utilizada durante la extracción de un insaponificable con otro sistema de disolventes.

Por ejemplo, en el caso del aguacate y de la soja, los protocolos se describen en el ejemplo 1 en la patente EP 1 246 633 B1.

25 La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de extracción de una fracción insaponificable, en particular parcial o total, contenida en un aceite vegetal, un aceite que procede de un microorganismo, una manteca vegetal o un co-producto de la industria de refinado de los aceites vegetales, en particular de aguacate y/o de soja, o unos aceites que proceden de microorganismos, que comprende por lo menos:

30 A) una etapa de saponificación mediante la cual dichos aceites, dicha manteca o de dicho co-producto de la industria de refinado de los aceites vegetales o de los aceites que proceden de microorganismos se transforma en una solución hidroalcohólica,

35 B) una etapa de extracción de la solución hidroalcohólica mediante un primer sistema de disolventes, tal como se ha definido anteriormente.

40 Más particularmente, el procedimiento de extracción de la fracción insaponificable de un aceite de soja según la presente invención es tal que se efectúa una extracción líquido/líquido que pone en contacto la SHD con un primer sistema de disolventes, en particular a contracorriente, de la SHD mediante un primer sistema de disolventes tal como se ha definido anteriormente, en particular constituido por BTF, siendo la relación (volumen/volumen) sistema de disolventes/SHD de 0,1 a 10, en particular de 0,25 a 5, particularmente de 0,5 a 2.

45 Más particularmente, el procedimiento de extracción de la fracción insaponificable de un aceite de aguacate según la presente invención es tal que se efectúa una extracción líquido/líquido poniendo en contacto la SHD con un primer sistema de disolventes, en particular una extracción a contracorriente de la SHD mediante un sistema de disolventes, en particular constituido por una mezcla de ETBE, siendo la relación (volumen/volumen) sistema de disolventes/SDH de 0,1 a 10, en particular de 0,25 a 5, particularmente de 0,5 a 2.

50 El aceite vegetal o el aceite que procede de microorganismo utilizado en el presente procedimiento se puede seleccionar de entre el aceite de soja, de quinoa, de colza, de maíz, de girasol, de sésamo, de altramuz, de algodón, de coco, de oliva, de palma, de germen de trigo, de alfalfa, de aguacate, de palmiste, de cacahuete, de copra, de lino, de ricino, de pepitas de uva, de pepitas de calabacín, de pepitas de grosella negra, de pepitas de melón, de pepitas de tomate, de pepitas de calabaza gigante, de almendra, de avellana, de nuez, de onagra, de borraja, de cártamo, de camelina, de clavel, de macroalgas, de microalgas, como Chlorella, y/o que procede de

microorganismos, en particular marinos, de agua dulce o terrestre, en particular de levaduras, de mohos, y más particularmente de bacterias, y sus mezclas.

5 La manteca vegetal se puede seleccionar de entre la manteca de cacao, de illipe, de karité, y sus mezclas.

La comparación de los contenidos en insaponificables de diferentes aceites vegetales: soja, algodón, como, oliva y aguacate, muestra que el aceite de aguacate obtenido por extracción según diversos procedimientos conocidos comprende un porcentaje particularmente importante de insaponificable.

10 Típicamente, los contenidos de fracción insaponificable obtenidos se escalonan del 2 al 10% en el aceite de aguacate, son de aproximadamente un 0,5% en el aceite de coco, de aproximadamente un 1% en el aceite de soja y de aproximadamente un 1% en el aceite de oliva.

15 El insaponificable de aguacate se puede preparar por extracción a partir de aceite de aguacate.

El procedimiento de extracción del insaponificable de un aceite de aguacate se puede efectuar de la siguiente manera.

20 Según un método conocido por el experto en la materia:

- o bien se prensa la pulpa fresca en presencia de un tercer cuerpo fibroso que absorbe el agua, tal como el pergamino de café, en una prensa de jaula, y después se separa la emulsión de aceite y de agua obtenida por decantación y/o centrifugación;

- o bien se tritura la pulpa fresca y se pone en contacto con un disolvente orgánico adecuado (por ejemplo una mezcla metanol-cloroformo) y después se recupera el aceite por evaporación del disolvente. Varios procedimientos se han descrito en la técnica anterior para extraer la fracción insaponificable de un aceite vegetal.

