

Q.P.

**REPUBLICA DE COLOMBIA
DIVISION DE PROPIEDAD INDUSTRIAL**

**P. C. T.
PATENTE**

06-59792

EXPEDIENTE No _____

**CONTIENE LOS DOCUMENTOS RELATIVOS A LA
SOLICITUD DE REGISTRO PATENTE DE INVENCION**

**"RECUPERACION DE FITONUTRIENTES DESDE
ACEITES"**

HECHA POR: CAROTECH INC.

**DOMICILIO: NEW JERSEY
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA**

**APODERADO DIEGO MUÑOZ MARROQUIN
T.P. 134.000 C.S.J.**

BOGOTÁ D.C.,

DE 2006

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-058792- -00000-0000
Fec: 2005-05-20 15:03:05 Dep. 2020 NUECREACIONES
TÍT. 11. PATENTE
EVE. 379 FASE NACIONAL
Act 411 PRESENTACION Folio: 52

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
P.C.T.
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1. SOLICITUD DE DE:
☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ CAPITULO I ☒ CAPITULO II

2. SOLICITANTE	Nombre: CAROTECH INC. Dirección: 21, Balmoral Village, Talmadge Court, Edison, New Jersey 08817, Estados Unidos de América Teléfono: E-mail: Domicilio: Estados Unidos de América	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT. ☐ C.E. ☐ OTRO ☒ Número _____
3. REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DIEGO MUÑOZ MARROQUIN Dirección: Calle 84 No 3 - 41 Teléfono: 2481211 Fax: 4818304 E-mail: Info@lurimark.com Domicilio: Bogotá D.C.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT. ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ Número <u>7.688.292</u> T.P. <u>134.000 C.S.J.</u>
4. INVENTOR (ES)	Nombre : David Ho Sue San Dirección: c/o Hovld Bhd, 121, Jalan Kuala Kangsar, 30010 Ipoh Perak, Malaysia	
5. PCT	Solicitud Internacional No: <u>PCT/US2004/038774</u> Fecha: <u>18/11/2004</u> Publicación Internacional No: <u>WO 2005/051294 A2</u> Fecha: <u>09-06-2005</u>	

6. Título: "RECUPERACION DE FITONUTRIENTES DESDE ACEITES"

7. Clasificación Internacional _____

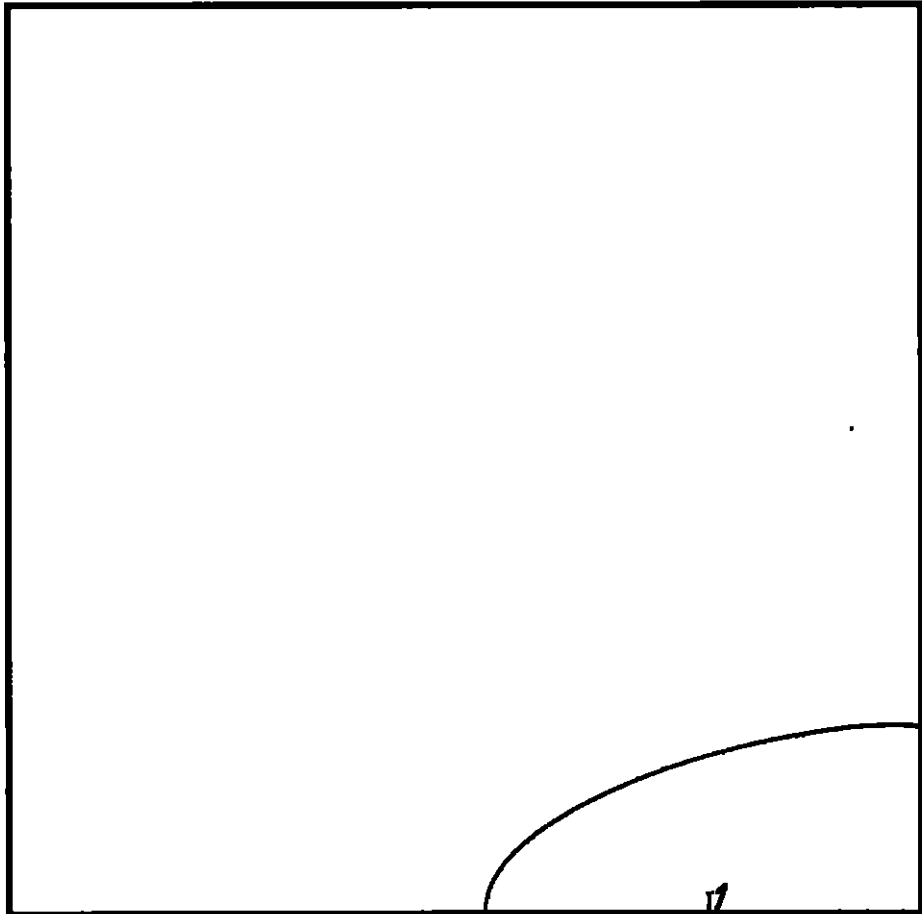
8. Prioridad	País de Origen	Fecha	Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>MALASIA</u>	<u>19/11/2003</u>	<u>PI20034440</u>
	_____	_____	_____
	_____	_____	_____
	_____	_____	_____

9. Comprobante de pag No 06 Fecha 10-06-06

10. ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Copia de la solicitud Internacional. (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional en castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Copia del examen preliminar Internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☒ Traducción del examen preliminar Internacional efectuado por la IPEA
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o mas reivindicaciones
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredita la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

11. FIGURA CARACTERÍSTICA



12. Solicito la concesión de la patente

N mbre DIEGO MUNOZ MARROQUIN

Firma _____

C.C. N . 7.688.292 de Neiva
T.P. No. 134.000 del C. S. De la J.

RECOVERY OF PHYTONUTRIENTS FROM OILS

Technical Field of the Invention

The present invention generally relates to the recovery of phytonutrients from oils and more particularly to an integrated process for the extraction and purification of
5 tocotrienols or tocopherols, carotenoids and sterols from vegetable and other edible oils.

Background of the Invention

Vitamin E is one of the most popular and most often used vitamin in the US. The term vitamin E is now considered to be the generic name describing both the
10 tocopherols and tocotrienols. Structurally, tocopherols and tocotrienols share some resemblance. However, tocopherols and tocotrienols are distinguished by their side chains. While tocopherol has a saturated tail, tocotrienol possesses an unsaturated isoprenoid side chain. Tocopherols and tocotrienols are further separated into individual compounds assigned by the Greek letter prefixes – alpha, beta, gamma
15 and delta (α , β , δ , γ). Tocotrienols and Tocopherols are found in the normal diet such as cereal grains such as wheat barley and rye. They are also found in high level in vegetable oils such as safflower, soybean, peanut, cottonseed, linseed, sunflower, rapeseed, palm and other vegetable sources. Crude palm oil and rice bran oil contain high levels of both tocotrienols and tocopherols.

20 Tocotrienols are known for their hypocholesterolemic effects and have been shown to decrease the blood level of the low-density lipoprotein cholesterol and the total serum cholesterol, while increasing the ratio of the high-density lipoprotein cholesterol to the low-density lipoprotein fraction (Qureshi *et al.*, *American Journal of Clinical Nutrition*, 1991 : 53 : 1042S – 1046S; Bierenbaum ML, *et al.*, *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 1997; 6(1) : 72 – 75). Tocotrienols have been
25 known to be beneficial for maintaining a healthy cardiovascular system.

Carotenoids are oil soluble yellow to orange red pigments found in many plants and animals. There are generally two classes of carotenoids, carotenes and xanthophylls. Carotenes are hydrocarbon carotenoids while xanthophylls are oxygenated carotenoids. Carotenoids are a group of highly unsaturated compounds and are easily decomposed by heat, light and oxygen. The more widely known carotenes are alpha, beta and gamma carotenes and lycopene. Beta-carotene and alpha-carotene are precursors of vitamin A and have been shown to inhibit tumor growth (Giovannucci E, *et al.*, *Am . J. Clin. Nutr.*, Vol. 7294; 990-997, 2000; Murakoshi, M, *et al. Cancer Research*, 52;: 6583-6587, 1992.). Carotenoids are present in most fruits, vegetables and numerous vegetable oils. Of the vegetable oils that are widely consumed, palm oil contains the highest known concentration of naturally derived carotenoids.

Phytosterols (including plant sterols and stanols) are natural components of edible vegetable oils such as palm oil, soy bean oil, sunflower seed oil and, as such are natural constituents of the human diet. These plant lipid-like compounds are present at low levels in grains, fruits and vegetables. There are approximately 250 different sterols and related compounds in plant and marine materials with the most common ones beta-sitosterol, stigmasterol, and campesterol.

A large body of scientific research dating back to the 1950s has documented the ability of phytosterols to block the absorption of cholesterol and reduce blood cholesterol levels. Because cholesterol and phytosterol molecules are similar, the human body can't tell the difference. Phytosterols compete with cholesterol for absorption in the small intestine. However, phytosterols themselves are not absorbed by the human body.

Historically, extraction and purification of tocotrienols/tocopherols (hereinafter

3□

referred to as tocots), carotenoids and sterols has been incomplete, low yield (not economically feasible) and involved intensive capital investment. For example, carotenoids have been extracted from crude palm oil but the tocots and sterols are typically lost during the extraction process. Like wise, carotenoids are lost during the extraction of tocots or sterols from oils. Known processes used are solvent extraction, solvent fractionation, ion exchange resin treatment and chromatography method. Most of these commercial production methods are not successful or economically attractive with low yield and substantial degradation of compounds with alteration of the natural ratio of the various isomers of tocotrienols and carotenoids after separation and purification. In addition, the chromatographic method employs the use of organic solvents, which are known to be carcinogenic.

This present invention provides a novel and efficient method for the extraction and purification of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols from oils that is simple, cost efficient with high yield as well as retaining the natural composition and ratio of the natural tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols as found in the starting oils. The tocots and carotenoids concentrate are produced without the use of harmful organic solvents such as hexane, heptane or etc.

10 **Summary of the Invention**

Accordingly, it is the object of the present invention to provide an integrated process for the extraction and purification of tocots, carotenoids and sterols present in vegetable oils.

