**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-79059

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE FRACCIONES ALTAMENTE ENRIQUESIDAS
DE COMPUESTOS NATURALES PROVENIENTES DE ACEITE DE PALMA CON
FLUIDOS SUPERCRITICOS Y CASI CRITICOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL CL1B 1/1071. SOLICITANTE CAROTECH SDN.BHD.DOMICILIO CHEMOR, PERAK, MALASIA.74. APODERADO DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN



No. 08-079059-00000-0000

Fecha: 2008-07-30 15:21:30 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

10 sept. 2008

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **CAROTECH SDN.BHD.**

Dirección: Lot 56442, 7/12 Mile, Jalan Ipoh
Chemor, 31200 Chemor, Perak, Malasia.

Nacionalidad o domicilio: Chemor, Perak,
Malasia.

Lugar de Constitución: Malasia.

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ**
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088

Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

41.654.882

TP

20824 CSJ

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **VER ANEXOS**

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No PCT/EP2007/000802

Fecha 31 de enero de 2007

Publicación Internacional No WO 2007/090545 A1

Fecha 16 de agosto de 2007

6

TÍTULO (54) PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE FRACCIONES ALTAMENTE
ENRIQUESIDAS DE COMPUESTOS NATURALES PROVENIENTES DE ACEITE DE PALMA CON
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS Y CASI CRÍTICOS.

7

Clasificación Internacional (51)

C11B 1/10

8

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

EUROPA

(32) Fecha

10 de febrero de 2006

(31) Número de Solicitud

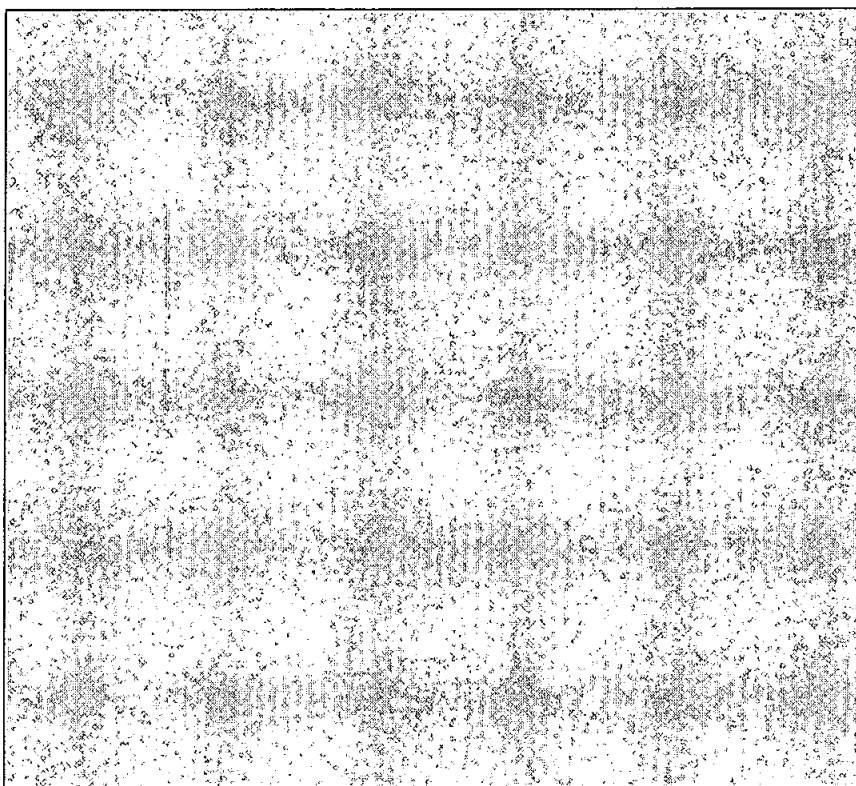
06002687.9

9

Comprobante de pago No 08 - 53.973 // 8 - 54.131 // 8 - 54.183 **Fecha** 8 de julio de 2008

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite 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 12 X 12 .
- ☐ 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.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☒ Otros *Opinión escrita.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882

T.P. 20824



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 53,973
FECHA : JULIO 8 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79508623	08/07/2008	41,350,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	420,000.00
		TOTAL :	\$ 420,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

R-1292

NIT :

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-079059- -00000-0000

Fecha: 2008-07-30 15:21:30 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

RECIBO OFICIAL DE CAJA : B - 54,131
FECHA : JULIO 8 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79508623	08/07/2008	41,350,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		83 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN SI	71,000.00
		TOTAL :	\$ 71,000.00

SON: SETENTA Y UND MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

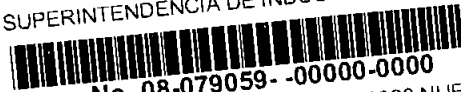
P-1292

3

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 8 - 54,183
FECHA : JULIO 8 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-079059- -00000-0000

Fecha: 2008-07-30 15:21:30 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODEY Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79508623	08/07/2008	41,350,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	21 CERTIFICACIONES
			11,000.00
		TOTAL :	\$ 11,000.00

SON: ONCE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

P-1292
4

ANEXOS

INVENTORES

1.)