30 Se puede citar en particular el procedimiento de preparación de insaponificable de aceite de aguacate tal como se describe y reivindica en la patente FR 2 678 632 a nombre de Laboratoires Pharmascience. Este procedimiento permite obtener un insaponificable de aguacate rico en fracción furánica, también denominada fracción H, en comparación con los procedimientos clásicos de preparación de insaponificable de aguacate.

35 Así, el insaponificable de aceite de aguacate utilizado según la invención se puede obtener a partir del fruto fresco pero, preferentemente, el insaponificable de aguacate se prepara a partir del fruto previamente tratado térmicamente, antes de la extracción del aceite y la saponificación, como se describe en la patente FR 2 678 632.

40 Este tratamiento térmico consiste en un secado controlado del fruto, preferentemente fresco, durante por lo menos cuatro horas, ventajosamente por lo menos 10 horas, preferentemente entre aproximadamente 24 y aproximadamente 48 horas, a una temperatura preferentemente de por lo menos aproximadamente 80°C y preferentemente comprendida entre aproximadamente 80 y aproximadamente 120°C.

45 Se puede citar también el procedimiento de preparación de insaponificable de aceite de soja, obtenido a partir de un concentrado de insaponificable de aceite de soja.

Dicho concentrado de insaponificable se prepara por destilación molecular según un procedimiento tal como el descrito para el aceite de altramuz en la solicitud de patente FR 2 762 512, pero adecuado para el aceite de soja.

50 En este procedimiento, el aceite de soja está destilado en un destilador molecular de tipo centrífugo o de película raspada, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 210 y 250°C y bajo un vacío elevado, comprendido entre 0,01 y 0,001 milímetros de mercurio (es decir 0,13 a 1,3 Pa).

55 El destilado obtenido presenta un contenido en insaponificable comprendido entre el 5 y el 40% en volumen y constituye por lo tanto un concentrado de insaponificable de aceite de soja.

60 El concentrado se saponifica después por una base tal como la potasa o la sosa en medio polar, en particular alcohólica, preferentemente etanol, n-propanol, iso-propanol, butanol, en particular n-butanol, MeTHF, o una mezcla de estos, y después se somete a una o varias extracciones por el primer sistema de disolventes.

La solución de extracción obtenida es preferentemente a continuación centrifugada, filtrada y después lavada con agua para eliminar las trazas residuales de alcalinidad.

65 El disolvente de extracción se evapora cuidadosamente para recuperar el insaponificable.

Finalmente, antes de su saponificación, el aceite puede ser previamente enriquecido en insaponificable separando

una mayor parte de los constituyentes del insaponificable que se recuperan en un concentrado. Pueden ser utilizados diferentes métodos: cristalización por frío, extracción líquido/líquido, o también destilación molecular.

La concentración previa del aceite en insaponificable permite disminuir los volúmenes de aceite a saponificar.

5 Se prefiere particularmente la destilación molecular, siendo realizada preferentemente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 180 y aproximadamente 230°C manteniendo una presión comprendida entre 10^{-3} y 10^{-2} mm Hg y preferentemente del orden de 10^{-3} mm Hg.

10 La concentración en insaponificable del destilado puede alcanzar el 60% en masa con respecto a la masa total.

Muy particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, en el que el insaponificable obtenido se selecciona de entre un insaponificable de soja, un insaponificable de aguacate, en particular un insaponificable de aguacate rico en fracción furánica y/o un insaponificable de aguacate rico en fracción esterólica, y también más particularmente una mezcla de insaponificables de aguacate y de soja (ASU).

15 El procedimiento según la presente invención permite extraer una fracción insaponificable contenida en un aceite vegetal, un aceite que procede de un microorganismo o una manteca vegetal, puede asimismo permitir la extracción de una fracción insaponificable a partir de un co-producto de la industria del refinado de los aceites vegetales o de los aceites que proceden de un microorganismo, como por ejemplo los escapes de desodorización, también denominados deodestilados, producidas durante el refinado de los aceites vegetales o de los aceites que proceden de microorganismos.

20 Los ácidos grasos y los glicéridos parciales presentes en los deodestilados pueden en efecto ser saponificados o esterificados por un alcohol ligero, con el objetivo de separar la fracción grasa de la fracción insaponificable, bien por extracción líquido/líquido, o bien por destilación a vacío.

25 Finalmente, la purificación del insaponificable o de las fracciones activas separadas, generalmente los tocoferoles (que incluyen la vitamina E) y los esteroides, incluye en particular unas etapas de cristalización en un disolvente orgánico o de extracción líquido/líquido.