This and other objectives of the present invention is accomplished by,

15 An integrated process for extracting and purifying tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols and production of fatty acid esters from oils, comprising the steps of:

- 20 a. Trans-esterification of oil containing tocotrienols/tocopherols, carotenes, sterols, fatty acids, mono-, di- and triglycerides, for a period of time at specific temperature in the presence of a monohydric alcohol, and base or acid to form an ester-rich layer and a glycerol-rich layer;
- b. Separating the ester-rich layer from the glycerol-rich layer as obtained in (a) by gravitational settling, decantation or separation by centrifugal forces;
- 25 c. Washing and drying the ester-rich layer obtained in (b) under conditions sufficient to remove all impurities and base or acid without destroying the tocotrienols, tocopherols and carotenoids in the ester-rich layer;
- d. Step-wise molecular distillation or any other distillation of the resultant dried ester-rich layer as obtained in (c) to yield a concentrated mixture of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols at specific temperature and pressure;
- 5 e. Further trans-esterification of the mixture obtained in (d) containing concentrated tocotrienols/tocopherols, carotenes, sterols, fatty acids, mono-, di- and triglycerides, for a period of time at specific temperature in the presence of a monohydric alcohol, and base or acid to convert glycerides in the oil to form an ester-super-rich layer and a glycerol-rich layer; and
- 10 f. Repeating the above trans-esterification reactions and step-wise molecular distillations to achieve the desired concentration of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols.

Stage One : First Trans-Esterification

Stage One involves the trans-esterification of the oil with a lower alkyl alcohol in

15 the presence of a base under conditions sufficient to convert glycerides in the oil to fatty acid alkyl esters and glycerol and to form an ester-rich layer and a glycerol-rich layer.

The glycerol-rich layer is then separated from the ester-rich layer via the gravitational settling or the use of a separator or centrifuge. The remaining ester-rich layer is then subjected to conventional direct hot water washing or counter current hot-water washing process and subsequently drying of the washed ester-rich layer via vacuum drying process prior to molecular distillation. At the end of the multi-stage molecular distillation, there are two stream of products – distilled fatty acid alkyl ester (FAAE) and concentrated blend of carotenoids, tocopherols and sterols (Concentrate-1). This Concentrate-1 is then subjected to further processing (ie : Stage-Two : Second Trans -Esterification).

The FAAE can be sold as it is or further fractionated to various alkyl ester cut (various combination of carbon-chain length of alkyl esters) and sold as an oleochemical product.

Stage Two : Second Trans-Esterification

5 The Concentrate-1 from Stage One – First Esterification Reaction is further subjected to trans-esterification reaction which involves a lower alkyl alcohol in the presence of a base under conditions sufficient to convert as much of the remaining glycerides in the Concentrate-1 to fatty acid alkyl esters and glycerol to form an ester-super-rich layer and a glycerol-rich layer. The resulting mixture can be either
10 i) washed with hot water to take out impurities such as glycerol or ii) subjected to a separator or centrifuge to take out the glycerol and followed by a direct hot water washing or counter-current hot water washing process.

15 The remaining ester-super-rich layer is then subjected to conventional direct hot water washing or counter current hot-water washing process and subsequently drying of the washed ester-super-rich layer via vacuum drying process prior to molecular distillation.

20 At the end of the multi-stage molecular distillation, there are two stream of products – distilled fatty acid alkyl ester (FAAE) and concentrated blend of carotenoids, tocopherols and sterols (Concentrate-2). This Concentrate-2 is then subjected to further multi-stage molecular distillation to separate out the carotenoids concentrate from tocopherol/sterol mixture.

25 The carotenoids concentrate obtained from Concentrate-2 is further subjected to alcoholic washing by contacting it with a lower alkyl alcohol or combination of lower alkyl alcohols under conditions sufficient to remove any impurities in the carotenoids concentrate. The lower alkyl alcohol is decanted via settling process or centrifugation forces. This alcoholic washing process can be repeated several times to achieve the desired concentration of carotenoids. After the alcoholic washing, any remaining methanol or combination of lower alkyl alcohol is evaporated out via vacuum evaporation or distillation with a wiped film evaporator or short path distillation.

5 On the other hand, the tocopherols/sterol mixture obtained from Concentrate-2 is further subjected to crystallization in the presence of a lower alkyl alcohol or combination of low alkyl alcohols at low temperature. The reduction of temperature during the crystallization process can be carried out on a step-wise basis to ensure optimum crystallization of sterols and can also be repeated several times to achieve the desired concentration of tocopherols in the alkyl alcohol (tocopherol-rich alkyl alcohol) and

10 crystallized sterols. A slow and gentle stirring can be applied during crystallization to induce the sterols to precipitate out.

15 The crystallized sterols is separated out from the tocol-rich lower alkyl alcohol via a filter press or other means of solid-liquid separation such as separator / centrifugation, vacuum filtration, etc. The alkyl alcohol in the tocol-rich alkyl alcohol is removed via vacuum evaporation or distillation with a wiped film evaporator or short path distillation. The resulting tocols concentrate may also contain other compounds such as squalene, sterols, carotenoids and CoQ10.

20 The crystallized and filtered sterols is then dried using the conventional air drying method or oven method or fluid bed-dryer method. The dried sterols are then contacted with solvents selected from the group consisting of but not limited to, hexane, heptane, isooctane, acetone or ethyl acetate. The selected solvent will dissolve the remaining glycerides (mono-, di- and triglyceride) with sterols remaining as solid in the solvent. The crystallized sterols is separated out from the solvent via a filter press or other means of solid-liquid separation such as separator / centrifugation, vacuum filtration, etc. The solvent in the sterols is evaporated out
25 via vacuum evaporation or distillation with a wiped film evaporator or short path distillation.

This invention has many advantages. In general, it provides an economical and improved process for extraction and purification of tocols, carotenoids and sterols from oil such as crude palm oil or crude palm olein or red palm oil / olein and other types of oils. Further separation of individual components at high concentration can be economically achieved.

Detailed Description of the Invention

This invention provides an integrated process for the extraction and purification of

5 tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols from vegetable or edible oils containing tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols. Suitable oils include but not limited to, crude palm oil, crude palm olein, red palm oil/olein, palm stearin, neutralized red palm oil, neutralized red palm olein, sunflower oil, coconut oil, wheat germ, carrot oil, soybean, rapeseed, olive and derivative of such oils.

10 **Stage One : First Trans-Esterification**

Stage One involves the trans-esterification of the oil with an esterification solution comprising of a lower alkyl alcohol in the presence of a base or acid under conditions sufficient to convert glycerides in the oil to fatty acid alkyl esters and glycerol and to form an ester-rich layer and a glycerol-rich layer. The alkyl esters
15 produced in this trans-esterification process are preferably the methyl, ethyl, and isopropyl or butyl esters of the fatty acids. In this invention, lower alkyl alcohols are alcohols with saturated carbon chains between one and four carbons. Such examples of lower alkyl alcohol are but not limited to, methanol or ethanol or isopropanol or butanol. In this invention, the base comprises of but not limited to, sodium
20 methoxide or sodium hydroxide with methanol or potassium hydroxide with methanol while the acid catalysts comprise of but not limited to hydrochloric acid or phosphoric acid or citric Acid.

Esterification solution such as sodium methoxide or sodium hydroxide with methanol or potassium hydroxide with methanol is the preferred catalysts for
25 conversion of glycerides in the oil into alkyl esters at temperature of 5°C to 90°C for a period of 0.5 hour to 16 hours with agitation of between 10 – 500 rpm. The ratio of oil to the esterification solution is in the range between 0.5-10 part of oil to 1 part esterification solution. The ratio of base to lower alkyl alcohol in the esterification solution is in the range between 0.005 to 5 part of base to 1 part of
30 lower alkyl alcohol.

The glycerol-rich layer is then separated from the ester-rich layer via the

gravitational settling or the use of a separator / centrifuge. The glycerol-rich layer with 10 – 60% glycerol level (also known as crude glycerine) is then refined to higher purity glycerine with typical glycerol concentration of between 80 – 99%.

5 The remaining ester-rich layer which contains the tocots, carotenoids and sterols is then subjected to conventional hot water washing or counter current hot-water washing process and subsequently drying of the washed ester-rich layer via vacuum drying process prior to molecular distillation. In one preferred embodiment, the remaining ester- rich layer undergoes counter-current or conventional means of
10 direct washing out of the remaining glycerol content and all impurities soluble in the aqueous phase. The hot water used is at the range of 5°C to 90°C. The washing process is under conditions sufficient to remove all impurities and base or acid remnants from the ester-rich layer and preserving the quality and integrity of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols in the ester-rich layer itself. In the
15 preferred embodiment, hot water ranging from one to ten volumes per volume of ester-rich layer is used to substantially remove any base or acid remaining in the ester-rich layer. This hot water wash process is repeated as many times as required to achieve a pH of between 6 – 8 in the ester-rich layer. A lower water layer containing base or acid from the ester-rich layer is thereby formed.

20 This lower water layer can be separated out from the ester-rich layer via settling process and decanted out or via a separator / centrifuge. The washed ester-rich layer is then subjected to a drying process to remove as much water/moisture as possible which involves a vacuum drying process at temperature ranging from 50 – 200°C and vacuum of 5 – 100 mbar for 30 minutes to 10 hours. Moisture content in the
25 dried ester-rich layer ranges from 0.001% to 0.20%.

The dried ester-rich layer is then subjected to a multi-stage molecular distillation. The multi-stage molecular distillation process involves vacuum distillation operating at 0.00001 mbar to 1.0 mbar and at temperature ranging from 50°C to

300°C. At the end of the multi-stage molecular distillation, there are two streams of products – distilled fatty acid alkyl ester (FAAE) and concentrated blend of carotenoids, tocopherols and sterols (Concentrate-1). The concentration of each of these individual components in Concentrate-1 are typically 0.1% - 10% tocopherols, 0.1% - 10% carotenoids and 0.1% - 10% sterols. This Concentrate-1 is then subjected to further processing (ie : Stage-Two : Second Trans -Esterification).

The FAAE can be sold as it is or further fractionated to various alkyl ester cuts (various combinations of carbon-chain length of alkyl esters) and sold as an oleochemical product.

Stage Two : Second Trans-Esterification

The Concentrate-1 from Stage One : First Trans-Esterification reaction is subjected to trans-esterification reaction which involves a lower alkyl alcohol in the presence of a base under conditions (esterification solution) sufficient to convert as much of the remaining glycerides in the Concentrate-1 to fatty acid alkyl esters and glycerol to form an ester-super-rich layer and a glycerol-rich layer. Sodium methoxide or sodium hydroxide with methanol or potassium hydroxide with methanol is the preferred catalysts for conversion of glycerides in the Concentrate-1 into alkyl esters at temperature of 5°C to 90°C for a period of 0.5 hour to 16 hours with agitation between 10 – 500 rpm. The ratio of Concentrate-1 to the esterification solution is in the range between 0.5-10 part of oil to 1 part esterification solution. The ratio of base or acid to lower alkyl alcohol in the esterification solution is in the range between 0.005 to 5 part of base or acid to 1 part of lower alkyl alcohol.

The resulting mixture can be either i) washed with hot water to take out impurities such as glycerol or ii) subjected to a separator or centrifuge to take out the glycerol and followed by a direct hot water washing or counter-current hot water washing process of the ester-super-rich layer.

