



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 405**

21 Número de solicitud: 200900346

51 Int. Cl.:

**C07C 62/32** (2006.01)

**B01D 11/02** (2006.01)

**A23K 1/14** (2006.01)

**C11B 1/10** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **27.01.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.2010**

Fecha de la concesión: **27.04.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **10.05.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**10.05.2011**

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;  
Parra Sánchez, Andrés;  
Rivas Sánchez, Francisco y  
Martínez Rodríguez, Antonio**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Método de preparación de productos con alto contenido en triterpenos.**

57 Resumen:

Método de preparación de productos con alto contenido en triterpenos que permite, por un lado estabilizar materias primas procedentes del olivo, en particular orujillos y orujos deshuesados de aceituna, manteniendo su concentración triterpénica y, por otro lado, preparar un producto a partir de estos productos con mayor concentración en triterpenos.

ES 2 347 405 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Método de preparación de productos con alto contenido en triterpenos.

### 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”.

A partir de las olivas se suele obtener, por el procedimiento actualmente en uso denominado de dos fases, alrededor de un 20% de su peso de aceite y un 80% de un subproducto denominado alpeorujo que tiene un contenido en agua de alrededor del 60%. El alpeorujo se seca en las instalaciones de las orujeras para su extracción con hexano, al objeto de obtener el aceite de orujo en bruto. Tras este proceso se obtiene industrialmente un orujillo con un contenido en materia seca de, aproximadamente, el 32% del peso inicial de las olivas.

Este orujillo posee un contenido triterpénico, aunque variable, de aproximadamente un 1%.

La separación del hueso se realiza usualmente para su utilización como combustible en diversas formas, quedando aproximadamente un 15% del peso inicial de las olivas en forma de orujillo deshuesado.

Este orujillo deshuesado tiene un contenido triterpénico de entre el 1,5 y el 2%, pero con un altísimo contenido en productos enranciables, amargos, con mala palatabilidad y tendencia a la fermentación, además de poseer una composición muy variable en función de la historia del material.

La tendencia actual a nivel mundial, consiste en la reducción del uso de sustancias químicas con carácter profiláctico permitiendo su empleo únicamente con carácter terapéutico, por lo que ha sido necesario el estudio de alternativas eficaces. Una de estas alternativas consiste en la aplicación de los últimos avances en nutrición para reforzar y mantener el estado de salud animal, administrando suplementos nutricionales, cuyo objetivo es “aportar pronutrientes” para ser incluidos como ingredientes en la formulación del alimento.

El término “*pronutriente*” fue definido, la primera vez, por Dr. Gordon Rosen, a mediados de la década de 1950, como un microingrediente incluido en la formulación del alimento en cantidades relativamente pequeñas con la misión de mejorar la fisiología, el valor nutricional intrínseco y evitar la presencia de patógenos, clasificándolos según su origen y su función en cuatro grupos:

- Pronutrientes microbianos
- Pronutrientes antimicrobianos
- Acondicionadores de alimentos (saborizantes, antioxidantes, compactadores)
- Profilácticos.

Esta primera clasificación admitía el origen bacteriano, vegetal y mineral de los pronutrientes.

Desde esta primera definición de Gordon Rosen la industria alimentaria y la legislación ha cambiado notablemente haciéndose necesario revisar la definición, la clasificación y el origen de los pronutrientes, considerándose necesario mantener la definición del Dr. Gordon Rosen y hacer una revisión de la clasificación y origen de los pronutrientes. De esta forma un pronutriente continuaría definiéndose como un microingrediente incluido en la formulación del alimento en cantidades relativamente pequeñas con la misión de mejorar la fisiología, el valor nutricional intrínseco y evitar la presencia de patógenos.

Hoy en día se acepta que el origen de pronutriente debe restringirse a vegetal y microbiológico. Esto nos lleva a considerar sólo como pronutrientes a moléculas orgánicas complejas o sus mezclas, capaces de regular o estimular la fisiología sin efecto farmacológico ni nutricional constituyente. Las vitaminas y los minerales quelados podrían considerarse conceptualmente en este grupo, por su inclusión como aditivos con un grupo específico dentro de la legislación europea permite considerarlos como elementos próximos con características propias.

## ES 2 347 405 B2

Por otro lado, la utilización de orujo y orujillo de aceituna en alimentación ganadera se realiza desde tiempo inmemorial y no está sujeto a normativa especial. En concreto, la utilización de orujillo deshuesado está incluso autorizada para la alimentación animal incluso en la variedad más restrictiva de ganadería ecológica.

5 Para una revisión sobre la utilización de productos naturales en veterinaria véase [http://www.racve.es/actividades\\_zootecnia/borrel\\_pronutrientes\\_veterinaria.html](http://www.racve.es/actividades_zootecnia/borrel_pronutrientes_veterinaria.html).