30 La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de extracción de la fracción insaponificable en un co-producto de la industria del refinado de un aceite vegetal o de un aceite que procede de un microorganismo, tal que este co-producto es un deodestilado de un aceite vegetal o de un aceite que procede de un microorganismo, comprendiendo dicho procedimiento por lo menos:

- una etapa de saponificación que transforma el deodestilado en una solución hidroalcohólica,
- una etapa de extracción a contracorriente de la solución hidroalcohólica por medio el primer sistema de disolventes,
- una etapa de cristalización de los esteroides y/o de los alcoholes triterpénicos,
- una etapa de separación de un compuesto activo, tal como los tocoferoles, los tocotrienoles, el escualeno y los carotenos, estando dicha etapa de separación seleccionada de entre el grupo formado por las extracciones, en particular por medio del primer sistema de disolventes, y las destilaciones.

35 Muy particularmente, la cristalización de los esteroides y/o de los alcoholes triterpénicos se puede efectuar en el primer sistema de disolventes.

50 La presente descripción se refiere también a una fracción insaponificable, en particular parcial o total, desprovista de disolventes clasificados en el listado CMR UE1, UE2 y/o US, en particular dicha fracción se obtiene directamente mediante el procedimiento de extracción según la presente invención.

55 La presente invención se refiere también a la utilización de esta fracción para la preparación de una composición, en particular farmacéutica, alimenticia y/o cosmética, o también de un complemento alimenticio.

60 La presente descripción se refiere también a una composición, en particular alimenticia, cosmética o farmacéutica, o también a un complemento alimenticio, que comprende por lo menos una fracción insaponificable de por lo menos un aceite vegetal o de un aceite que procede de un microorganismo, estando desprovista dicha fracción de disolventes clasificados en el listado CMR UE1, UE2 y/o US, y/o siendo dicha fracción susceptible de ser obtenida, o directamente obtenida, mediante el procedimiento según la invención, y comprendiendo dicha composición eventualmente un excipiente, en particular cosmético, alimenticio o farmacéuticamente aceptable.

65 Según un modo de realización particular, la presente descripción se refiere a una composición, en particular farmacéutica, alimenticia o cosmética, o también un complemento alimenticio, que comprende por lo menos un

insaponificable, en particular un insaponificable de soja, un insaponificable de aguacate, muy particularmente un insaponificable de aguacate rico en fracción furánica y/o un insaponificable de aguacate rico en fracción esterólica, y aún más particularmente una mezcla de insaponificables de aguacate y de soja (ASU) susceptible de ser obtenido o directamente obtenido mediante el procedimiento según la invención.

5 Las composiciones farmacéuticas pueden ser destinadas a la prevención y/o al tratamiento de trastornos del tejido conjuntivo, en particular artrosis, parodontopatías, del envejecimiento cutáneo.

10 Las composiciones alimenticias, o complementos alimenticios pueden ser destinados a la prevención y/o al tratamiento de trastornos del tejido conjuntivo, en particular de la artrosis, de las parodontopatías, del envejecimiento cutáneo y/o inflamación cutánea.

15 Las composiciones cosméticas pueden ser destinadas a la prevención y/o al tratamiento de los trastornos cutáneos de la epidermis, de la dermis y/o de la hipodermis.

Mediante la expresión "desprovisto de disolventes clasificados en el listado CMR UE1, UE2 y/o US", se entiende, en el sentido de la presente invención un contenido total en disolventes clasificados en el listado CMR UE1, UE2 y/o US inferior a 10 ppm, particularmente inferior a 5 ppm, en particular inferior a 2 ppm, incluso inferior a 1 ppm.

20 La presente descripción pretende también un procedimiento de tratamiento cosmético tal que se le aplique de manera tópica la composición cosmética según la invención, y también la utilización de un insaponificable de un aceite vegetal, de un aceite que procede de un microorganismo o de una manteca vegetal, obtenido según la presente invención, para la fabricación de un medicamento, en particular destinado a tratar o a prevenir trastornos del tejido conjuntivo, y en particular la artrosis.

25 Por supuesto, las diferentes características expuestas en la presente descripción pueden ser combinadas entre sí.

A título de ejemplos que ilustran la presente invención, se han efectuado los experimentos siguientes.