25 The remaining ester-super-rich layer which contains tocopherols, carotenoids and sterols is then subjected to conventional hot water washing or counter current hot-water washing process and subsequently drying of the washed ester-super-rich layer via vacuum drying process prior to molecular distillation.

5 In one preferred embodiment, the remaining ester-super-rich layer undergoes counter-current or conventional means of direct washing out of the remaining glycerol content and all impurities soluble in the aqueous phase. The hot water used is at the range of 5°C to 90°C. The washing process is under conditions sufficient to
10 remove all impurities and base or acid remnants from the ester-super-rich layer and preserving the quality and integrity of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols in the ester-super-rich layer itself. In the preferred embodiment, hot water ranging from one to ten volumes per volume of ester-super-rich layer is used to substantially remove any base or acid remaining in the ester-super-rich layer. This
15 hot water wash process is repeated as many times as required to achieve a pH of between 6 – 8 in the ester-super-rich layer. A lower water layer containing base or acid from the ester-super-rich layer is thereby formed.

20 This lower water layer can be separated out from the ester-super-rich layer via settling process and decanted out or via a separator / centrifuge. The washed ester-super-rich layer is then subjected to a drying process to remove as much water/moisture as possible which involves a vacuum drying process at temperature ranging from 50 – 200°C and vacuum of 5 – 100 mbar for 30 minutes to 10 hours. Moisture content in the dried ester-super-rich layer ranges from 0.001% to 0.20%.

25 The dried ester-super-rich layer is then subjected to a multi-stage molecular distillation. The multi-stage molecular distillation process involves vacuum

distillation operating at 0.00001 mbar to 1.0 mbar and at temperature ranging from 50°C to 300°C. At the end of the multi-stage molecular distillation, there are two stream of products – distilled fatty acid alkyl ester (FAAE) and concentrated blend of carotenoids, tocols and sterols (Concentrate-2). The concentration of each of these individual components in Concentrate-2 are typically 5% - 50% tocols, 5% - 30% carotenoids and 5% - 50% sterols.

This Concentrate-2 is again subjected to further multi-stage molecular distillation to separate out the carotenoids concentrate from tocol/sterol mixture. The multi-stage molecular distillation is carried out at temperature between 50°C to 300°C and vacuum of between 0.00001 to 1.0 mbar. The tocols/sterol mixture is distilled out as the distillate whereas the carotenoids concentrate remains as the residue. The typical concentration of total tocos and sterols in the tocols/sterols mixture is 5% – 30% and 5 – 50% respectively. The total carotenoids concentration in the residue is between 5% - 30%

The carotenoids concentrate obtained from multi-stage molecular distillation of Concentrate -2 is further subjected to alcoholic washing by contacting it with a lower alkyl alcohol under conditions sufficient to remove any impurities. Suitable lower alkyl alcohols for alcoholic washing include but not limited to, methanol or ethanol or propanol or butanol or isopropyl alcohol or combination of these alkyl alcohols. In one preferred embodiment, the lower alkyl alcohol comprises of methanol or a mixture of one or more types of lower alkyl alcohols is incorporated. The ratio of lower alkyl alcohol for the alcoholic washing is in the range of between one volume to twenty volumes per volume of carotenoids concentrate. In one embodiment, about one to five volumes of methanol per volume of carotenoid rich layer are incorporated. The selected alkyl alcohol and carotenoids concentrate are agitated for a period of time with half an hour to 30 hours at a temperature in the range of between 5°C to 90°C. The top layer of alkyl alcohol is then decanted out.

20 This alcoholic washing process can be repeated several times to achieve the desired concentration of carotenoids. After the alcoholic washing, any remaining the methanol or combination of lower alkyl alcohol is evaporated out via vacuum evaporation or distillation with a wiped film evaporator or short path distillation. The resulting carotenoids concentrate has a carotene concentration of between 20 – 50%.

25 The tocols/sterol mixture obtained from multi-stage molecular distillation of Concentrate-2 is further subjected to crystallization in the presence of a lower alkyl alcohol or combination of low alkyl alcohol at low temperature. The low alkyl alcohol can be selected from but not limited to, methanol or ethanol or propanol or butanol or isopropyl alcohol or combination of these alkyl alcohols. In one preferred embodiment, the lower alkyl alcohol comprises of methanol mixture of
30 one or more types of lower alkyl alcohols are utilized. The ratio of lower alkyl alcohol is in the range of between one volume to twenty volumes per volume of tocol/sterols mixture. In one embodiment, about one to five volumes of methanol per volume of tocols/sterol mixture are used. The selected alkyl alcohol and tocols/sterols mixture are agitated for a period of time and the crystallization temperature ranges from -60°C to 0°C for a period of 3 hours to 10 days.

5 The reduction of temperature during the crystallization can be carried out on a step-wise basis to ensure optimum crystallization of sterols and can be repeated several times to achieve the desired concentration of tocols in the alkyl alcohol (tocol-rich alkyl alcohol) and crystallized sterols.

10 The crystallized sterols is separated out from the tocol-rich lower alkyl alcohol via a filter press or other means of solid-liquid separation such as separator / centrifugation, vacuum filtration, etc. The alkyl alcohol in the tocol-rich alkyl alcohol is evaporated out via vacuum evaporation or distillation with a wiped film

evaporator or short path distillation. The resulting tocots concentrate has a tocotrienols/tocopherol of between 20 - 90%. The tocots concentrate may also
15 contain other compounds such as squalene, sterols, carotenoids and CoQ10 with typical concentration ranges between 0.5 - 20%, 0.5 - 20%, 0.05 - 10% and 0.001 - 2% respectively.

The filtered or crystallized sterols have a total sterols concentration of between 10 - 60%. It is then dried using the conventional air drying method or oven method or
20 fluid bed-dryer method. The dried sterols are then contacted with solvents selected from the group consisting of but not limited to, hexane or heptane or isooctane or acetone or ethyl acetate. The selected solvent will dissolve the remaining glycerides (mono-, di- and triglyceride) with sterols remaining as solid in the solvent. The crystallized sterols is separated out from the solvent via a filter press or other means
25 of solid-liquid separation such as separator / centrifugation, vacuum filtration, etc. This process of washing with solvent such as hexane can be repeatedly carried out to achieve the desired phytosterol concentration and color. In one preferred embodiment, the crystallized sterols is washed with hexane and filtered between 5-30 times and the ratio of the crystallized sterols to hexane in this washing process

ranges from 1 : 1 to 10 : 1. The resulting filtered sterols would have a concentration ranging from 30 - 90% of total sterols.

Once the desired concentration is achieved, the filtered sterol is dissolved in solvents selected from the group consisting of but not limited to, hexane or heptane
5 or isooctane or acetone or ethyl acetate hexane. The ratio of filtered sterols to solvent ranges from 1 : 1 to 10 : 1. The mixture is then slightly heated up to temperature between 10 - 80°C to dissolve the sterols in the solvent used. Once dissolved, the mixture is chilled down to temperature between -30°C to 10°C in a process called crystallization. The crystallization time is between 12 - 72 hours. At

10 the end of the crystallization process, the crystallized sterols are filtered out with a
filter press or other solid-liquid methods of separation. The resultant sterol is dried
with a spray-drying machine or other drying methods to a white powder with a
phytosterol content between 70 – 99%. In one preferred embodiment, the 200kg of
15 filtered sterols at 40% concentration of sterols is dissolved in 1400 L of hexane and
heated up to 50°C. This mixture is then chilled to -20°C for 36 hours. At the end of
the crystallization process, the crystallized sterols are filtered out again using a filter
press. The resultant sterol is spray-dried to a white powder with 90% phytosterol
content.

The final tocots concentrate with tocotrienols/tocopherols concentration of between
20 20 – 90% has small level of carotenoids (0.001% - 2%). For the topical application
especially topical creams, the carotenoids are undesirable component as it give rise
to a yellow colour in the topical cream. This carotenoids in the tocots concentrate
can be removed via a simple decolourization and/or deodourization process. The
tocots concentrate is contacted with a solvent selected from the group consisting of
25 but not limited to, hexane or heptane or isooctane or acetone or ethyl acetate or a
mixture of these solvents. The mixture thereafter is subjected to treatment with
absorbent such as but not limited to, bleaching earth or activated carbon, at a ratio
of one part to ten parts or absorbent to per part of the tocots concentrate mixture for
a period of time at specific temperature. In one preferred embodiment, the treatment
30 ranges from 1 hour to 24 hours at temperature of 10°C to 90°C. The mixture is
agitated at between 10 rpm to 1000 rpm. Upon completion of the said treatment, the
decolourized filtrate is separated from the absorbent, bleaching earth or activated
carbon with a simple filtration using filter press or vacuum filtration, centrifugation
or simple settling and decantation. The clear lighter coloured filtrate thereafter
undergoes an evaporation process via a vacuum evaporator, wiped-film evaporator,
5 or short path distillation at temperature range of 10C to 90C and vacuum of 1 mbar
to 0.0001mbar to remove all the solvents and leaving behind a concentrated

10 decolorized tocols concentrate suitable for use in the cosmetics industry. The colour reduction of the said process ranges from 20R to 80R (measured with a 5 ½ inch cell of a Lovibond Tintometer or APHA colour measuring equipment) in the starting tocols concentrate to between 1R to 20R in the final decolourized tocols concentrate.

15 While particular embodiments of the subject invention have been described, it will be obvious to those skilled in the art that various changes and modifications to the subject invention can be made without departing from the spirit and scope of the invention. It is intended to cover, in the appended claims, all such modifications that are within the scope of this invention.

Claims :

1. An integrated process for extracting and purifying tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols and production of fatty acid esters from oils, comprising the steps of:
 - 5 a. Trans-esterification of oil containing tocotrienols/tocopherols, carotenes, sterols, fatty acids, mono-, di- and triglycerides, for a period of time at specific temperature in the presence of a monohydric alcohol, and base or acid to form an ester-rich layer and a glycerol-rich layer;
 - 10 b. Separating the ester-rich layer from the glycerol-rich layer as obtained in (a) by gravitational settling, decantation or separation by centrifugal forces;
 - c. Washing and drying the ester-rich layer obtained in (b) under conditions sufficient to remove all impurities and base or acid
 - 15 d. Step-wise molecular distillation or any other distillation of the resultant dried ester-rich layer as obtained in (c) to yield a concentrated mixture of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols at specific temperature and pressure;
 - 20 e. Further trans-esterification of the mixture obtained in (d) containing concentrated tocotrienols/tocopherols, carotenes, sterols, and fatty acids, mono-, di- tri glycerides, for a period of time at specific temperature in the presence of a monohydric alcohol, and base or
 - 25 f. Repeating the above trans-esterification reactions and step-wise

molecular distillations to achieve the desired concentration of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols.