10 El orujillo deshuesado aporta material celulósico, azúcares y, como se ha podido comprobar, componentes naturales de carácter pronutriente. Sin embargo, el aislamiento de componentes es costoso y, por otra parte, los componentes aislados pudiesen entrar en categorías alimentarias para las que las que los organismos de regulación alimentaria exigen autorizaciones especiales.

15 El principal problema que presenta la utilización de los orujos y orujillos en alimentación animal es el poco control que sobre el producto industrial se tiene ya que su almacenamiento y trasiego produce alteraciones e incluso extensas fermentaciones que alteran extraordinariamente el mismo, el enranciamiento de los restos grasos presentes en el mismo, la gran cantidad de sustancias amargas que disminuyen la palatabilidad y la presencia de hueso en cantidades variables y con un grado de molienda no muy adecuado para el alimento de los animales.

### 20 **Objeto de la invención**

La presente invención consiste en el establecimiento de un procedimiento de bajo coste que permite depurar orujillos u orujos, para que no tiendan a la fermentación espontánea y al enranciamiento, y mejorar su palatabilidad al mismo tiempo que conservan su carácter como nutriente y pronutriente.

25 Así mismo, la aplicación exhaustiva del procedimiento descrito permite obtener una materia prima para obtener por extracción su alto contenido triterpénico sustancialmente mejor que el orujillo original.

### 30 **Descripción de la invención**

35 El proceso reivindicado consiste en la combinación de procedimientos de depuración mediante lavados de alta eficacia con agua y por tratamientos con ozono en fase sólida y/o en fase dispersa en agua. A partir de un orujillo exhaustivamente depurado se ha puesto a punto un procedimiento económico para el aislamiento de sus componentes triterpénicos.

El procedimiento propuesto comprende al menos una las fases 1 a 4, que permitirán una mayor o menor concentración de triterpenos en el producto final obtenido tras la fase 5:

#### 40 Fase 1.- Estabilización y Estabilización de la Materia Prima

Esta fase, a su vez, comprende los siguientes pasos:

- 45
- Molido de la materia prima
  - Exposición a una contracorriente de aire enriquecido en ozono, preferentemente oxígeno enriquecido en ozono

#### 50 Fase 2.- Eliminación de componentes polares

Esta fase comprende los siguientes pasos:

- 55
- Extracción de alta eficacia con agua en un reactor a sobrepresión
  - Filtración

#### 60 Fase 3.- Tratamiento con Ozono

Esta fase, a su vez, comprende los siguientes pasos:

- 65
- Tratamiento con agua a sobrepresión y ozonización (corriente de ozono) simultáneamente,
  - Filtrado

## ES 2 347 405 B2

### Fase 4.- Centrifugación y Secado

- Centrifugación de la masa resultante
- Secado, preferentemente mediante atomización u otro procedimiento análogo

### Fase 5.- Concentración

- Extracción de alta eficacia con acetato de etilo u otro solvente de polaridad similar
- Evaporación de solvente
- Enfriamiento, cristalización y filtración y/o centrifugación.

En función de la materia prima utilizada y de la aplicación del producto final, el proceso puede interrumpirse en alguna de las fases, obteniendo productos intermedios que también son de interés.

Este procedimiento puede aplicarse sobre diferentes productos procedentes de la molturación de la aceituna, preferentemente a orujillos, aunque también muestra gran eficacia sobre orujos que pueden obtenerse por centrifugación de alpeorujos o residuos del proceso de tres fases, si bien en estos casos su mayor contenido en productos apolares, puesto que no han sido extraídos con hexano, dan lugar a orujos también altamente terpenados pero con un alto contenido graso y de ceras, entre otros productos apolares. Esto hace que las depuraciones acuosas posteriores y las depuraciones con ozono sean mucho menos eficaces, persistiendo problemas de enranciamiento, entre otros.

Con este procedimiento se obtienen, en particular, orujillos y orujos modificados con una concentración en triterpenos muy superior a la concentración de triperpenos presentes en el producto original.

Con la aplicación del procedimiento sin repetir los lavados de componentes polares se obtienen concentraciones en los productos finales de entre el 2% y el 5% en triterpenos con un coste de producción muy reducido, si bien, repitiendo el procedimiento y en particular la fase de eliminación de componentes polares, (y por tanto encareciendo el procedimiento) se puede aumentar esta concentración.

Estos productos modificados que pueden ser utilizados directamente como pronutriente en producción animal, eliminando muchos de los problemas que presenta el uso de estas materias primas para alimentación animal. Asimismo, los productos resultantes pueden utilizarse directamente como aditivo en la fabricación de piensos.