30 **Ejemplos**

Ejemplo 1: Extracción de insaponificable de aguacate con DCE (referencia 1)

35 La primera etapa consiste en saponificar un concentrado preparado por destilación molecular de aceite de aguacate.

Para ello, en un matraz de 100 ml equipado de un refrigerante se introducen sucesivamente una masa dada de concentrado de aceite de aguacate (45,6 g), después etanol (36,6 g), potasa al 50% (5,2 g) y algunos granos de piedra pómez.

40 El sistema se lleva después a reflujo durante 3h30 y después, tras el enfriamiento, se diluye con agua desmineralizada (60 ml).

45 Después de la saponificación, se obtiene una solución hidroalcohólica que contiene el insaponificable (o fracción de insaponificable) en solución. Este insaponificable es entonces extraído por un primer sistema de disolvente, en este caso el DCE.

Se realizan varias extracciones sucesivas (5 x 70 ml); las fases orgánicas así recogidas se reúnen después y se lavan con agua de grifo (5 x 70 ml) hasta la neutralidad (ensayo con fenolftaleína).

50 La fase disolvente obtenida se seca entonces sobre sulfato de sodio anhidro y después se filtra; se recupera después el insaponificable por evaporación del disolvente con el evaporador rotativo. El insaponificable así extraído se pesa y almacena en una máquina para hacer píldoras bajo atmósfera inerte.

55 La composición del insaponificable extraído se mide después por CPG (Cromatografía en Fase Gaseosa). Los resultados se presentan en la tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 2: Extracción de insaponificable de aguacate con HMDS

60 La extracción se efectúa según el modo de realización del ejemplo 1 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 4 x 70 ml del HMDS en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 3 x 70 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el ejemplo 1 y los resultados se presentan en la tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 3: Extracción de insaponificable de aguacate con una mezcla HMDS-MeTHF (90/10 en volumen)

5 La extracción se efectúa según el modo de realización del ejemplo 1 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 4 x 70 ml de una mezcla HMDS-MeTHF (90/10 en volumen) en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 2 x 70 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el ejemplo 1 y los resultados se presentan en la tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 4: extracción de insaponificable de aguacate con una mezcla HMDS-MeTHF (50/50 en volumen)

10 La extracción se efectúa según el modo de realización del ejemplo 1 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 6 x 70 ml de una mezcla HMDS-MeTHF (50/50 en volumen) en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 8 x 70 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el ejemplo 1 y los resultados se presentan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

20 Análisis - perfil cromatográfico y composición del insaponificable extraído según los ejemplos 1 a 4

		Ej.1	Ej.2	Ej. 3	Ej. 4
Compuestos específicos	Compuestos furánicos	63,7	80,3	77,6	52,4
	Alcoholes tri-hidroxiados	8,6	0,4	1	14,0
Hidrocarburos		1,2	1,4	1,4	1,1
Escualeno		1,1	1,4	1,3	1,0
Tocoferoles		Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Esteroles		3,5	1,2	2,4	3,4
Otros		11,6	12,3	10,0	9,7
Rendimiento másico con respecto al concentrado		39%	28%	29%	45%

Rendimiento másico con respecto al concentrado = 100 x (masa de insaponificable extraído/masa de concentrado utilizado)

25 Las mezclas ensayadas permiten conducir a una extracción del insaponificable. Todos los insaponificables obtenidos presentan un perfil cromatográfico similar al observado en el producto de referencia extraído con DCE.

30 Sin embargo, su composición demuestra la influencia de las características de polaridad del primer sistema de disolventes en el potencial de selectividad frente a constituyentes del insaponificable extraído. Con la mezcla más polar, los compuestos más polares son extraídos en una proporción más importante.

El HMDS utilizado solo permite una extracción selectiva de los compuestos apolares.

35 Así, una mezcla HMDS/MeTHF permite extraer un insaponificable que presenta un perfil cromatográfico similar al del insaponificable de referencia. La composición del insaponificable extraído está directamente relacionada con la composición del sistema de disolventes, y más particularmente con su polaridad: cuanto más polar sea el sistema de disolventes, más rico en compuestos polares, tales como los alcoholes trihidroxilados, será el insaponificable; a la inversa, cuando más polar sea el sistema disolvente, más selectiva será la extracción y más rico en compuestos apolares, tales como los compuestos furánicos, será el insaponificable.

