

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 291 111**

21 Número de solicitud: 200600480

51 Int. Cl.:
B01D 11/02 (2006.01)
C07C 39/10 (2006.01)
C07C 39/11 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **17.02.2006**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2008**

Fecha de la concesión: **18.02.2009**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2009**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real, Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES**

72 Inventor/es:
**García-Granados López de Hierro, Andrés y
Parra Sánchez, Andrés**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento de aprovechamiento industrial de tirosol e hidroxitirosol contenidos en los subproductos sólidos de la molturación industrial de la aceituna.**

57 Resumen:

Procedimiento de aprovechamiento industrial de tirosol e hidroxitirosol contenidos en los subproductos sólidos de la molturación industrial de la aceituna que permite el aprovechamiento de los biofenoles naturales tirosol e hidroxitirosol contenidos en los subproductos industriales resultantes de la molturación y procesado de la aceituna, ya sean procedentes de prensas, de tres fases o de dos fases y de sus orujos y orujillos. Este método de aprovechamiento conduce a la obtención con pureza mayor del 90%, de la mezcla de ambos biofenoles, con unos rendimientos comprendidos entre el 0.1 y el 1.5%, dependiendo del producto y la materia prima procesada. Fundamentalmente consiste en extracciones selectivas y fraccionamiento de las mezclas resultantes mediante disolventes.

ES 2 291 111 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de aprovechamiento industrial de tirosol e hidroxitirosol contenidos en los subproductos sólidos de la molturación industrial de la aceituna.

5

Estado de la técnica

El cultivo del olivo posee una gran importancia en los países templados de casi todo el mundo. Su aprovechamiento principal es el aceite de oliva, del que en España se produce actualmente más de un millón de Tm. Los procedimientos clásicos para la molturación de la aceituna y la producción de aceite son los denominados de “tres fases”, tanto en forma continua como discontinua. Mediante estos procedimientos, además del aceite, se obtienen subproductos tales como el alpechín, fracción acuosa de la aceituna con o sin adición de agua, y los orujos de diversos tipos, que son generalmente extraídos para un adicional aprovechamiento de aceite. En la actualidad, además de los procedimientos de tres fases, se utiliza el denominado de “dos fases” en el que, además del aceite, se obtiene una masa que contiene los restos de la pulpa y, usualmente aunque no siempre, el hueso de la aceituna, mezclados con el agua de vegetación, dando lugar a un subproducto que se conoce con el nombre de “alpeorujo”. Un producto industrial bien establecido es el “orujo”, material sólido con alrededor de un 8% de humedad que, tras ser extraído en las orujeras para la obtención del aceite de orujo da lugar al “orujillo” como subproducto, destinado usualmente a servir de combustible en calderas adecuadas y más recientemente también como combustible en plantas de cogeneración de electricidad. La gran cantidad de productos químicos que contienen los diversos subproductos industriales han llamado la atención de los investigadores existiendo una gran cantidad de publicaciones y patentes destinadas al estudio, aislamiento y aplicación de los mismos. Especial atención se ha prestado al aislamiento del 3,4-dihidroxifeniletanol (hidroxitirosol), sobre el que existen más de 60 patentes destinadas a proteger muy diversos procesos de obtención. Así, investigadores de la Universidad de Granada ya desarrollaron en 1992 un “Procedimiento de aprovechamiento de alpechín para la obtención de ácidos, fenoles, alcoholes y derivados mediante procedimientos de contracorriente” (Patente española nº de solicitud: 9298236), procedimiento fundamentalmente dirigido al aprovechamiento de hidroxitirosol a partir del alpechín de la aceituna obtenido por el procedimiento de tres fases, aunque aplicable a la parte acuosa contenida en el alpeorujo. Este procedimiento, consistente en la concentración del agua de vegetación, desengrasado del extracto, posterior extracción con acetato de etilo y separación de los contenidos de este extracto por procedimientos de cromatografía permitía aislar los biofenoles presentes en este extracto (fundamentalmente tirosol e hidroxitirosol) con alta pureza. Con posterioridad esta Universidad de Granada desarrolló y patentó un procedimiento de obtención de manitol a partir de estos mismos subproductos (Aprovechamiento de las ramas y hojas de olivo y pedunculos y alpechín de aceituna para la obtención de manitol y productos derivados P9300490) (Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir del alpeorujo procedente del procesado de aceituna según el procedimiento en dos fases, P9300945). Al consolidarse el procedimiento de molturación hacia el llamado procedimiento de dos fases (sin agua añadida) han surgido nuevos trabajos destinados al aislamiento de hidroxitirosol: (*Agric. Food Chem.*, 50 (23), 6804 -6811(2002) Production in Large Quantities of Highly Purified Hydroxytyrosol from Liquid-Solid Waste of Two-Phase Olive Oil Processing or “Alperujo” Juan Fernández-Bolaños,* Guillermo Rodríguez, Rocio Rodríguez, Antonia Heredia, Rafael Guillén, and Ana Jiménez, con diversos procedimientos patentados: Method of obtaining a hydroxytyrosol-rich composition from vegetation water (Patente española P200100346)(PCT/ES02/00058). También se han desarrollado métodos para aislar concentrados de hidroxitirosol a partir de aceitunas deshuesadas, tratando las aguas de vegetación con ácido cítrico e incubando posteriormente, para obtener el concentrado de hidroxitirosol sin solventes (US PATENT 6197308 y 6165475).