En particular, se han producido diferentes piensos con concentraciones de entre 1g y 20 g de orujos u orujillos modificados por Kg de pienso.

### **Modos de realización de la invención**

El procedimiento puede contar con al menos una de las fases descritas. Se describen aquí ejemplos de condiciones particulares para cada fase aplicadas sobre orujillos, si bien el uso de esta materia prima debe considerarse como un ejemplo y no con carácter limitativo.

Ejemplo de realización de la Fase 1

#### *Estabilización en fase sólida*

100 kg de orujillo deshuesado y finamente molido somete a un tratamiento en contracorriente de oxígeno enriquecido en ozono. Este tratamiento puede realizarse con una corriente de aire filtrado y seco que se hace pasar por el arco eléctrico productor de ozono en la forma en que se realiza habitualmente. El control de riqueza de ozono se controla antes y después de su paso a través del orujillo con la instrumentación usual, manteniéndose hasta que se aprecie una disminución del consumo de ozono.

Este tratamiento consigue estabilizar y esterilizar en gran medida el orujillo mientras que su contenido triterpénico se mantiene inalterable (alrededor del 2%) y mejora su olor y palatabilidad. El producto obtenido con la aplicación de esta primera fase ya podría almacenarse con mayor garantía e incluso utilizarse directamente como pronutriente.

## ES 2 347 405 B2

### Ejemplo de Realización de la Fase 2

#### *Eliminación de componentes polares*

5 100 kg de orujillo deshuesado y finamente molido, preferentemente sometido al proceso descrito en la Fase 1, se somete a un tratamiento con 100 kg de agua en un reactor a sobrepresión. Posteriormente se filtra a presión.

10 Si la masa resultante se somete a centrifugación y secado mediante atomización (Fase 4), se obtienen unos 50 kg de un nuevo orujillo terpenado de muy buenas condiciones de palatabilidad y estabilidad y con un contenido en triterpenos de aproximadamente un 3%.

15 Dependiendo de las aplicaciones y del grado de depuración, la masa lavada y filtrada a presión puede ser lavada sucesivas veces, aunque la repetición de los procesos encarece el producto final por el proceso extractivo y por el costo de la depuración de las aguas de lavado.

### Ejemplo de Realización de la Fase 3

#### *Tratamiento mediante ozonolisis*

20 La masa de orujillo lavada de polares procedente de la fase 2 se trata con otros 100 kg de agua, al tiempo que se realiza un tratamiento con corriente enriquecida en ozono (ozonolisis).

25 Se realizará un control de la cantidad de ozono consumida al objeto de decidir el final del proceso, muy variable en función del tipo de orujillo utilizado. Finalizada la ozonolisis, se procederá a la eliminación de la mayor parte de la disolución acuosa por filtración a presión.

30 Si la masa resultante se somete a centrifugación y secado mediante atomización (Fase 4), se obtienen unos 45 kg de un orujillo estabilizado y con un contenido en triterpenos de alrededor del 4%, aunque este valor será dependiente del tipo de orujillo utilizado.

35 Estos ejemplos pueden realizarse sobre orujo seco y deshuesado, obteniéndose los correspondientes orujos con un contenido terpénico de entre un 3% y un 5% en función del procedimiento empleado, pero menos depurados y menos estables que los correspondientes orujillos.

### Ejemplo de Realización de la Fase 5

#### *Obtención de un concentrado*

40 100 kg de orujillos estabilizados y de alto contenido en terpenos obtenidos preferentemente tras la aplicación de las 4 primeras fases del procedimiento, se someten a una extracción de alta eficacia con 150 kg de acetato de etilo a 95°C durante 5 minutos. El extracto así obtenido se evaporar hasta unas condiciones críticas de cristalización, enfriando el concentrado así obtenido.