40 Además, la composición del primer sistema de disolventes, debido a su baja polaridad, permite mejorar las etapas de extracción y de lavado, limitando las cantidades de disolventes y/o de agua utilizadas así como facilitando el desfasado.

Ejemplo 5: Extracción de insaponificable de aguacate con ETBE

50 La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 1 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 4 x 60 ml de ETBE en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 4 x 70 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 1 y los resultados se presentan en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Análisis - Perfil cromatográfico y composición del insaponificable extraído según los ejemplos 1 y 5

		Ej. 1	Ej. 5
Compuestos específicos	Compuestos furánicos	63,7	63,8
	Alcoholes tri-hidroxilados	8,6	7,1
Hidrocarburos		1,2	1,2
Escualeno		1,1	1,1
Tocoferoles		Trazas	Trazas
Esteroles		3,5	3,0
Otros		11,6	11,4
Rendimiento másico con respecto al concentrado		39%	36%

5 El primer sistema de disolventes ensayado permite llegar a una extracción de insaponificable con un rendimiento másico similar al del obtenido durante una extracción clásica con DCE. El insaponificable obtenido presenta un perfil cromatográfico y una composición similares a los observados en el producto de referencia extraído con DCE.

10 Además, el ETBE permite disminuir el número de extracciones, y por lo tanto la cantidad de disolventes, así como el número de lavados, y por lo tanto la cantidad de agua a utilizar para extraer la fracción insaponificable de un concentrado de aguacate.

15 En conclusión, ETBE se presenta como una buena alternativa para la utilización de DCE como primer sistema de disolventes en el procedimiento de extracción de insaponificable de aguacate.

Ejemplo 6: Extracción de insaponificable de aguacate con 1-clorobutano (referencia 2)

20 La extracción y el lavado se efectúan según el modo de realización del Ejemplo 1 con 1-clorobutano en lugar de DCE. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 1 y los resultados se presentan en la tabla 3 siguiente.

Ejemplo comparativo 7: Extracción de insaponificable de aguacate con BTF

25 La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 1, con la diferencia de que el etanol es sustituido con iso-propanol (36,6 ml). La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 1 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 4 x 35 ml de BTF en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 4 x 35 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 1 y los resultados se presentan en la tabla 3 siguiente.

Ejemplo comparativo 8: Extracción de insaponificable de aguacate con HDMS

30 La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 1, con la diferencia de que el etanol es sustituido con MeTHF (36,6 ml). La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 1 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 3 x 70 ml de HDMS en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 3 x 70 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 1 y los resultados se presentan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

40 Análisis - Perfil cromatográfico y composición del insaponificable extraído según los ejemplos 6 a 8

		Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Compuestos específicos	Compuestos furánicos	60,7	72,5	70,0
	alcoholes trihidroxilados	5,5	3,1	2,8
Hidrocarburos		1,1	1,4	1,2
Escualeno		1,1	1,3	1,2
tocoferoles		Trazas	Trazas	Trazas
Esteroles		3,1	3,1	2,4
Otros		14,0	9,8	14,8

45 La utilización de MeTHF en el segundo sistema de disolventes acoplado con la de HDMS en el primer sistema de disolventes permite llegar a una extracción de insaponificable. El insaponificable obtenido presenta un perfil cromatográfico y una composición similares a los observados sobre el producto de referencia extraído con 1-clorobutano.

Asimismo, la utilización de isopropanol en el segundo sistema de disolventes acoplado con la de BTF en el primer

sistema de disolventes permite dar una extracción de insaponificable. El insaponificable obtenido presenta un perfil cromatográfico y una composición similares a los observados en el producto de referencia extraído con 1-clorobutano.

5 La utilización de MeTHF en el segundo sistema de disolventes acoplado con la de HMDS en el primer sistema de disolventes por un lado y del isopropanol en el segundo sistema de disolventes acoplado con la del BTF en el primer sistema de disolventes por otro lado, permite disminuir el número de extracciones y las cantidades de disolventes utilizadas así como el número de lavados, y por lo tanto las cantidades de agua a utilizar.

10 En conclusión, los pares MeTHF/HMDS, por un lado, e isopropanol/BTF, por otro lado, se presentan como buenas alternativas a la utilización del par etanol/1-clorobutano, permitiendo la extracción de insaponificable de perfiles y composiciones similares a los del producto de referencia, disminuyendo al mismo tiempo las cantidades de disolventes y agua utilizadas.