Los concentrados de hidroxitirosol se comercializan con los nombres de Hidrox[®] (<http://www.creagri.com/hidrox/proprietarv.html>) y productos relacionados “Method of obtaining a hydroxytyrosol-rich composition from vegetation water” (US Patent 6416808) (<http://www.patentstorm.us/patents/6416808.html>). En España se comercializan con el nombre de Hytolive[®] (<http://www.hytolive.com>) (<http://www.nutraingredients.com/news/news.asp?id=38632>) y en Portugal como Olidrox[®] (<http://www.cotecportugal.pt/cotec/imaqes/pdf/Olidrox.pdf>).

Además del procedimiento descrito en las patentes con deshuesado previo, en los demás procesos de aislamiento la línea de actuación consiste en un tratamiento hidrotérmico y provocar una hidrólisis previa de diversos compuestos naturales que estructuralmente contienen tirosol e hidroxitirosol, con o sin catálisis, realizar procesos de filtración con membranas y posteriormente aislar estos fenoles en mayor o menor grado de pureza mediante separación con diversos tipos de resinas de intercambio. Por otra parte se ha desarrollado gran cantidad de procesos para el aislamiento de antioxidantes a partir de las hojas de olivo (por ejemplo Patente europea EP1389465).

La Universidad de Granada posee una patente internacional (P9601652, W098/04331, Procedimiento de aprovechamiento industrial de los ácidos 3betahidroxiolean-12-en-28-óico (oleanólico) y 2alfa,3beta-dihidroxiolean-12-en-28-óico (maslínico) contenidos en los subproductos de la molturación de la aceituna), que permite obtener industrialmente estos dos ácidos, por separado y en alto grado de pureza, a partir de subproductos sólidos de la molturación industrial de la aceituna, por cualquiera de los procedimientos ahora empleados (prensas, continuo en tres fases y en el denominado de dos fases), lo que constituye una fuente asequible e inagotable de los mismos.

En la puesta punto industrial de esta patente se ha podido aislar de una forma industrialmente rentable un concentrado de biofenoles naturales mediante procedimientos muy diferentes a los descritos en las patentes anteriormente citadas. El procedimiento empleado es eficaz y de muy bajo costo, teniendo en cuenta además de que se trata del aprovechamiento de un subproducto del procedimiento general utilizado para la obtención de los ácidos oleanólico y maslínico.

Descripción de la invención

5 El orujo procedente del procesado “en tres fases”, el alpeorujo, procedente del sistema conocido como de “dos fases”, y en general a partir de cualquier residuo del procesado de la aceituna completa o sus partes que contengan los residuos de la aceituna, con o sin procesamientos posteriores para aprovechar el aceite que contienen, se secan hasta llegar a un grado de humedad adecuado para su extracción con hexano (u otro disolvente o mezclas de disolventes) En la forma usual de las industrias orujeras, esta extracción se realiza con un disolvente apolar (preferentemente hexano) y posteriormente se elimina el solvente para dar lugar al aceite de orujo.

10 El aceite así obtenido, o bien diluido con hexano, se deja reposar, apareciendo un precipitado blanco, que se puede separar de este aceite por filtración y/o centrifugación obteniéndose un producto semisólido que, adecuadamente lavado con un disolvente apolar (preferentemente hexano) da lugar al ácido oleanólico, que puede someterse a procesos de decoloración, si se desea.

15 Los “orujo” ya extraídos en la forma descrita anteriormente, y ahora denominados “orujillos” serán de nuevo extraídos con un disolvente más polar, preferentemente acetato de etilo, inclusive con gases licuados en condiciones “supercríticas”.

20 El extracto en cuestión se reducirá de volumen por eliminación del disolvente llevándose, preferentemente, a sequedad. El extracto, una vez secado será tratado con un solvente más polar que el acetato de etilo, preferentemente metanol, agua o sus mezclas, o bien con gases licuados en condiciones “supercríticas”, obteniéndose una solución y un precipitado, que será separado de la solución mediante centrifugación y/o filtración. La disolución resultante, que se lleva a sequedad, contiene fundamentalmente una mezcla de hidroxitirosol y tirosol, polioles, azúcares y otros productos minoritarios.

25 Esta mezcla de productos se disuelve en agua, se trata con disolución de una base, preferentemente bicarbonato sódico, para fijar los ácidos carboxílicos que contiene (acético, láctico, etc...) y a continuación se extrae con un disolvente de polaridad media, preferentemente acetato de etilo. De esta forma se logra extraer aproximadamente un 50% en peso del residuo que se había disuelto en agua.