- 2 The process according to Claim 1, wherein the concentrated carotenoids are treated with a lower alkyl alcohol under conditions sufficient to form carotenoids miscelles without destroying the carotenoids, thereby forming a carotenoid-rich layer.
- 5 3. The carotenoid-rich layer according to Claim 2, wherein the said carotenoid-rich layer is subjected to an evaporation or distillation process to distill out the lower alkyl alcohol to form a concentrated carotenoid extract.
- 10 4. The process according to Claim 1, wherein the concentrated tocotrienols/tocopherols/sterols mixture is treated with a low monohydric alcohol for a period of time at specific temperature to crystallize out the sterols and mono-, di-, and tri-glycerides from the mixture.
- 15 5. The concentrated tocotrienols/tocopherols/sterols mixture according to Claim 4, wherein the said mixture is subjected to a solid-liquid filtration to yield a rich tocotrienols/tocopherols filtrate and sterols cake.
- 20 6. The tocotrienols/tocopherols filtrate according to Claim 5, wherein the said filtrate is subjected to an evaporation or distillation process to distill out the lower alkyl alcohol to form a concentrated tocotrienols/tocopherols extract.
7. The sterols cake according to Claim 5, wherein the sterols cake is treated with appropriate solvents for a period of time at specific temperature to concentrate the sterols.

- 25 8. The concentrated tocotrienols/tocopherols extract obtained from the crystallization process as claimed in Claim 4, wherein the said tocotrienols/tocopherols concentrate is treated with appropriate solvents and absorbents, bleaching earth or activated carbon for a period of time at specific temperature to reduce the colour, and to obtain a lighter coloured tocotrienols/tocopherols concentrate.
9. The process according to Claim 1, wherein the oil used in the transesterification is selected from but not limited to, crude palm oil, crude palm olein, red palm oil, red palm olein, vegetable oil or any other suitable edible oil.
- 5 10. The process according to Claim 1, wherein glycerides in the oil are converted to fatty acid alkyl esters and glycerol, and to form an ester-rich layer and a glycerol-rich layer, by contacting the oil with an esterification solution comprising lower alkyl alcohol and a base or acid.
- 10 11. The process according to Claim 1, wherein the ratio of oil to the esterification solution is in the range between 0.5 - 10 part of oil to 1 part esterification solution.
12. The process according to Claim 1, wherein the base used in the esterification solution is selected from a group comprising of but not limited to sodium methoxide, potassium methoxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, or any other suitable base.
- 15 13. The process according to Claim 1 or 12, wherein the ratio of base to lower alkyl alcohol in the esterification solution is in the range between 0.005 to 5 part of base to 1 part of lower alkyl alcohol.

- 20 14. The process according to Claim 1, wherein the acid used is selected from a group comprising of but not limited to, hydrochloric acid, phosphoric acid, citric acid or any other suitable acid.
15. The process according to Claim 1 or 14, wherein the ratio of acid to lower alkyl alcohol in the esterification solution is in the range between 0.005 to 5 part of acid to 1 part of lower alkyl alcohol.
- 25 16. The process according to Claim 1, wherein the lower alkyl alcohol used is selected from the group comprising of but not limited to methanol, ethanol, butanol, propanol or any other suitable lower alkyl alcohol.
17. The process according to Claim 1, wherein the trans-esterification is carried out at temperature ranging from 5°C to 90°C with time period ranging from 0.50 hour to 16 hours.
- 5 18. The process according to Claim 1, wherein the trans-esterification mixture is agitated at a speed of between 10 rpm to 500 rpm.
19. The process according to Claim 1, wherein the alkyl esters produced comprise methyl, ethyl, and isopropyl or butyl esters of the fatty acids, depending on the type of lower alkyl alcohol used.
- 10 20. The process according to Claim 1, wherein the ester-rich layer or ester-super-rich layer is separated from glycerol-rich layer by conventional gravitational settling or centrifugal forces.
21. The process according to Claim 1, wherein the ester-rich layer or ester-super-rich layer is washed with either hot or cold water via direct contact with the hot

15 water or through a counter-current hot water column at a temperature ranging between 30 to 90°C.

22. The process according to Claim 1, wherein the ester-rich layer or ester-super-rich layer is washed with hot water till a pH of 6 to 8 is reached.

20 23. The process according to Claim 1, wherein the washed ester-rich layer or ester-super-rich layer is subjected to vacuum evaporation or wiped film evaporator or short path distillation to achieve a moisture content of between 0.001% to 0.20%.

25 24. The process according to Claim 1, wherein the dried ester-rich layer or ester-super-rich layer is subjected to a multi-stage molecular distillation at temperature ranging from of 50°C to 300°C and at vacuum of 0.00001 to 1.0 mbar.

25. The process according to Claim 1, wherein the mixture obtained in 1(d) comprises a concentrated mixture of tocotrienols/tocopherols, carotenoids and sterols at concentration of between 0.1-10%, 0.1-10% and 0.1-10% respectively.

5 26. The process according to Claim 1, wherein the multi-stage molecular distillation of the dried ester-super-rich layer will produce tocotrienols/tocopherols/sterols extract as the distillate and carotenoids extract as the residue.

10 27. The process according to Claim 1 or 26, wherein the content of tocotrienols/tocopherols/sterols in the distillate is 5% to 30% total tocotrienols/tocopherols and 5% -50% total sterols and carotenoids content in the residue is between 5% - 30%.

28. The process according to Claim 2 or 3, wherein the lower alkyl alcohol used in alcoholic washing is selected from the group consisting of but not limited to, methanol or ethanol or propanol or butanol or isopropyl alcohol or any combination of these alkyl alcohols.
- 15 29. The process according to Claim 2 or 3, wherein the washing and agitation time ranges from half an hour to 30 hours and the temperature ranging from between 5°C to 90°C.
30. The process according to Claim 2 or 3, wherein the concentrated carotenoids extract has a concentration of between 20%-50% total carotenoids.
- 20 31. The process according to Claim 2 or 3, wherein the concentrated carotenoids extract consists of alpha-carotene and beta-carotene as the major carotenoids and other carotenoids such as gamma-carotene, lycopene, phytoene and phytofluene at lower concentration.
32. The process according to any one of Claims 4 to 6, wherein the lower alkyl alcohol used in the crystallization of tocotrienols/tocopherols/sterols mixture is selected from the group consisting of but not limited to methanol or ethanol or propanol or butanol or any combination of these alkyl alcohols.
- 5 33. The process according to any one of Claims 4 to 6, wherein the crystallization temperature ranges from - 60°C to 0°C for a period ranging from 3 hours to 10 days.

34. The process according to any one of Claims 4 to 6, wherein the evaporation temperature ranges from 10°C to 90°C.
- 10 35. The process according to any one of Claims 4 to 6, wherein the resulting tocots concentrate has a total concentration of tocotrienols and tocopherols ranging from between 20% to 90%
- 15 36. The process according to any one of Claims 4 to 6, wherein the resulting tocots concentrate comprise all eight forms of vitamin E, namely, alpha-tocopherol, beta-tocopherol, gamma-tocopherol, delta-tocopherol and alpha-tocotrienol, beta-tocotrienol, gamma-tocotrienol and delta-tocotrienol.
- 20 37. The process according to any one of Claims 4 to 6, wherein the resulting tocots concentrate may also contain other compounds such as squalene, sterols, carotenoids and CoQ10 with typical concentration ranging between 0.5%-20%, 0.5% - 20%, 0.05% - 10% and 0.001% - 2% respectively.
38. The process according to Claim 5 or 7, wherein the solvent used in the purification of sterols is selected from the group consisting of but not limited to hexane, heptane, iso-octane, acetone or ethyl acetate or any combination of these solvents, in the ratio ranging from between 1:1-10:1.
39. The process according to Claim 5 or 7, wherein the crystallization of sterols is carried out at a temperature ranging from -30°C to 10°C for 12 to 72 hours and the resulting filtered and dried sterols have a total phytosterols content ranging from 70% to 90%.

24□

- 5 40. The process according to Claim 5 or 7, wherein the temperature range of the purification of sterols is between 10°C to 80°C and the period ranging from 1 to 10 hours.
- 10 41. The process according to Claim 8, wherein the temperature range of the decolourization process is between 10°C to 90°C and the period ranging from 1 to 24 hours per batch.
42. The process according to Claim 8, wherein the mixture is agitated in the range from 10 rpm to 1000 rpm.
- 15 43. The process according to Claim 8, wherein the mixture after reaction is filtered with filter press or vacuum filtration or centrifugation or simple settling and the resulting filtrate is evaporated at temperature ranging from 10°C to 90°C and a vacuum of between 1 mbar to 0.0001 mbar.
44. The process according to Claim 8, wherein the final decolourized tocots concentrate has a colour range of between 1R to 20R when measured with a 5½ inch cell of the Lovibond Tintometer.
- 20 45. Tocotrienols, tocopherols, carotenoids and sterols produced from oils according to the process as claimed in any one of the preceding claims.

ABSTRACT**RECOVERY OF PHYTONUTRIENTS FROM OILS**

The present invention relates to an improved and integrated process for the extraction and purification of tocotrienols or tocopherols, carotenoids and sterols from vegetable and other edible oils. Fatty acids in the vegetable oils are subjected to alcoholic esterification to form ester-rich layer that includes fatty acid alkyl esters, carotenoids, tocotrienols or tocopherols, and sterols. The advantages of this process are that the tocotrienols or tocopherols, carotenoids and sterols are produced efficiently without any substantial decomposition or degradation of these phytonutrients.

RECUPERACIÓN DE FITONUTRIENTES DE LOS ACEITES

Campo Técnico del Invento

Este invento está relacionado con la recuperación de fitonutrientes de los aceites y más particularmente con un proceso integrado para la extracción y purificación de
5 tocotrienoles o tocoferoles, carotenoides y esteroides de los aceites vegetales y otros aceites comestibles.

Antecedentes del Invento

La vitamina E es una de las vitaminas más populares y más usadas en los Estados
10 Unidos. El término vitamina E es ahora considerado como el nombre genérico que describe tanto a los tocoferoles como a los tocotrienoles. Estructuralmente, los tocoferoles y los tocotrienoles comparten ciertos parecidos. Sin embargo, los tocoferoles y los tocotrienoles se distinguen por sus cadenas laterales. Mientras el tocoferol tiene una cola saturada, el tocotrienol tiene una cadena lateral isoprenoide
15 insaturada. Los tocoferoles y los tocotrienoles se separan además en compuestos individuales asignados por los prefijos de letras griegas – alpha, beta, gama y delta (α , β , δ , γ). Los tocoferoles y los tocotrienoles se encuentran en la dieta regular en cereales como el trigo, la cebada y el centeno. Son también encontrados en un alto nivel en aceites vegetales como cártamo, soya, maní, semilla de algodón, linaza, girasol, colza, palma y otras fuentes vegetales. El aceite de palma crudo y el aceite
20 de cáscara de arroz contienen grandes concentraciones tanto de tocotrienoles como de tocoferoles.