15 **Ejemplo 9: Extracción de insaponificable de soja con DCE**

La primera etapa consiste en saponificar un concentrado de soja. Para ello, en un matraz de 100 ml equipado de un refrigerante se introducen sucesivamente una masa dada de concentrado de aceite de soja (10,0 g), después etanol (23,3 g), potasa al 50% (1,7 g) y algunos granos de piedra pómez.

20 El sistema se lleva después a reflujo durante 3h00 y después se diluye con agua desmineralizada (60 ml).

Después de la saponificación, se obtiene una solución hidroalcohólica que contiene el insaponificable (o fracción de insaponificable) en solución. Este insaponificable es entonces extraído por un primer sistema de disolvente, en este caso el DCE. Se realizan varias extracciones sucesivas (5 x 43 ml); las fases orgánicas así recogidas se reúnen después y se lavan con agua (7 x 43 ml) hasta neutralidad (ensayo con fenoltaleína).

La fase disolvente obtenida se seca entonces sobre sulfato de sodio anhidro y después se filtra; se recupera así el insaponificable por evaporación del disolvente con el evaporador rotativo. El insaponificable así extraído se pesa y almacena en una máquina para hacer píldoras bajo atmósfera inerte.

La composición del insaponificable extraído se mide después por CPG (Cromatografía en Fase Gaseosa). Los resultados se presentan en la tabla 4 siguiente.

35 **Ejemplo comparativo 10: Extracción de insaponificable de soja con BTF**

La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 9, con la diferencia de que el volumen de etanol aumenta (50,0 ml). La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 9 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 7 x 35 ml del BTF en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 10 x 35 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 9 y los resultados se presentan en la tabla 4 siguiente.

45 **Ejemplo comparativo 11: Extracción de insaponificable de soja con una mezcla de HMDS-MeTHF (50/50 en volumen)**

La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 9 que, después de la optimización para adaptarlo al nuevo sistema de disolventes, corresponde a una etapa de extracción con 5 x 43 ml de una mezcla de HMDS-MeTHF (50/50 en volumen) en lugar de DCE y una etapa de lavado de las fases orgánicas con 4 x 43 ml de agua. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 9 y los resultados se presentan en la tabla 4 siguiente.

50

Tabla 4

Análisis - Perfil cromatográfico y composición del insaponificable extraído según los ejemplos 9 a 11

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Hidrocarburos	0,1	0,2	0,1
Escualeno	4,4	4,5	3,9
Tocoferoles	25,8	23,4	19,8
Esteroles	44,3	43,7	41,0
Otros	6,0	6,1	4,6
Rendimiento másico con respecto al concentrado	45%	38%	49%

55 Los primeros sistemas de disolventes ensayados permiten dar una extracción de insaponificable. El insaponificable obtenido presenta un perfil cromatográfico y una composición similares a los observados en el producto de referencia extraído con DCE.

En conclusión, el BTF y una mezcla HDMS/MeTHF al 50% en volumen se presentan como buenas alternativas a la utilización de DCE.

5 **Ejemplo comparativo 12: Extracción de insaponificable de colza con BTF**

La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 10, con la diferencia de que el concentrado considerado es un concentrado de colza. La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 10. Las mediciones son efectuadas como en el Ejemplo 10 y los resultados se presentan en la tabla 5 siguiente.

10

Ejemplo comparativo 13: Extracción de insaponificable de maíz con BTF

La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 10, con la diferencia de que el concentrado considerado es un concentrado de maíz. La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 10. Las mediciones son efectuadas como en el Ejemplo 10 y los resultados se presentan en la tabla 5 siguiente.

15

Ejemplo comparativo 14: Extracción de insaponificable de girasol con BTF

La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 10, con la diferencia de que el concentrado considerado es un concentrado de girasol. La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 10. Las mediciones son efectuadas como en el Ejemplo 10 y los resultados se presentan en la tabla 5 siguiente.

20

Tabla 5

25 Análisis - Perfil cromatográfico y composición del insaponificable extraído según los ejemplos 10 y 12 a 14

	Ej. 10	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Tocoferoles (%)	23,4	6,4	7,9	9,7
Esteroles (%)	43,7	63,1	55,3	58,7
Rendimiento másico con respecto al concentrado	38%	7,2%	9,0%	4,0%
Rendimiento másico con respecto al insaponificable	79%	76%	83%	78%

El BTF aplicado a diferentes materias vegetales da unos resultados equivalentes en términos de rendimiento másico con respecto al insaponificable.