45 Se consigue así un sólido triterpénico que filtrado a presión, lavado con agua y secado conduce a unos 4,5 kg de concentrado triterpénico extraordinariamente rico en ácido maslínico, principalmente, y ácido oleanólico.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de preparación de productos con alto contenido en triterpenos a partir de productos resultantes de la molturación de la aceituna que comprende, al menos una fase de extracción de alta eficacia con agua en un reactor a sobrepresión.
- 10 2. Método según reivindicación anterior que además comprende las siguientes fases previas a la fase de extracción:
- Molido de la materia prima
  - Tratamiento del producto molido mediante una corriente de aire enriquecido en ozono, preferentemente oxígeno enriquecido en ozono.
- 15 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende la siguiente fase:
- Tratamiento con agua a sobrepresión y ozonólisis (corriente de ozono) simultáneamente.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende las siguientes fases:
- Extracción de alta eficacia con acetato de etilo
  - Evaporación
  - Enfriamiento y cristalización.
- 25
- 30 5. Método para la prelación de productos con alto contenido en triterpenos que comprende las siguientes fases:
- Molido de la materia prima
  - Exposición a una contracorriente de aire enriquecido en ozono, o preferentemente oxígeno enriquecido en ozono
  - Eliminación de elementos polares mediante extracción de alta eficacia con agua en un reactor a sobrepresión
  - Filtración
  - Tratamiento con agua a sobrepresión y ozonización (corriente de ozono) simultáneamente,
  - Filtrado
  - Centrifugación de la masa resultante
  - Secado mediante atomización o procedimiento análogo
  - Extracción de alta eficacia con acetato de etilo
  - Evaporación de solvente
  - Enfriamiento, cristalización y filtración y/o centrifugación.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55 6. Orujillo modificado obtenido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que posee con un contenido triterpénico superior al 2%.
- 60 7. Orujillo modificado obtenido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que posee con un contenido triterpénico de entre el 2% y el 5%.
8. Orujo modificado obtenido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que posee con un contenido triterpénico superior al 2%.
- 65 9. Orujo modificado obtenido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que posee un contenido triterpénico entre el 2% y el 5%.

## ES 2 347 405 B2

10. Utilización del producto obtenido según cualquiera de las reivindicaciones como pronutriente técnicamente mejorado en alimentación animal.

5 11. Utilización del orujillo estabilizado y rico en triterpenos obtenido mediante el método según las reivindicaciones 2, 3, 4 y 5 como insumo técnicamente mejorado en alimentación animal.

10

15

20

25

30

35

40

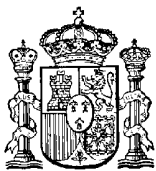
45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 347 405

② Nº de solicitud: 200900346

③ Fecha de presentación de la solicitud: **27.01.2009**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2007096446 A1 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) 30.08.2007, todo el documento; en particular, reivindicaciones 4,5.	1-11
A	WO 0145514 A1 (USANA INC.) 28.06.2001, todo el documento.	1-11
A	WO 2007093659 A1 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) 23.08.2007, todo el documento.	1-11
A	ES 2185957 T3 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) 01.05.2003, todo el documento.	1-11
A	EP 0718397 A2 (TRATAMIENTO INTEGRAL DE ALPECHINES BAENA S.L.) 26.06.1996, todo el documento.	1-11
A	EP 0811678 A1 (SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ) 10.12.1997, todo el documento.	1-11

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

14.10.2010

Examinador

A. Maquedano Herrero

Página

1/4



CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C 62/32** (2006.01)

**B01D 11/02** (2006.01)

**A23K 1/14** (2006.01)

**C11B 1/10** (2006.01)

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

C07C, B01D, A23K, C11B

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

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, CA

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.10.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-11	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión:**

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

**1. Documentos considerados:**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2007/096446 A1	30-08-2007
D02	WO 01/45514 A1	28-06-2001
D03	WO 2007/093659 A1	23-08-2007
D04	ES 2185957 T3	01-05-2003
D05	EP 0718397 A2	26-06-1996
D06	EP 0811678 A1	10-12-1997

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

La solicitud reivindica un procedimiento para obtener productos enriquecidos en triterpenos (principalmente ácido oleanólico y ácido maslínico) a partir de los desechos resultantes de la molturación de la aceituna en la extracción de aceite de oliva. El procedimiento comprende una extracción con fase acuosa en reactor sometido a sobrepresión. Como etapas opcionales del procedimiento, se reivindica el tratamiento con ozono, extracciones con acetato de etilo, filtraciones, cristalizaciones, etc. Así mismo, la solicitud reivindica los productos obtenidos: orujos y orujillos modificados mediante dicho procedimiento. También se reivindica el uso de estos productos enriquecidos en triterpenos para añadirlos como pronutrientes a piensos animales.

D01 representa el estado de la técnica anterior más cercano a la solicitud. D01 describe un extracto obtenido a partir de productos de la molturación de la aceituna, rico en ácido maslínico y ácido oleanólico, obtenido mediante el empleo de procedimientos exclusivamente físicos. Este extracto se utiliza como pronutriente en la alimentación animal o como pienso.

El procedimiento utilizado para obtener el extracto enriquecido en triterpenos no es el mismo en la solicitud, que en D01 ya que, entre otras cosas, en D01 no se describe el empleo de reactores de presión.

D02-D06 reflejan el estado de la técnica anterior.

A la vista de D01-D06, se considera que las reivindicaciones 1-11 cumplen los requisitos de novedad y de actividad inventiva.