30 El concentrado de esta fase apolar da lugar al concentrado de biofenoles que, controlado por técnicas de RMN, contiene entre un 50 y un 90% de hidroxitirosol, entre un 10 y un 30% de tirosol y entre un 3 y un 10% de otros compuestos minoritarios, lográndose de esta forma eliminar la gran mayoría de polioles, azúcares y ácidos naturales.

35 Esquemáticamente el procedimiento descrito se realiza a través de las siguientes operaciones:

40 Inicialmente, si es necesario, se procede a la eliminación de agua que contiene el producto de partida (producto 1) hasta un contenido en agua inferior al 15% (Orujo, Producto 2). Se pueden emplear, entre otros, hornos rotatorios o secados en contracorriente. (Fig. 1, (A))

A continuación se procede a la Extracción con hexano del Producto 2. Puede ser en forma continua o discontinua. (Fig. 1, (B))

45 Posteriormente, se extrae con acetato de etilo del sólido insoluble en hexano (orujillo, producto 4), procedente de la operación anteriormente descrita o de cualquier fuente comercial. La extracción puede ser en forma continua o discontinua. (Fig. 1, (C))

50 El producto 6 se concentra total o parcialmente y se separa del precipitado (producto 7) por filtración y/o centrifugación, o bien por concentración completa obteniéndose el producto 7. (Fig. 1, (D))

El producto 7 se lava con solventes apolares, filtrando y/o centrifugando el sólido precipitado. Así se obtendrá una disolución que, tras la eliminación del solvente dará lugar a materia grasa (Producto 8) y un concentrado (Producto 9) (Fig. 1, (E)).

55 A continuación se extraen los componentes más polares contenidos en el producto 9, preferentemente con un alcoholes, agua o sus mezclas, preferentemente en caliente. Se obtiene así un concentrado terpénico (Producto 10) y una solución de polares (Producto 11) (Fig. 1, (F))

60 El producto 11 se concentra hasta sequedad para recuperar, en su caso, el solvente (Producto 12) y obtener un concentrado (Producto 13). (Fig. 1, (G))

El concentrado obtenido (Producto 13) se trata con agua, preferentemente en caliente, añadiendo una base débil, típicamente bicarbonato sódico hasta que cese desprendimiento de CO₂, para neutralizar ácidos naturales presente en el P9, obteniendo una solución acuosa (Producto 14). (Fig. 1, (H))

65 Se procede a la extracción repetida del producto 14 con un disolvente de polaridad media, obteniéndose una solución acuosa (producto 15) y una disolución apolar (Producto 16). (Fig. 1, (I))

ES 2 291 111 B1

Finalmente, se realiza una concentración completa de la solución obtenida (Producto 16) para obtener un concentrado de biofenoles libres de solvente (Producto 17). (Fig. 1, (J)) que contiene tirosol e hidroxitirosol en una concentración superior al 75%.

5 Modo de realización de la invención

A continuación se indican, a modo de ejemplo ilustrativo pero no limitativo, tres ejemplos de la realización práctica del procedimiento objeto de la presente patente:

10 Ejemplo 1

Se parte de 2500 kg de alpeorujos procedente de la molturación de la aceituna por el procedimiento denominado de “dos fases”.

15 Se procede a secar este alpeorujos, en un horno rotatorio adaptado al efecto, eliminando la mayor parte del agua que contiene hasta alcanzar una humedad del alrededor del 8%, obteniéndose de esta forma unos 1000 kg de una materia susceptible de aprovechamiento, que se extrae a continuación con hexano en unas instalaciones típicas de la industria orujera. El extracto hexánico contiene alrededor del 6% en peso de materia no volátil, y está constituido en su mayoría por el denominado aceite de orujos (entre el 5% y el 6%), en una proporción muy variable dependiendo de la calidad, naturaleza e “historia” del orujos procesado. Se obtienen también 940 kg de orujillo que se somete a extracción con unos 20 1000 litros de acetato de etilo, en las mismas instalaciones que las descritas para la extracción con hexano. Se obtiene así una disolución de acetato de etilo que se concentra a vacío hasta un contenido de materia sólida de alrededor de un 50% y se termina de llevar a sequedad mediante cualquier método industrialmente adecuado, resultando unos 56 kg de materia sólida que se tratan con 280 litros de hexano, y el material no soluble, con otros 280 litros de metanol a 25 ebullición, dejando enfriar reposando, centrifugando a continuación. Los materiales solubilizados en metanol se llevan a sequedad mediante los procedimientos descritos para el extracto de acetato de etilo dando lugar a unos 23.5 kg de residuo que se tratan a continuación con 190 litros de agua a ebullición, separando los materiales no disueltos de la solución acuosa por centrifugación. La solución acuosa se trata con disolución de bicarbonato sódico en caliente hasta que no exista desprendimiento de CO₂ y a continuación se extrae sucesivamente con tres lotes de 190 litros de acetato 30 de etilo. Las disoluciones de acetato de etilo se reúnen y se llevan a sequedad, obteniéndose aproximadamente unos 6.6 kg del concentrado de biofenoles, aunque la cantidad y composición del concentrado dependen en cierta medida de la variedad de aceituna, del grado de madurez, de la “historia” del orujillo, y muy especialmente de la relación en peso entre las materias (pulpa y hueso) que, en su conjunto, formen el orujos obtenido por secado.