Los efectos hipocolesterolémicos de los tocotrienoles son conocidos y se ha
25 demostrado que reducen el nivel de colesterol lipoproteico de baja densidad en la sangre y el total del suero de colesterol, mientras que incrementan la proporción del colesterol lipoproteico de alta densidad a la fracción lipoproteica de baja densidad (Qureshi *et al.*, *American Journal of Clinical Nutrition*, 1991 : 53 : 1042S – 1046S; Bierenbaum ML, *et al.*, *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 1997; 6(1) : 72 – 75). Es sabido que los Tocotrienoles son de gran beneficio si se quiere mantener un sistema cardiovascular sano.

Los Carotenoides son pigmentos solubles en el aceite de colores que van del amarillo al rojo anaranjado y se encuentran en muchas plantas y animales. Generalmente hay dos clases de carotenoides, carotenos y xantofilas. Los carotenos son carotenoides de hidrocarbano mientras que las xantofilas son carotenoides oxigenados. Los carotenoides son un grupo de compuestos altamente no saturados y son fácilmente descompuestos por el calor, la luz y el oxígeno. Los carotenos más conocidos son alfa, beta y gama carotenos y el licopeno. Los beta-carotenos y los alfa-carotenos son los precursores de de la vitamina A y han demostrado ser capaces de inhibir el crecimiento de tumores (Giovannucci E, *et al.*, *Am . J. Clin. Nutr.*, Vol. 7294; 990-997, 2000; Murakoshi, M, *et al. Cancer Research*, 52;: 6583-6587, 1992.). Los Carotenoides están presentes en la mayoría de las frutas, vegetales y en numerosos aceites vegetales. De los aceites vegetales ampliamente consumidos, el aceite de palma contiene la más alta concentración conocida de carotenoides naturalmente derivados.

Fitoesteroles (incluyendo esteroles y estanoles de plantas) son componentes naturales de los aceites vegetales comestibles, tales como el aceite de palma, el aceite de soya, el aceite de semilla de girasol, al ser estos constituyentes naturales de la dieta humana. Estos compuestos de las plantas similares a los lípidos están presentes en bajo nivel en los granos, frutas y vegetales. Hay aproximadamente 250 esteroles y compuestos relacionados diferentes en materiales de plantas y marinos con los más comunes beta-sitosterol, estigmasterol, y campesterol.

Un amplio grupo de las investigaciones que se remontan hasta los años 1950 han documentado la habilidad de los fitoesteroles de bloquear la absorción de colesterol y de reducir los niveles de colesterol en la sangre. Debido a que las moléculas del colesterol y las del fitoesterol son similares, el cuerpo humano no los diferencia. Los fitoesteroles compiten con el colesterol por ser absorbidos en el intestino delgado. Sin embargo, los fitoesteroles mismos no son absorbidos por el cuerpo humano.

Históricamente, la extracción y purificación de los tocotrienoles/tocoferoles (de aquí en adelante llamados tocoles), carotenoides y esteroles han sido incompletas,

de bajo rendimiento (no viables económicamente) y han conllevado una alta inversión de capital. Por ejemplo, los carotenoides se han extraído del aceite crudo de palma pero los tocoles y los esteroides se pierden durante el proceso de extracción. Igualmente, los carotenoides se pierden durante la extracción de tocoles o esteroides de los aceites. Los procesos conocidos usados son extracción con
5 solventes, fraccionamiento con solventes, tratamiento de resina por intercambio de iones y método de cromatografía. La mayoría de estos métodos comerciales de producción no son exitosos o comercialmente atractivos con baja producción y degradación sustancial de los compuestos con alteración de la proporción natural de los varios isómeros de los tocotrienoles y los carotenoides después de la separación y la purificación. Adicionalmente, el método cromatográfico emplea el uso de
10 solventes orgánicos, los cuales se sabe que son cancerígenos.

Este invento provee un método novedoso y eficiente para la extracción y la purificación de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides de los aceites, que es simple, con buena relación costo-beneficio, con alta producción al tiempo que retiene la composición natural y la proporción de los tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides naturales encontrados en los aceites esenciales. Los tocoles
15 y carotenoides concentrados son producidos sin el uso de solventes orgánicos dañinos como el hexano, heptano, etc.

Resumen del Invento

Así las cosas, el objeto de este invento es proveer un proceso integrado para la extracción y purificación de tocoles, carotenoides y esteroides presentes en los
20 aceites vegetales.

Este y otros objetivos del presente invento se logra a través de un proceso para extraer y purificar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides y producir ésteres ácidos grasos de los aceites, comprendiendo los siguientes pasos:

- a. Transesterificación de aceite con contenido de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides, esteroides, ácidos grasos, mono-, di- y triglicéridos, por un periodo
25 de tiempo a una temperatura específica en presencia de alcohol monohídrico y base o ácido para formar una capa rica en ésteres y una capa rica en glicéridos;

- b. Separando la capa rica en ésteres de la capa rica en glicéridos obtenidas en (a) por asentamiento gravitacional, decantación o separación por fuerzas centrífugas;
- 5 c. Lavando y secando la capa rica en ésteres obtenida en (b) bajo condiciones suficientes para remover todas las impurezas y bases o ácidos sin destruir los tocotrienoles/tocoferoles y carotenoides en la capa rica en ésteres;
- 25 d. Destilación molecular por medio del método de regresión lineal múltiple Stepwise o cualquier otra destilación de la capa rica en ésteres seca resultante obtenida (c) para producir una mezcla concentrada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides a una temperatura y presión específicas;
- 30 e. Posterior transesterificación de la mezcla obtenida en (d) que contiene tocotrienoles/tocoferoles, carotenos, esteroides, ácidos grasos, mono-, di- y triglicéridos concentrados, por un periodo de tiempo a una temperatura específica en presencia de un alcohol monohídrico, con base o ácido para convertir glicéridos en el aceite y así formar una capa super rica en ésteres y una capa rica en glicerina; y
- 5 f. Repitiendo las reacciones de transesterificación y destilaciones moleculares Stepwise anteriores para lograr la concentración deseada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides.

Etapas : Primera Transesterificación

- La Etapa Uno involucra la transesterificación del aceite con un alcohol de bajo alquilo en presencia de una base bajo condiciones suficientes para convertir los glicéridos del aceite en ésteres de alquilo de ácidos grasos y en glicerina y así
- 10 formar una capa rica en ésteres y una capa rica en glicerina.

La capa rica en glicerina es entonces separada de la capa rica en ésteres a través de asentamiento gravitacional o el uso de separador o centrífuga. La capa rica en

ésteres restante se somete entonces a lavado convencional directo con agua caliente o a un proceso de lavado a contracorriente con agua caliente y un subsiguiente secado de la capa rica en ésteres anteriormente lavada, a través de un proceso de secado por aspiración previo a la destilación molecular. Al final de la destilación molecular de múltiples etapas, hay dos tipos de productos – ésteres de alquilo de ácidos grasos (FAAE por sus siglas en inglés) y una mezcla concentrada de carotenoides, tocoles y esteroides (Concentrado-1). Este Concentrado-1 se somete entonces a un posterior proceso (por ejemplo: Etapa-Dos: Segunda Trans - Esterificación).

El FAAE puede ser vendido como está o fraccionado adicionalmente varios cortes de ésteres de alquilo (varias combinaciones de ésteres de alquilo con cadenas largas de carbono) y vendido como un producto oleoquímico.

Etapa Dos : Segunda Transesterificación

El Concentrado-1 de la Etapa Uno – Primera Reacción de Esterificación es posteriormente sometido a una adicional reacción de transesterificación que involucra un alcohol de bajo alquilo en presencia de una base bajo condiciones suficientes para convertir la mayor parte de los glicéridos restantes en el Concentrado-1 en ésteres de alquilo de ácidos grasos y en glicerina para así formar una capa super rica en ésteres y una capa rica en glicerina. La mezcla resultante puede ser o i) lavada con agua caliente para sacar las impurezas tales como la glicerina y seguido por un lavado directo con agua caliente o por un proceso de lavado a contracorriente con agua caliente.

La capa super rica en ésteres restante se somete entonces a un lavado convencional con agua caliente o a un proceso de lavado a contracorriente con agua caliente y un subsiguiente secado de la capa super rica en ésteres lavada, a través de un proceso de secado al vacío previo a la destilación molecular.

Al final de la destilación molecular de múltiples etapas, hay dos tipos de productos – ésteres de alquilo de ácidos grasos destilados (FAAE) y una mezcla concentrada

15 de carotenoides, tocoles y esteroides (Concentrado-2). Este Concentrado-2 es entonces sujeto a una posterior destilación molecular de múltiples etapas para separar el concentrado de carotenoides de la mezcla de tocol/esterol.

20 El concentrado de carotenoides obtenido del Concentrado-2 es sometido a un lavado alcohólico al ponerlo en contacto con un alcohol de bajo alquilo o con una combinación de alcoholes de bajo alquilo bajo condiciones suficientes para remover cualquier impureza en el concentrado de carotenoides. El alcohol de bajo alquilo es decantado a través de un proceso de asentamiento o fuerzas centrífugas. Este proceso de lavado alcohólico puede ser repetido varias veces para lograr la concentración deseada de carotenoides. Después del lavado alcohólico, cualquier
25 metanol o combinación de alcoholes de bajo alquilo se evapora a través de evaporación al vacío o destilación con evaporador de película limpia o destilación simple.

30 Por otro lado, la mezcla de tocol/esterol obtenida del Concentrado-2 es adicionalmente sometida a cristalización en presencia de un alcohol de bajo alquilo o combinación de alcoholes de bajo alquilo a baja temperatura. La reducción de la temperatura durante el proceso de cristalización puede ser llevada a cabo por medio de la utilización del método Stepwise para asegurar la óptima cristalización de los esteroides y puede también ser repetida varias veces para alcanzar la concentración deseada de tocoles en el alcohol de alquilo (alcohol de alquilo rico en tocoles) y esteroides cristalizados. Revolviendo lenta y cuidadosamente durante la
5 cristalización induce a que los esteroides se precipiten afuera.

10 Los esteroides cristalizados son separados del alcohol de alquilo rico en tocoles a través un filtrado a presión o por otros medios de separación sólido-líquida tales como separador / centrifugación, filtración al vacío, etc. El alcohol de alquilo en el alcohol de alquilo rico en tocoles es removido a través de evaporación por destilación o destilación con evaporador de película limpia o destilación simple. El concentrado de tocoles resultante puede también contener otros compuestos tales como escualenos, esteroides, carotenoides y CoQ10.