30

Ejemplo comparativo 15: Extracción de insaponificable de sésamo con ETBE

La saponificación se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 5, con la diferencia de que el concentrado considerado es un concentrado de sésamo. La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 5. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 5 y los resultados se presentan en la tabla 6 siguiente.

35

Ejemplo comparativo 16: Extracción de insaponificable de sésamo con una mezcla de HMDS-MeTHF (50/50 en volumen)

La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 4, con la diferencia de que el concentrado considerado es un concentrado de sésamo. La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 4. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 4 y los resultados son presentados en la tabla 6 siguiente.

40

Tabla 6

45

Análisis - Perfil cromatográfico y composición del insaponificable extraído según los ejemplos 15 y 16

	Ej. 15	Ej. 16
Esteroles (%)	17,4	20,0
Sesamina (%)	28,0	31,4
Sesamolina (%)	13,3	15,7
Rendimiento másico con respecto al concentrado	12%	15%
Rendimiento másico con respecto al insaponificable	83%	98%

El ETBE y la mezcla HMDS-MeTHF (50/50 en volumen) son ambos buenos disolventes de extracción para al insaponificable de sésamo. La mezcla HMDS-MeTHF presenta una excelente capacidad de extracción con un rendimiento de extracción del insaponificable del 98% másico.

50

Ejemplo comparativo 17: Extracción de insaponificable de palma con BTF

La saponificación se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 10, con la diferencia de que el concentrado considerado es un concentrado de palma. La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 10. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 10 y los resultados se presentan en la tabla 7 siguiente.

5 **Ejemplo comparativo 18: Extracción de insaponificable de palma con una mezcla de HMDS-MeTHF (50/50 en volumen)**

10 La saponificación se realiza según el modo de realización del Ejemplo 11, con la diferencia de que el concentrado considerado es un concentrado de palma. La extracción se efectúa según el modo de realización del Ejemplo 11. Las mediciones se efectúan como en el Ejemplo 11 y los resultados se presentan en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7

15 Análisis - Perfil cromatográfico y composición del insaponificable extraído según los ejemplos 17 y 18

	Ej. 17	Ej. 18
Esteroles (%)	23,0	25,0
Tocoferoles (%)	3,7	3,2
Tocotrienoles (%)	11,4	8,9
Carotenos	0,6	0,5
Rendimiento másico con respecto al concentrado	2%	3%
Rendimiento másico con respecto al insaponificable	75%	99%

20 El BTF y la mezcla HMDS-MeTHF (50/50 en volumen) son ambos buenos disolventes de extracción para el insaponificable de palma. La mezcla HMDS-MeTHF presenta una excelente capacidad de extracción con un rendimiento de extracción del insaponificable del 99% másico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de extracción de una fracción insaponificable contenida en un aceite vegetal, un aceite que procede de un microorganismo o una manteca vegetal, o en un co-producto de la industria del refinado de los aceites vegetales o de los aceites que proceden de microorganismos, tal como los escapes de desodorización, que comprende por lo menos:
- 5 A) una etapa de transformación por saponificación o esterificación de dichos aceites, de dicha manteca o de dicho co-producto de la industria del refinado de los aceites vegetales o de los aceites que proceden de microorganismos en solución hidroalcohólica,
- 10 B) una etapa de extracción de la solución hidroalcohólica en la que la fracción grasa se separa de la fracción insaponificable por una extracción líquido/líquido,
- 15 estando dicho procedimiento caracterizado por que la extracción líquido/líquido de la etapa B se efectúa utilizando un primer sistema de disolventes que comprende un contenido de éteres de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éteres de terc-butilo con unos disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), unos disolventes que comprenden por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), y sus mezclas, de por lo menos un 50% en volumen con respecto al volumen total del sistema de disolventes.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende una etapa C de purificación del insaponificable seleccionada de entre el grupo constituido por las cristalizaciones y las extracciones líquido/líquido.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que las cristalizaciones de la etapa C o las extracciones líquido/líquido de la etapa C se efectúan utilizando un primer sistema de disolventes que comprende un contenido en éteres de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éteres de terc-butilo con unos disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), unos disolventes que comprenden por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), y sus mezclas, de por lo menos un 50% en volumen con respecto al volumen total del sistema de disolventes.
- 30 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el primer sistema de disolventes comprende un contenido en éteres de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éteres de terc-butilo con unos disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), unos disolventes que comprenden por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS), o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), y sus mezclas, de por lo menos un 60%, en particular por lo menos un 75%, en particular por lo menos un 90%, más particularmente por lo menos un 95%, aún más particularmente por lo menos un 99% en volumen, con respecto al volumen total del primer sistema de disolventes.
- 35 40 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el primer sistema de disolventes está constituido por éter de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), o una mezcla de éter de terc-butilo con un disolvente aromático fluorado, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), comprendiendo un disolvente por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) y el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), o una mezcla de éstos.
- 45 50 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la etapa A) de transformación por saponificación o esterificación de aceite o de manteca en solución hidroalcohólica, se efectúa en un segundo sistema de disolventes que comprende un contenido en disolvente seleccionado de entre los alcoholes de C2 a C4, y en particular el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el butanol, en particular el n-butanol, el MeTHF, y sus mezclas de por lo menos un 50% en volumen con respecto al volumen total del sistema de disolventes.
- 55 60 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el segundo sistema de disolventes comprende un contenido en disolvente seleccionado de entre los alcoholes de C2 a C4, y en particular el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el butanol, en particular el n-butanol, el MeTHF, y sus mezclas de por lo menos un 60%, en particular por lo menos un 75%, particularmente por lo menos un 90%, más particularmente por lo menos un 95%, aún más particularmente por lo menos un 99% en volumen con respecto al volumen total del segundo sistema de disolventes.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que el segundo sistema de disolventes está constituido por alcoholes de C2 a C4, y en particular por etanol, por n-propanol, por iso-propanol, por butanol, en particular el n-butanol, por MeTHF, o por una mezcla de éstos.
- 65 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que el segundo sistema de