35 Ejemplo 2

Se parte de 1000 kg de orujos destinados a la producción de aceite de orujos, que se extrae a continuación con hexano en unas instalaciones típicas de la industria orujera. El extracto hexánico contiene alrededor del 6% en peso de materia no volátil, y está constituido en su mayoría por el denominado aceite de orujos (entre el 5 y el 6%), en una proporción 40 muy variable dependiendo de la calidad, naturaleza e “historia” del orujos procesado. El orujillo así obtenido (unos 940 kg) se somete a extracción con acetato de etilo, en las mismas instalaciones que las descritas para la extracción con hexano. Se obtiene así una disolución de acetato de etilo que se concentra a vacío hasta un contenido de materia sólida de alrededor de un 50% y se termina de llevar a sequedad mediante cualquier método industrialmente adecuado, resultando unos 56 kg de materia sólida que se tratan con 280 litros de hexano, y el material no soluble, con otros 280 45 litros de metanol a ebullición, dejando enfriar reposando, centrifugando a continuación. Los materiales solubilizados en metanol se llevan a sequedad mediante los procedimientos descritos para el extracto de acetato de etilo dando lugar a unos 23.5 kg de residuo que se tratan a continuación con 190 litros de agua a ebullición, separando los materiales no disueltos de la solución acuosa por centrifugación. La solución acuosa se trata con disolución de bicarbonato sódico en caliente hasta que no exista desprendimiento de CO₂ y a continuación se extrae sucesivamente con tres lotes de 50 190 litros de acetato de etilo. Las disoluciones de acetato de etilo se reúnen y se llevan a sequedad, obteniéndose aproximadamente unos 6.6 kg del concentrado de biofenoles, aunque la cantidad y composición del concentrado dependen en cierta medida de la variedad de aceituna, del grado de madurez, de la “historia” del orujillo, y muy especialmente de la relación en peso entre las materias (pulpa y hueso) que, en su conjunto, formen el orujos original.

55 Ejemplo 3

Se parte de 1000 kg de orujillo sin limpiar, típicamente destinado a combustible sólido, que se somete a extracción con acetato de etilo, en las mismas instalaciones que las descritas para la extracción con hexano. Se obtiene así una disolución de acetato de etilo que se concentra a vacío hasta un contenido de materia sólida de alrededor de un 50% y se 60 termina de llevar a sequedad mediante cualquier método industrialmente adecuado, resultando unos 60 kg de materia sólida que se tratan con 300 litros de hexano, y el material no soluble, con otros 300 litros de metanol a ebullición, dejando enfriar reposando, centrifugando a continuación. Los materiales solubilizados en metanol se llevan a sequedad mediante los procedimientos descritos para el extracto de acetato de etilo dando lugar a unos 25 kg de residuo que se tratan a continuación con 200 litros de agua a ebullición, separando los materiales no disueltos de la solución acuosa por centrifugación. La solución acuosa se trata con disolución de bicarbonato sódico en caliente hasta que no 65 exista desprendimiento de CO₂ y a continuación se extrae sucesivamente con tres lotes de 200 litros de acetato de etilo. Las disoluciones de acetato de etilo se reúnen y se llevan a sequedad, obteniéndose aproximadamente unos 7 kg del concentrado de biofenoles, aunque la cantidad y composición del concentrado dependen en cierta medida de la

ES 2 291 111 B1

variedad de aceituna, del grado de madurez, de la “historia” del orujillo, y muy especialmente de la relación en peso entre las materias (pulpa y hueso) que, en su conjunto, formen el orujillo original.

Explicación de las figuras

5

Figura 1

Representa esquemáticamente las fases fundamentales que comprende el proceso de extracción:

- 10 P1.- Producto 1: Materia industrial que resulta de la molturación de la aceituna en cualquiera de sus procedimientos, y que contiene el residuo tras el aprovechamiento del aceite de oliva. Por ejemplo alpeorujo.
- P2.- Producto 2: Orujo
- 15 P3.- Producto 3: Aceite de Orujo
- P4.- Producto 4: Orujillo
- P5.- Producto 5: Residuo sólido desechable (mayoritariamente piel y hueso de aceituna).
- 20 P6.- Producto 6: Resultante de la extracción a partir del producto 4 tras su separación del producto 5
- P7.- Producto 7: Precipitado resultante de la concentración de P6.
- 25 P8.- Producto 8: Materia Grasa
- P9.- Producto 9: Concentrado tras lavar el producto 7.
- P10.- Producto 10: Concentrado terpénico
- 30 P11.- Producto 11: Solución de Materias polares
- P12.- Producto 12: Solvente
- 35 P13.- Producto 13: Producto resultante de la eliminación del solvente (P12) de P11.
- P14.- Producto 14: Solución acuosa
- P15.- Producto 15: Solución acuosa
- 40 P16.- Producto 16: Disolución apolar
- P17.- Producto 17: Concentrado de biofenoles libres de solvente
- 45
- (A).- (Operación A). En su caso, eliminación de agua que contiene el producto 1 hasta un contenido en agua inferior al 15% (Orujo, Producto 2). Se pueden emplear, entre otros, hornos rotatorios o secados en contracorriente.
- 50 (B).- (Operación B) En su caso, extracción con hexano del Producto 2. Puede ser en forma continua o discontinua.
- (C).- (Operación C): Extracción con acetato de etilo del sólido insoluble en hexano (orujillo, producto 4), procedente de la operación anteriormente descrita (B) o de cualquier fuente comercial. La extracción puede ser en forma continua o discontinua.
- 55 (D).- (Operación D): Concentración total o parcial de P6 y separación del precipitado P7 por filtración y/o centrifugación, o bien concentración completa obteniéndose P7.
- 60 (E).- Operación (E): Lavado del producto 7 con solventes apolares, filtrando y/o centrifugando el sólido precipitado. Así se obtendrá una disolución que, tras la eliminación del solvente dará lugar a materia grasa (P8) y un concentrado (P9)
- 65 (F).- (Operación F): Extracción de los componentes más polares contenidos en el producto 9, preferentemente con un alcoholes, agua o sus mezclas, preferentemente en caliente. Se obtiene así un concentrado terpénico (P10) y una solución de polares (P11)

ES 2 291 111 B1

(G).- (Operación G): Concentración de P11 hasta sequedad para recuperar, en su caso, el solvente (P12) y obtener un concentrado (P13).

5 (H).- (Operación H): Tratamiento del concentrado P13 con agua, preferentemente en caliente, añadiendo una base débil, típicamente bicarbonato sódico hasta que cese desprendimiento de CO₂, para neutralizar ácidos naturales presente en el P9, obteniendo una solución acuosa (P14).

10 (I).- (Operación I): Extracción repetida de P14 con un disolvente de polaridad media, obteniéndose una solución acuosa (P15) y una disolución apolar (P16).

(J).- (Operación J): Concentración completa de la solución 16 para obtener un concentrado de biofenoles libres de solvente (P 17).

15 Figura 2

Gráfica de un High Performance Liquid Chromatography (HPLC) de una muestra obtenida según procedimiento descrito. El eje de ordenadas, **AU**, Indica Absorbancia, el eje de abcisas indica el tiempo en minutos, **HT** indica Hidroxitirosol y **T** indica Tirosol.

20

Datos del HPLC

Columna: Water Novapack C-18, 4,6 x 250 mm

25

Eluyente: Agua (99.5%); Trifluoroacético 0.5%

Flujo: 1 ml/ minuto

Detector UV a 280 nm.

30

Figura 3

35 Gráfica de una Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas de una muestra obtenida según procedimiento descrito. El eje de ordenadas indica la altura relativa, el de abcisas el tiempo en minutos, **HT** indica Hidroxitirosol y **T** indica Tirosol.

Datos de la CG-EM

40

Muestra silanizada con BSTFA.

Columna: Capilar HP5MS de 30 m, 0.25 mmID, 0.25 microm de película

45

Carrier: He 1 ml/min (psi 14)

Split: Sin split

Temperatura: 75 a 200°C a 7°C/min; 200 a 300°C a 12°C/min.

50

Detector de iones totales.

55

60

65

ES 2 291 111 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de aprovechamiento industrial de tirosol e hidroxitirosol **caracterizado** por realizar su extracción a partir de subproductos sólidos industriales de la molturación de la aceituna con un rendimiento de tirosol e hidroxitirosol superior al 90%.

10 2. Procedimiento de aprovechamiento industrial de tirosol e hidroxitirosol **caracterizado** por realizar su extracción exclusivamente con disolventes a partir de subproductos sólidos industriales de la molturación de la aceituna con un rendimiento de tirosol e hidroxitirosol superior al 90%.