15 Los esteroides cristalizados y filtrados son entonces secados usando un método de
 secado por aire tradicional, o un método de horno o un método de secado de fluidos
 de cama. Los esteroides secados se ponen entonces en contacto con solventes
 seleccionados de un grupo constituido por, pero no limitado a, hexano, heptano,
 isooctano, acetona o acetato etílico. El solvente seleccionado disolverá los
 20 glicéridos restantes (mono-, di- y triglicéridos) con los esteroides quedando como
 sólidos en el solvente. Los esteroides cristalizados son separados del solvente a
 través un filtrado a presión o por otros medios de separación sólido-líquida tales
 como separador / centrifugación, filtración al vacío, etc. El solvente en los esteroides
 es evaporado a través de evaporación por destilación o destilación con evaporador
 de película limpia o destilación simple.

25

Este invento tiene muchas ventajas. En general, provee un proceso económico y
 mejorado de extracción y purificación de tocoles, carotenoides y esteroides de aceites
 tales como el aceite crudo de palma o la oleína cruda de palma o aceite/oleína de
 palma roja y otros tipos de aceites. Posterior separación de componentes
 30 individuales en alta concentración puede ser económicamente lograda.

Descripción Detallada del Invento

Este invento provee un proceso integrado para la extracción y purificación de
 tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides presentes en los aceites vegetales
 y comestibles que contengan tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides.
 Aceites adecuados para el proceso incluyen, pero no se encuentran limitados a,
 5 aceite crudo de palma, oleína cruda de palma, aceite/oleína de palma roja, estearina
 de palma, aceite neutralizado de palma roja, oleína neutralizada de palma roja,
 aceite de girasol, aceite de coco, germen de trigo, aceites de zanahoria, soya, colza,
 oliva y derivados de dichos aceites.

Etapas Uno : Primera Transesterificación

10 La Etapa Uno involucra la transesterificación del aceite con una solución de
 esterificación que comprende un alcohol de bajo alquilo en presencia de una base o
 ácido bajo condiciones suficientes para convertir los glicéridos del aceite en ésteres
 de alquilo de ácidos grasos y en glicerina y de formar una capa rica en ésteres y una

15 capa rica en glicerina. Los ésteres de alquilo producidos en este proceso de transesterificación son preferiblemente los metil, etil, e isopropil o butil ésteres de los ácidos grasos. En este invento, los alcoholes de bajo alquilo son alcoholes con cadenas saturadas de carbono entre uno y cuatro carbonos. Ejemplos tales de alcoholes de bajo alquilo son, pero no están limitados a, metanol o etanol o isopropanol o butanol. En este invento, la base comprende, pero no está limitada a metóxido de sodio o hidróxido de sodio con metanol o hidróxido de potasio con metanol mientras que los ácidos catalíticos comprenden pero no están limitados a, 20 ácido hidrocloclorhídrico, ácido fosfórico o ácido cítrico.

25 Una solución de esterificación tal como metóxido de sodio o hidróxido de sodio con metanol o hidróxido de potasio con metanoles es el catalizador preferido para convertir los glicéridos en el aceite en ésteres de alquilo a una temperatura de 5°C a 90°C por un periodo de 0.5 a 16 horas con una agitación entre 10 – 500 rpm. La proporción de aceite/solución de esterificación está en el rango entre 0.5-10 partes de aceite a 1 parte de solución de esterificación. La proporción de base a alcohol de bajo alquilo en la solución de esterificación está en el rango entre 0.005 a 5 partes de base a 1 parte de alcohol de bajo alquilo.

La capa rica en glicerina se separa entonces de la capa rica en ésteres a través de asentamiento gravitacional o el uso de un separador/centrífuga. La capa rica en glicerina, con un nivel de glicerina entre 10 – 60% (también conocida como glicerina cruda) se refina entonces para obtener una glicerina de más pureza con una 5 concentración típica de glicerina entre 80 – 99%.

La capa rica en ésteres que contiene tocoles, carotenoides y esteroides se someten entonces a un lavado convencional con agua o a un proceso de lavado a contracorriente con agua caliente y un subsecuente secado de la capa super rica en 10 ésteres lavada, a través de un proceso de secado al vacío previo a la destilación molecular. En un ensayo, la capa rica en ésteres restante recibe un lavado directo a contracorriente o convencional para retirar el contenido restante de glicerina y todas las impurezas solubles en la fase acuosa. El agua caliente usada está en un rango entre 5°C a 90°C. El proceso de lavado se sigue bajo las condiciones suficientes

15 para remover todas las impurezas y base o ácidos remanentes de la capa rica en ésteres, preservando la calidad e integridad de los tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides en la misma capa rica en ésteres. En el ensayo, agua caliente en un rango de entre uno y diez volúmenes por volumen de capa rica en ésteres es usada para remover sustancialmente cualquier base o ácido que quedan en la capa rica en ésteres. Este proceso de lavado con agua caliente se repite cuantas veces sea necesario para lograr un pH de entre 6 – 8 en la capa rica en ésteres. Una capa más baja de agua que contiene base o ácido de la capa rica en ésteres se forma entonces.

25 Esta capa más baja de agua puede ser separada de la capa rica en ésteres a través de un proceso de asentamiento y decantada o a través de un separador/centrífuga. La capa rica en ésteres lavada se somete entonces a un proceso de secado para remover tanta agua/humedad como sea posible lo cual incluye un proceso de secado al vacío a temperaturas que van de los 50 – 200°C y un vacío de 5 – 100 mbar de 30 minutos a 10 horas. El contenido de humedad en la capa rica en ésteres secada está entre 0.001% a 0.20%.

5 La capa rica en ésteres secada se somete entonces a una destilación molecular de múltiples etapas. La proceso de destilación molecular de múltiples etapas involucra destilación al vacío operando a 0.00001 mbar a 1.0 mbar y a temperaturas que varían de 50°C a 300°C. Al final de la destilación molecular de múltiples etapas, hay dos tipos de productos – ésteres de alquilo de ácidos grasos destilados (FAAE) y una mezcla concentrada de carotenoides, tocoles y esteroides (Concentrado-1). La concentración de cada uno de estos componentes individuales en el Concentrado-1 son típicamente 0.1% - 10% tocoles, 0.1% - 10% carotenoides y 0.1% - 10% esteroides. Este Concentrado-1 se somete entonces a un posterior proceso de (por ejemplo: Etapa -Dos: Segunda Trans -Esterificación).

10

El FAAE puede ser vendido como está o fraccionado adicionalmente varios cortes de ésteres de alquilo (varias combinaciones de ésteres de alquilo con cadenas de largo de carbono) y vendido como un producto oleoquímico

15 Etapa Dos : Segunda Transesterificación

El Concentrado-1 de la Etapa Uno – Primera Reacción de Esterificación es posteriormente sometido a una adicional reacción de transesterificación que involucra un alcohol de bajo alquilo en presencia de una base bajo condiciones (solución de esterificación) suficientes para convertir la mayor parte de los glicéridos restantes en el Concentrado-1 en ésteres de alquilo de ácidos grasos y en glicerina para así formar una capa super rica en ésteres y una capa rica en glicerina. Metóxido de sodio o hidróxido de sodio con metanol o hidróxido de potasio con metanol es el catalizador preferido para convertir los glicéridos en el Concentrado-1 en ésteres de alquilo a una temperatura de 5°C a 90°C por un periodo de 0.5 a 16 horas con una agitación entre 10 – 500 rpm. La proporción de Concentrado-1/solución de esterificación está en el rango entre 0.5-10 partes de aceite a 1 parte de solución de esterificación. La proporción de base o ácido a alcohol de bajo alquilo en la solución de esterificación está en el rango entre 0.005 a 5 partes de base o ácido a 1 parte de alcohol de bajo alquilo.

La mezcla resultante puede ser o i) lavada con agua caliente para sacar las impurezas tales como la glicerina o ii) sometida a separador o centrífuga para sacar la glicerina, seguida por una lavada directa con agua caliente o un proceso de lavado de contracorriente con agua caliente de la capa rica en ésteres.

La capa rica en ésteres que contiene tocoles, carotenoides y esteroides se someten entonces a un lavado convencional con agua o a un proceso de lavado a contracorriente con agua caliente y un subsecuente secado de la capa super rica en ésteres lavada, a través de un proceso de secado al vacío previo a la destilación molecular.

En un ensayo, la capa rica en ésteres restante recibe un lavado directo a contracorriente o convencional para retirar el contenido restante de glicerina y todas las impurezas solubles en la fase acuosa. El agua caliente usada está en un rango entre 5°C a 90°C. El proceso de lavado se sigue bajo las condiciones suficientes para remover todas las impurezas y base o ácidos remanentes de la capa rica en ésteres, preservando la calidad e integridad de los tocotrienoles/tocoferoles,

carotenoides y esteroides en la misma capa rica en ésteres. En el ensayo, agua caliente en un rango de entre uno y diez volúmenes por volumen de capa rica en ésteres es usada para remover sustancialmente cualquier base o ácido que quedan en la capa rica en ésteres. Este proceso de lavado con agua caliente se repite cuantas veces sea necesario para lograr un pH de entre 6 – 8 en la capa rica en ésteres. Una capa más baja de agua que contiene base o ácido de la capa rica en ésteres se forma entonces.

Esta capa más baja de agua puede ser separada de la capa rica en ésteres a través de un proceso de asentamiento y decantada o a través de un separador/centrífuga. La capa rica en ésteres lavada se somete entonces a un proceso de secado para remover tanta agua/humedad como sea posible lo cual incluye un proceso de secado al vacío a temperaturas que van de los 50 – 200°C y un vacío de 5 – 100 mbar de 30 minutos a 10 horas. El contenido de humedad en la capa rica en ésteres secada está entre 0.001% a 0.20%.

La capa rica en ésteres secada se somete entonces a una destilación molecular de múltiples etapas. La proceso de destilación molecular de múltiples etapas involucra destilación al vacío operando a 0.00001 mbar a 1.0 mbar y a temperaturas que varían de 50°C a 300°C. Al final de la destilación molecular de múltiples etapas, hay dos tipos de productos – ésteres de alquilo de ácidos grasos destilados (FAAE) y una mezcla concentrada de carotenoides, tocoles y esteroides (Concentrado-2). La concentración de cada uno de estos componentes individuales en el Concentrado-2 son típicamente 5% - 50% tocoles, 5% - 30% carotenoides y 5% - 50% esteroides.

El Concentrado-2 se somete de nuevo a posterior destilación molecular de múltiples etapas para separar el concentrado de carotenoides de la tocol/esterol. La destilación molecular de múltiples etapas se lleva a cabo a una temperatura entre 50°C y 300°C y un vacío de 0.00001 a 1.0 mbar. La mezcla de tocol/esterol se destila hasta que el concentrado de carotenoides queda como residuo. La típica concentración total de tocos y de esteroides en la mezcla de tocol/esterol es de 5% – 30% y 5 – 50% respectivamente. La concentración total carotenoides en el residuo es entre 5% - 30%.