- 5 disolventes comprende un contenido en un disolvente seleccionado de entre los alcoholes de C2 a C4, y en particular el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el butanol, en particular el n-butanol, y el MeTHF, de por lo menos un 50%, en particular por lo menos un 75%, en particular por lo menos un 90%, más particularmente por lo menos un 95%, aún más particularmente por lo menos un 99% en volumen con respecto al volumen total del segundo sistema de disolventes.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el aceite vegetal, el aceite que procede de un microorganismo o la manteca vegetal se selecciona de entre el aceite de soja, de quinoa, de colza, de maíz, de girasol, de sésamo, de altramuz, de algodón, de coco, de oliva, de palma, de germen de trigo, de alfalfa, de aguacate, de palmiste, de cacahuete, de copra, de lino, de ricino, de pepitas de uva, de pepitas de calabacín, de pepitas de grosella negra, de pepitas de melón, de pepitas de tomate, de pepitas de calabaza gigante, de almendra, de avellana, de nuez, de onagra, de borraja, de cártamo, de camelina, de clavel, de macroalgas, de microalgas, como *Chorella*, y/o que procede de microorganismos, en particular marinos, de agua dulce o terrestre, en particular de levaduras, de mohos, y más particularmente de bacterias, y sus mezclas, y la manteca de cacao, de illipe, de karité, y sus mezclas.
- 15 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el primer sistema de disolventes está constituido por un éter de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE).
- 20 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el primer sistema de disolventes está constituido por un primer disolvente seleccionado de entre los disolventes aromáticos fluorados, en particular el trifluorotolueno (BTF) y el hexafluorobenceno (BHF), los disolventes que comprenden por lo menos un átomo de silicio, en particular el hexametildisiloxano (HMDS) y el tetrametilsilano (TMS) o el metil-tetrahidrofurano (MeTHF), y por un segundo disolvente, diferente del primero, seleccionado de entre los éteres de terc-butilo, en particular el 2-etoxi-2-metilpropano, también denominado etil-terc-butil-éter (ETBE), y el 2-metoxi-2-metilpropano, también denominado éter de metil-terc-butilo (MTBE).
- 25 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el primer sistema de disolventes está constituido por uno o varios disolventes seleccionados de entre HMDS, el HFB y el BTF y por uno o varios disolventes seleccionados de entre el MTBE y el ETBE.
- 30 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el primer sistema de disolventes está constituido por ETBE.
- 35 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el insaponificable obtenido se selecciona de entre un insaponificable de soja, un insaponificable de aguacate, en particular un insaponificable de aguacate rico en fracción furánica y/o un insaponificable de aguacate rico en fracción esteróica, y más particularmente una mezcla de insaponificables de aguacate y de soja (ASU).
- 40