15 3. Procedimiento de aprovechamiento industrial de tirosol e hidroxitirosol **caracterizado** por realizar su extracción exclusivamente con disolventes a partir de subproductos sólidos industriales de la molturación de la aceituna con un rendimiento de tirosol e hidroxitirosol superior al 90% y que comprende las siguientes fases:

- 15 a. Eliminación de agua que contiene el producto de partida hasta un contenido en agua inferior al 15%.
- 20 b. Extracción con solvente o solventes apolares o sus mezclas del residuo obtenido en a) para obtener una disolución apolar y un resto no soluble en solventes apolares.
- 25 c. Extracción con solvente o solventes de polaridad media o sus mezclas del el resto no soluble descrito en b), obteniendo un resto también insoluble es estos solventes de polaridad media y una solución conteniendo los productos de polaridad media.
- 30 d. Concentración total o parcial de la solución de polaridad media obtenida en c) y separación del precipitado que se obtiene por filtración y/o centrifugación, o bien concentración completa.
- 35 e. Lavado de la materia semisólida obtenida en d) con solventes apolares, filtrando y/o centrifugando el sólido precipitado, obteniendo una disolución y un resto no soluble
- 40 f. Extracción de resto no soluble obtenido en e), preferentemente con alcoholes, agua o sus mezclas, preferentemente en caliente. Se obtiene así u resto sólido no soluble en estos solventes polares y una disolución del material así solubilizado.
- 45 g. Concentración de la disolución polar obtenida en f) hasta sequedad para recuperar, en su caso, el solvente empleado en f) y obtención de un concentrado.
- h. Tratamiento del concentrado obtenido en f) con agua, preferentemente en caliente, añadiendo una base débil para neutralizar ácidos naturales allí presentes, obteniendo un disolución polar neutralizada.
- i. Extracción repetida de la disolución polar neutralizada con un disolvente de polaridad media, obteniéndose una fase polar y una fase apolar.
- j. Concentración completa de la fase apolar para obtener un concentrado de que contiene tirosol e hidroxitirosol.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el producto de partida son residuos de molturación de la aceituna.

50 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque el producto de partida son los orujos procedente de la extracción de aceite de la aceituna en la modalidad conocida como sistema de “tres fases” o prensas.

55 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque el producto de partida son los alpeorujos procedente de la extracción de aceite de la aceituna en la modalidad conocida como sistema de “dos fases”.

60 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque el producto de partida son los orujillos de orujeras.