El concentrado de carotenoides obtenido de la destilación molecular de múltiples etapas del Concentrado -2 es posteriormente sujeto a lavado con alcohol poniéndolo en contacto con un alcohol de bajo alquilo bajo condiciones suficientes para remover las impurezas. Los alcoholes de bajo alquilo apropiados para lavado con alcohol incluyen, pero no están limitados a, metanol o etanol o propanol o butanol o isopropil alcohol o una combinación de estos alcoholes de alquilo. En un ensayo, el alcohol de bajo alquilo comprende metanol o una mezcla de uno o más tipos de alcoholes de bajo alquilo es incorporada. La proporción de alcohol de bajo alquilo para el lavado con alcohol está en el rango entre uno a 20 volúmenes por volumen de concentrado de carotenoides. En un ensayo, entre uno a cinco volúmenes de metanol por volumen de capa rica en carotenoides son incorporados. El concentrado de alcoholes de alquilo seleccionados y carotenoides es agitado por un periodo de tiempo entre media hora y treinta horas a una temperatura entre 5°C y 90°C. La capa superior de alcohol alquilo es entonces decantada. Este proceso de lavado alcohólico puede ser repetido varias veces hasta alcanzar la concentración deseada de carotenoides. Después del lavado alcohólico, cualquier remanente de metanol o combinación de alcohol de bajo alquilo es evaporada a través de evaporación al vacío o destilación con evaporador de película limpia o destilación simple. El concentrado de carotenoides resultante tiene una concentración de carotenos de entre 20 – 50%.

La mezcla de tocoles/esteroles obtenida de la destilación molecular de etapas múltiples del Concentrado-2 es adicionalmente sometida a cristalización en presencia de un alcohol de bajo alquilo o combinación de alcoholes de bajo alquilo a baja temperatura. El alcohol de bajo alquilo puede ser seleccionado de, pero no limitándose a, metanol o etanol o propanol o butanol o alcohol isopropil o combinación de esos alcoholes de alquilo. En un ensayo, el alcohol de bajo alquilo está compuesto de una mezcla de metanol en donde uno o más tipos de alcoholes de bajo alquilo son utilizados. La proporción de alcohol de bajo alquilo está en el rango de entre un volumen a veinte volúmenes por volumen de mezcla de tocoles/esteroles. En un ensayo, entre uno y cinco volúmenes de metanol por volumen de mezcla de tocoles/esteroles son usados. La mezcla de alcoholes de

alquilo seleccionados y de tocoles/esteroles es agitada por un periodo de tiempo y la temperatura de cristalización está entre -60°C y 0°C por un periodo de 3 horas a 10 días.

La reducción de la temperatura durante la cristalización puede ser llevada a cabo por medio de la utilización del método Stepwise para asegurar la óptima cristalización de los esteroides y puede ser repetida varias veces para lograr la concentración deseada de tocoles en el alcohol de alquilo (alcohol de alquilo rico en tocoles) y esteroides cristalizados.

Los esteroides cristalizados se separan del alcohol de bajo alquilo rico en tocoles a través de un filtro de prensa u otros medios de separación sólido-líquida tales como separador / centrifugación, filtración al vacío, etc. El alcohol de alquilo en el alcohol de alquilo rico en tocoles es evaporado a través de evaporación al vacío o destilación con evaporador de película limpia o destilación simple. El concentrado de tocoles resultante tiene un contenido de tocotrienoles/tocoferoles de entre 20 - 90%. El concentrado de tocoles puede también contener otros compuestos tales como escualenos, esteroides, carotenoides y CoQ10 con rangos de concentración típica entre 0.5 - 20%, 0.5 - 20%, 0.05 - 10% y 0.001 - 2% respectivamente.

Los esteroides filtrados o cristalizados tienen una concentración total de esteroides de entre 10 - 60%. Entonces se seca usando un método convencional de secado por aire o un método de horno o de secado de fluidos por cama. Los esteroides secos se ponen entonces en contacto con solventes seleccionados de un grupo consistente en, pero no limitado a, hexano o heptano o isooctano o acetona o acetato etílico. El solvente elegido disolverá los glicéridos restantes (mono-, di- y triglicéridos) quedando los esteroides como sólidos en el solvente. Los esteroides cristalizados son separados a través de un filtro de prensa u otros medios de separación sólido-líquida tales como separador / centrífuga, filtración al vacío, etc. Este proceso de lavado con un solvente como el hexano puede ser efectuado repetidamente para lograr la concentración y el color deseados de fitoesterol. En un ensayo, los esteroides cristalizados son lavados con hexano y filtrados entre 5 - 30 veces y la proporción de esteroides cristalizados a hexano en este proceso de lavado varía entre 1:1 y 10:1.

Los esteroides filtrados resultantes tendrán una concentración entre 30 - 90% de esteroides totales.

Una vez se logre la concentración deseada, el esteroide filtrado es disuelto en solventes seleccionados de un grupo consistente de, pero no limitado a, hexano o heptano o isooctano o acetona o hexano de acetato etílico. La proporción de esteroides filtrados a solvente está entre 1 : 1 y 10 : 1. La mezcla es entonces ligeramente calentada a temperaturas entre 10 – 80°C para disolver los esteroides en el solvente usado. Una vez disuelta, la mezcla se enfría a temperaturas entre -30°C y 10°C en un proceso llamado cristalización. El tiempo de cristalización está entre 12 - 72 horas. Al final del proceso de cristalización, los esteroides cristalizados son filtrados con un filtro de prensa u otro método de separación sólido-líquida. El esteroide resultante es secado con una máquina de secado en spray u otros métodos de secado hasta obtener un polvo blanco con un contenido de fitoesteroide 70 – 99%. En el ensayo, los 200kg de esteroides filtrados con una concentración de 40% son disueltos en 1400 L de hexano y calentados a 50°C. Esta mezcla es entonces enfriada a -20°C por 36 horas. Al final del proceso de cristalización, los esteroides cristalizados son filtrados de nuevo usando un filtro de prensa. El esteroide resultante es secado con spray hasta obtener un polvo blanco con un contenido de fitoesteroide de 90%.

El concentrado final de tocoles con una concentración de tocotrienoles/tocoferoles entre 20 – 90% tiene un bajo nivel de carotenoides (0.001% - 2%). Para aplicación tópica, especialmente cremas tópicas, los carotenoides son un componente no deseable puesto que da un color amarillo a la crema tópica. Estos carotenoides en el concentrado de tocoles pueden ser removidos a través de unos simples procesos de decolorización y/o deodorización. El concentrado de tocoles se pone en contacto con un solvente seleccionado de un grupo consistente en, pero no limitado a, hexano o heptano o isooctano o acetona o acetato etílico o una mezcla de estos solventes. La mezcla es entonces sujeta a tratamiento con un absorbente como, pero no limitado a, tierra de blanqueo o carbón activado, en una proporción de una a diez partes de absorbente por mezcla de concentrado de tocoles por un periodo de tiempo a una temperatura específica. En un ensayo, el tratamiento dura de 1 a 24

horas a una temperatura de 10°C a 90°C. La mezcla es agitada de 10 rpm a 1000 rpm. Al completar dicho tratamiento, el filtrado decolorizado es separado del absorbente, tierra de blanqueo o carbón activado con una simple filtración usando un filtro de prensa o filtración al vacío, centrifugación o simple asentamiento y decantación. El filtrado de color claro es objeto de un proceso de evaporación a través de un evaporador de vacío, o destilación con evaporador de película limpia o destilación simple a una temperatura entre 10°C y 90°C y vacío de 1 mbar a 0.0001mbar para remover los solventes y dejar atrás un concentrado de tocoles decolorizados concentrados apropiados para el uso en la industria cosmética. La reducción del color de dicho proceso varía entre 20R y 80R (medidos con la celda de 5 ½ pulgadas de un Tintómetro Lovibond o equipo APHA de medición de color) en el concentrado de tocoles inicial a entre 1R y 20R en el concentrado de tocoles decolorizado final.

Mientras el marco de realización de las pruebas particulares del invento ha sido descrito, será obvio para aquellos con habilidad en el campo que varios cambios y modificaciones al invento pueden ser hechos sin alejarse del espíritu y el campo de acción del invento. Se pretende cumplir, en los apéndices, todas las modificaciones que están en el campo de acción de este invento.

Reivindicaciones:

1. Un proceso integrado para extraer y purificar tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides y producción de ésteres de ácido graso de los aceites, comprendiendo las siguientes etapas:
 - 5 a. Transesterificación de aceite con contenido de tocotrienoles/tocoferoles, carotenos, esteroides, ácidos grasos, mono-, di- y triglicéridos, por un periodo de tiempo a una temperatura específica en presencia de un alcohol monohídrico, y una base o ácido para formar una capa rica en ésteres y una capa rica en glicerol;
 - 10 b. Separando la capa rica en ésteres de la capa rica en glicerol obtenida en (a) por asentamiento gravitacional, decantación o separación por fuerzas centrífugas;
 - c. Lavando y secando la capa rica en ésteres obtenida en (b) bajo condiciones suficientes para remover todas las impurezas, bases y ácidos sin destruir los tocotrienoles, tocoferoles y carotenoides capa

15 rica en ésteres;
 - d. Destilación molecular por medio del método de regresión lineal múltiple Stepwise o cualquier otro método de destilación de la capa

20 rica en ésteres seca resultante obtenida en (c) para producir una mezcla concentrada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides a una temperatura y presión específicas;
 - e. Transesterificación adicional de la mezcla obtenida en (d) con un contenido concentrado de tocotrienoles/tocoferoles, carotenos, esteroides, y ácidos grasos, mono-, di- tri glicéridos, por un periodo de

25 tiempo a una temperatura específica en presencia de un alcohol monohídrico, y bases o ácidos para convertir los glicéridos en el aceite para formar una capa super rica en ésteres y una capa rica en glicerol; y
 - f. Repitiendo las reacciones de transesterificación anteriores y destilaciones moleculares con el método Stepwise para lograr la concentración deseada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y

esteroles.

- 2 El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde los carotenoides concentrados son tratados con un alcohol de alquilo inferior bajo condiciones suficientes para formar micelas de carotenoides sin destruir los mismos,
5 formando así una capa rica en carotenoides.
3. La capa rica en carotenoides de acuerdo a la Reivindicación 2, en donde la mencionada capa rica en carotenoides se somete a una evaporación o a un proceso de destilación para destilar el alcohol de bajo alquilo y así formar un extracto de carotenoide concentrado.
10
4. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la mezcla concentrada de tocotrienoles/tocoferoles/esteroles es tratada con un alcohol monohídrico bajo por un periodo de tiempo a una temperatura específica para cristalizar los esteroides y los mono-, di-, y tri-glicéridos de la mezcla.
5. La mezcla concentrada de tocotrienoles/tocoferoles/esteroides de acuerdo a la
15 Reivindicación 4, donde dicha mezcla es sometida a una filtración sólido-líquida para obtener una masa rica en filtrado de tocotrienoles/tocoferoles/esteroides y esteroides.
6. El filtrado de tocotrienoles/tocoferoles/esteroides de acuerdo a la Reivindicación 5, en donde dicho filtrado es sujeto a una evaporación o a un proceso de
20 destilación para destilar el alcohol de bajo alquilo para formar un extracto de tocotrienoles/tocoferoles concentrados.
7. La maza de esteroides, de acuerdo a la Reivindicación 5, donde la maza de esteroides es tratada con los apropiados solventes por un periodo de tiempo a una temperatura específica para concentrar así los esteroides.
25
8. El extracto de tocotrienoles/tocoferoles concentrados obtenido del proceso de cristalización de acuerdo a la Reivindicación 4, donde los

tocotrienoles/tocoferoles concentrados son tratados con solventes y absorbentes apropiados, tierra de blanqueo o carbón activado por un periodo de tiempo a una temperatura específica para reducir el color, y obtener un concentrado de tocotrienoles/tocoferoles de un color más claro.

- 5 9. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde el aceite usado en la transesterificación se selecciona de pero no está limitado a, aceite crudo de palma, oleína cruda de palma, aceite de palma roja, oleína de palma roja, aceite vegetal o cualquier otro aceite comestible apropiado.
- 10 10. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde los glicéridos en el aceite son convertidos en ésteres de alquilo de ácidos grasos y glicerol, y así formar una capa rica en ésteres y una capa rica en glicerina, a través de poner en contacto el aceite con una solución de esterificación que comprenda un alcohol de bajo alquilo y una base o ácido.
- 15 11. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la proporción entre el aceite y la solución de esterificación se encuentra en un rango entre 0.5 - 10 partes de aceite a 1 parte de solución de esterificación.
- 20 12. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la base usada en la solución de esterificación se selecciona de un grupo que comprende, pero no esta limitado a, metóxido de sodio, metóxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o cualquier otra base apropiada.
- 25 13. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 1 o 12, donde la proporción entre la base y el alcohol de bajo alquilo en la solución de esterificación se encuentra en un rango entre 0.005 a 5 partes de base por 1 parte de alcohol de bajo alquilo.
- 25 14. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde el ácido usado se selecciona de un grupo que comprende, pero no esta limitado a, ácido hidroclicórico, ácido fosfórico, ácido cítrico o cualquier otro ácido apropiado.

15. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 1 o 14, la proporción entre ácido y alcohol de bajo alquilo en la solución de esterificación se encuentra en un rango entre 0.005 a 5 partes de ácido a 1 parte de alcohol de bajo alquilo.
- 5 16. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde el alcohol de bajo alquilo usado se selecciona de un grupo que comprende, pero no esta limitado a, metanol, etanol, butanol, propanol o cualquier otro alcohol de bajo alquilo apropiado.
- 10 17. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura entre 5°C a 90°C con un periodo de tiempo entre 0.50 a 16 horas.
18. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la mezcla de transesterificación se agita a una velocidad de entre 10 rpm a 500 rpm.
- 15 19. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde los ésteres de alquilo producidos comprenden metil, etil, e isopropil o butil ésteres de los ácidos grasos, dependiendo del tipo de alcohol de bajo alquilo usado.
- 20 20. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la capa rica en ésteres o capa super rica en ésteres es separada de la capa rica en glicerina por asentamiento gravitacional convencional o fuerzas centrífugas.
21. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la capa rica en ésteres o capa super rica en ésteres es lavada con agua fría o caliente a través de contacto directo con agua caliente o a contracorriente con columna de agua caliente a una temperatura entre 30 y 90°C.
- 20 22. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la capa rica en ésteres o capa super rica en ésteres es lavada con agua caliente hasta que se alcanza un nivel de pH de 6 a 8.
- 25

23. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la capa rica en ésteres o capa super rica en ésteres lavada se somete a evaporación al vacío o a un evaporador de película limpia o destilación simple para lograr un contenido de humedad entre 0.001% y 0.20%.
- 5 24. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la capa rica en ésteres o capa super rica en ésteres seca se somete a una destilación molecular de múltiples etapas a una temperatura entre 50°C y 300°C y a un vacío de 0.00001 a 1.0 mbar.
- 10 25. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la mezcla obtenida en 1(d) comprende una mezcla concentrada de tocotrienoles/tocoferoles, carotenoides y esteroides en un grado de concentración de entre 0.1-10%, 0.1-10% y 0.1-10% respectivamente.
- 15 26. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 1, donde la destilación molecular de múltiples etapas de la capa rica en ésteres seca producirá un extracto de tocotrienoles/tocoferoles/esteroides como el destilado y un extracto de carotenoides como el residuo.
- 20 27. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 1 o 26, donde el contenido de tocotrienoles/tocoferoles/esteroides en el destilado es de 5% a 30% total de tocotrienoles/tocoferoles y 5% -50% total de esteroides y un contenido de carotenoides en el residuo de entre 5% - 30%.
28. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 2 o 3, donde el alcohol de bajo alquilo usado en el lavado con alcohol se selecciona de un grupo constituido por, pero no limitado a, metanol o etanol o propanol o butanol o isopropil alcohol o cualquier combinación de estos alcoholes de alquilo.
29. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 2 o 3, donde los tiempos de lavado y agitación varían entre media hora y 30 horas y la temperatura se encuentra en un rango entre 5°C y 90°C.

30. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 2 o 3, donde el extracto de carotenoides concentrados tiene una concentración total de carotenoides de entre 20%-50%.
- 5 31. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 2 o 3, donde el extracto de carotenoides concentrados consiste en alfa-caroteno y beta-caroteno como los principales carotenoides y otros carotenoides tales como gama-caroteno, licopeno, fitoeno y fitoflueno en más baja concentración.
- 10 32. El proceso de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 6, donde el alcohol de bajo alquilo usado en la cristalización de la mezcla de tocotrienoles/tocoferoles/esteroles se selecciona de un grupo constituido por, pero no limitado a, metanol o etanol o propanol o butanol o cualquier combinación de estos alcoholes de bajo alquilo.
- 15 33. El proceso de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 6, donde la temperatura de la cristalización oscila entre - 60°C y 0°C por un periodo entre 3 horas y 10 días.
34. El proceso de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 6, donde la temperatura de evaporación oscila entre 10°C y 90°C.
- 20 35. El proceso de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 6, donde el concentrado de tocoles resultante tiene una concentración de tocotrienoles y tocoferoles de entre 20% y 90%.
36. El proceso de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 6, donde el concentrado de tocoles resultante comprende las ocho formas de la vitamina E, a saber, alfa-tocoferol, beta-tocoferol, gama-tocoferol, delta-tocoferol y alfa-tocotrienol, beta-tocotrienol, gama-tocotrienol y delta-tocotrienol.
37. El proceso de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 6, donde el concentrado de tocoles resultante puede también contener otros compuestos tales

como escualeno, esteroides, carotenoides y CoQ10 con una concentración típica oscilando entre 0.5%-20%, 0.5% - 20%, 0.05% - 10% y 0.001% - 2% respectivamente.

- 5 38. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 5 o 7, donde el solvente usado en la purificación de los esteroides se selecciona de un grupo constituido por, pero no limitado a, hexano, heptano, iso-octano, acetona or etil acetato o cualquier combinación de estos solventes, en una proporción que oscila entre 1:1-10:1.
- 10 39. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 5 o 7, donde la cristalización de los esteroides es llevada a cabo en un rango de temperatura de -30°C a 10°C de 12 a 72 horas y los esteroides filtrados y secos resultantes tienen un contenido total de fitoesteroides que varía de 70% a 90%.
40. El proceso de acuerdo a las Reivindicaciones 5 o 7, donde la temperatura de purificación de los esteroides está entre 10°C a 80°C en un periodo entre 1 y 10 horas.
- 15 41. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 8, donde el rango de temperatura del proceso de decolorización esta entre 10°C y 90°C en un periodo de 1 a 24 horas por lote.
42. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 8, donde la mezcla es agitada por un rango de 10 rpm a 1000 rpm.
- 20 43. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 8, donde la mezcla después de la reacción es filtrada con un filtro de prensa o filtración al vacío o centrifugación o por asentamiento simple y el filtrado resultante es evaporado a una temperatura oscilando entre 10°C y 90°C y un vacío de 1 mbar a 0.0001 mbar.
44. El proceso de acuerdo a la Reivindicación 8, donde el concentrado decolorizado de tocoles tiene un rango de color entre 1R y 20R al ser medido con una celda de 5½ pulgadas del Tintómetro Lovibond.

45. Los tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides y esteroides recuperados de los aceites de acuerdo a como ha sido reivindicado en cada una de las Reivindicaciones precedentes.

SINTESIS

RECUPERACIÓN DE FITONUTRIENTES EN ACEITES

El presente invento se relaciona al mejorado e integrado proceso de extracción y purificación de tocotrienoles o tocoferoles, carotenoides y esteroides de vegetales y otros aceites comestibles. Los ácidos grasos en los aceites vegetales son sometidos a esterificación con alcohol para formar una capa rica en ésteres que incluye ésteres de alquilo de ácidos grasos, carotenoides, tocotrienoles o tocoferoles, y esteroides. Una de las ventajas de este proceso es que los tocotrienoles o tocoferoles, carotenoides y esteroides son producidos eficientemente sin presentarse descomposición substancial alguna o degradación de estos fitonutrientes.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-059782-00000-0000
Fed: 2006-06-20 16:09:09 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tit. 11 PATENTEMII
Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Fedoc: 52

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 47,194
FECHA : JUNIO 20 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

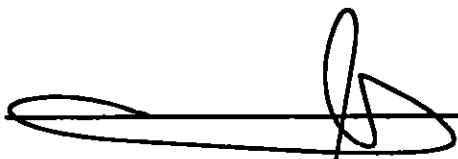
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
ONAR ORLANDO MALDONADO	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	54386474	16/06/2006	463,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. REMTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 30005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :


RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

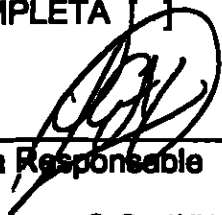
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

20 JUN. 2008
Fecha

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

54

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

Bogotá,
2020

Doctor(a)
MUÑOZ MARROQUIN DIEGO

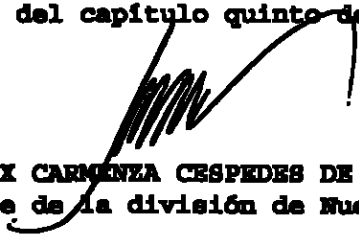
REFERENCIA	Radicación No.	6 59792
	Solicitud internacional	US2004/038774
	Fecha inicio fase nacional	20/06/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	439
	Oficio No.	10454

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
3. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 15 SET. 2006
adpall