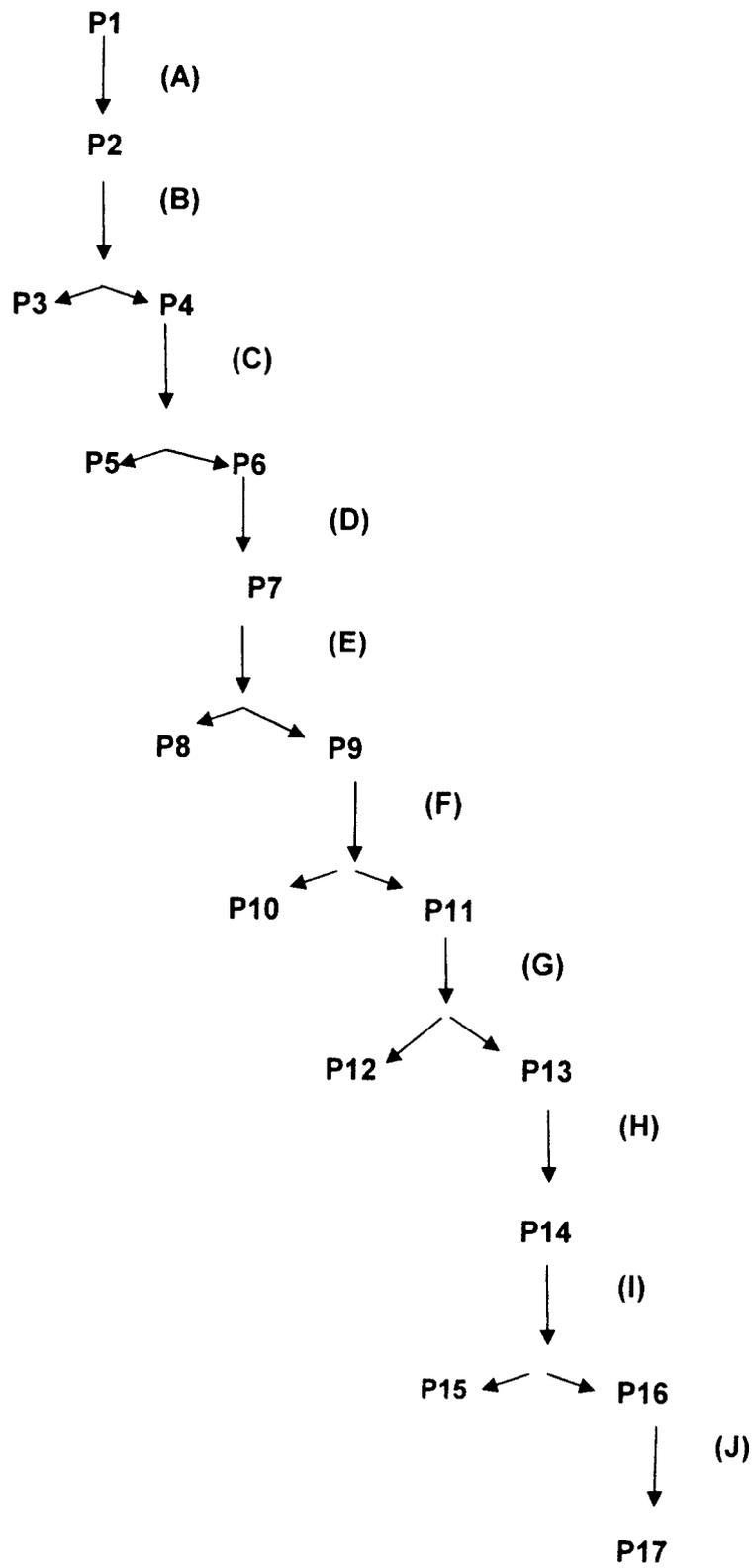


Figura 1

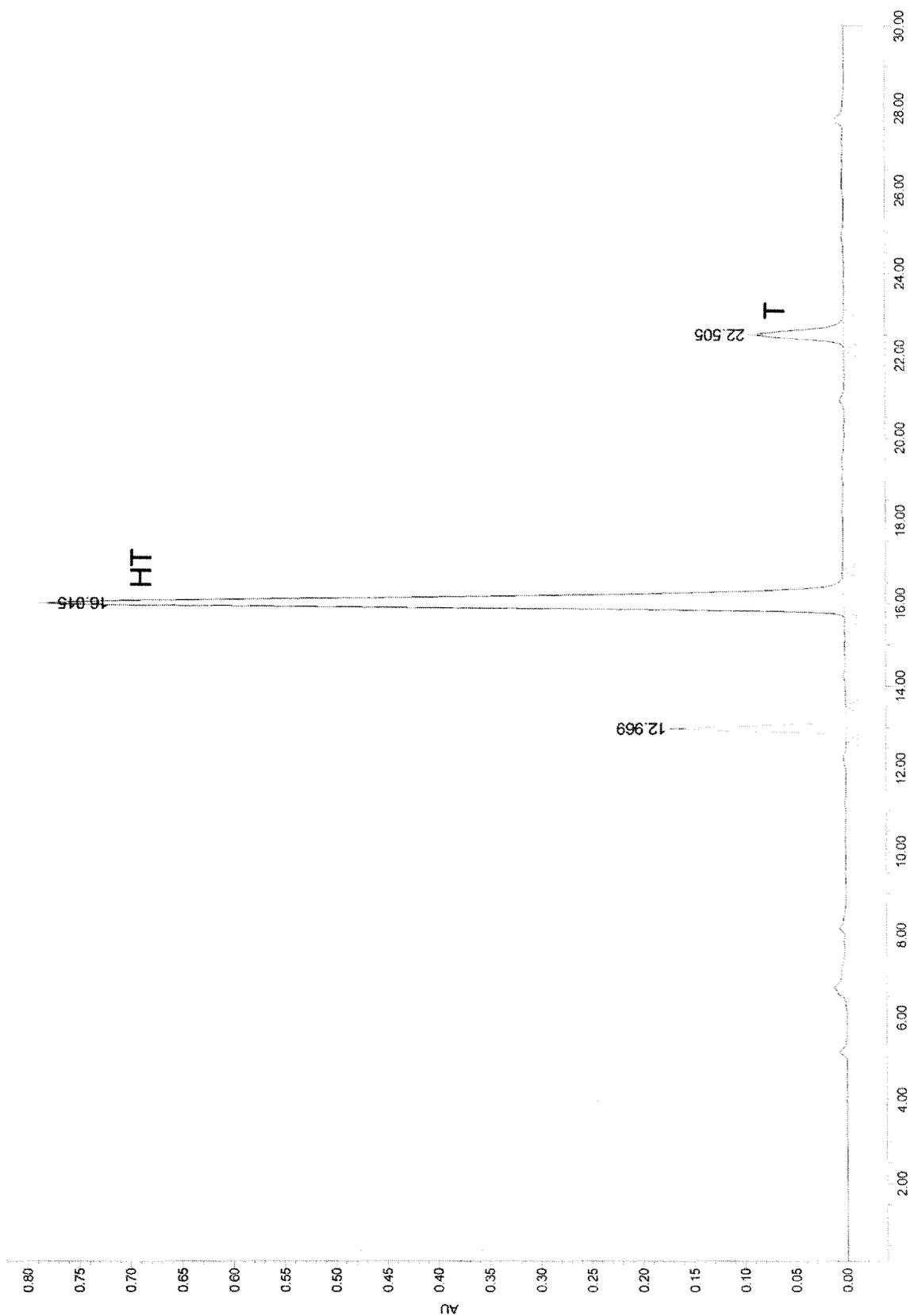


Figura 2

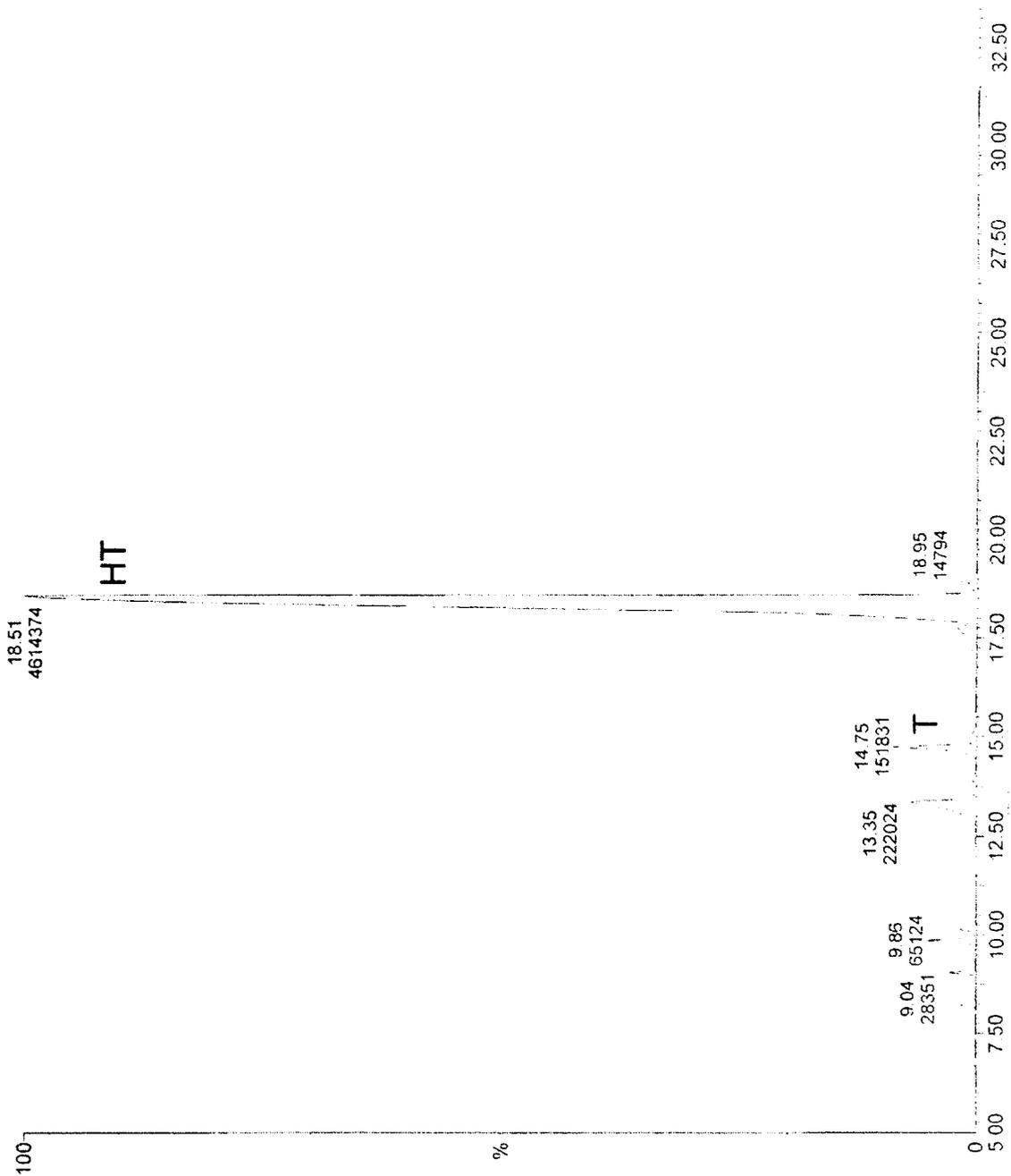


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 291 111

② N° de solicitud: 200600480

③ Fecha de presentación de la solicitud: 17.02.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 6037492 A (GARCÍA-GRANADOS, A.) 14.03.2000, todo el documento.	1-7
X	FR 2864785 A1 (L'OREAL SOCIÉTÉ ANONYME) 08.07.2005, todo el documento.	1-7
X	US 20030152656 A1 (PINNELL, S.R. et al.) 14.08.2003, todo el documento.	1-7
X	LESAGE-MEESSEN, L., et al.: "Simple Phenolic Content in Olive Oil Residues as a Function of Extraction Systems", Food Chem. (2001), vol. 75, pp.: 501-507, todo el documento.	1-7
A	WO 0145514 A1 (USANA, INC.) 28.06.2001, todo el documento.	1-7
A	RYAN, D. et al.: "Recovery of Phenolic Compounds from Olea europea", Analytica Chimica Acta (2001), vol. 445, pp.: 67-77, todo el documento.	1-7
A	ES 2172429 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 16.09.2002, todo el documento.	1-7
A	ES 2051238 A1 (INGENIERÍA Y DESARROLLO AGRO INDUSTRIAL S.A.) 01.06.1994, todo el documento.	1-7

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

24.01.2008

Examinador

A. Maquedano Herrero

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D 11/02 (2006.01)

C07C 39/10 (2006.01)

C07C 39/11 (2006.01)