BRUNNER, Gerd

(Hagedornstrasse 24, 20149, Hamburgo, Alemania);

2.)

GAST, Kai

(Peiffersweg 7, 22307, Hamburgo, Alemania);

3.)

CHUANG, Meng-Han

(Alter Postweg 26, 21075, Hamburgo, Alemania);

4.)

KUMAR, Sendil

(Adolf-Wagner-Strasse 10, 21073, Hamburgo, Alemania);

5.)

CHAN, Philip

(Flottkamp 38a, 24568 Kaltenkirchen, Alemania);

6.)

CHAN, Wan, Ping

(51 Jalan Chin Hwa, Taman, Chateau, Ipon, 30250 Perak, Malasia).

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

A partir de aceite de palma se pueden derivar compuestos valiosos similares a tococromanoles, carotenoides, fitoesteroles, y otros. El enriquecimiento a fracciones altamente concentradas se obstaculiza por el inmenso número de componentes implicados, la muy baja volatilidad, la muy baja solubilidad de muchos de los compuestos en solventes orgánicos, y la alta viscosidad de las mezclas que serán procesadas. Los materiales de partida para el proceso novedoso son fracciones enriquecidas de tococromanoles (entre aproximadamente 20 hasta aproximadamente 50% en peso), y/o carotenoides (entre aproximadamente 10 hasta 30% en peso) de aceite de palma obtenido mediante procesos convencionales, o mediante procesos de etapas múltiples a contracorriente con dióxido de carbono supercrítico. Estos procesos, no consignados aquí, pueden comprender: la eliminación de ácidos grasos libres, la transesterificación de triglicéridos a ésteres de metilo o etilo, la eliminación de los ésteres, por ejemplo, mediante destilación de trayectoria corta, separación de la fracción de tococromanol a partir de la fracción de carotenoides mediante enfriamiento. En el proceso novedoso, las fracciones derivadas del aceite de palma crudo, ya enriquecido a algún grado en tococromanoles, carotenoides, fitoesteroles, y otros, se

tratará mediante tecnología de fluidos supercríticos en una combinación única de separación a contracorriente con adsorción y desorción selectiva utilizando fluidos supercríticos. Un primer enriquecimiento, que comprende

5 uno o más pasos de separación mediante la aplicación de un fluido casi crítico o uno supercrítico en un proceso de separación de etapa individual o múltiple (contracorriente) se combina adecuadamente con un segundo paso de enriquecimiento en donde el producto del primer paso de

10 enriquecimiento se adsorbe directamente en un adsorbente (gel de sílice) al hacer pasar el flujo del producto sobre un lecho fijo de adsorbente sin cambio de presión sustancial, y la posterior desorción con el mismo (u otro) fluido casi crítico o supercrítico a la misma o una presión

15 diferente como en la primera separación, o mediante una secuencia pre-designada de presiones y temperaturas. Para el enriquecimiento con tococromanol, se utiliza dióxido de carbono a condiciones casi críticas superiores a la temperatura crítica del dióxido de carbono. Para el

20 enriquecimiento con carotenoides, se utiliza propano a condiciones casi críticas por debajo de la temperatura crítica del propano.

PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE FRACCIONES ALTAMENTE
ENRIQUECIDAS DE COMPUESTOS NATURALES PROVENIENTES DE
ACEITE DE PALMA CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS Y CASI CRÍTICOS

5

CAMPO DE LA INVENCION

A partir del aceite de palma se pueden derivar compuestos valiosos como los tococromanoles, carotenoides, fitoesteroles, y otros. El enriquecimiento a fracciones altamente concentradas se obstaculiza por el inmenso número de componentes implicados, la muy baja volatilidad, la muy baja solubilidad de muchos de los compuestos en solventes orgánicos, y la alta viscosidad de las mezclas que serán procesadas.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Como un ejemplo para la producción de fracciones pre-concentradas, se puede llevar a cabo el proceso Carotech (Figura 1). Caromin^{MR}, es un derivado enriquecido con carotenoides de aceite de palma crudo, que contiene aproximadamente 10% de carotenoides. El proceso integrado para la extracción de carotenoides y tocotrienoles (vitamina E) se lleva a cabo de acuerdo con la patente de los Estados Unidos No. 5,157,142 y se resume en la Figura 1. Esto implica la transesterificación de aceite de palma crudo (CPO, por sus siglas en inglés) a ésteres de metilo

(FAME, por sus siglas en inglés), seguida por destilación al vacío y otros pasos, dando por resultado en una capa rica en carotenos y una capa rica en tocotrienoles. La capa rica en carotenoles, así como también la capa rica en tocotrienoles, se concentran adicionalmente para producir productos altamente concentrados de un contenido máximo de 30% para carotenoides, y un contenido máximo de aproximadamente 50% para tococromanoles, en su mayor parte tocotrienoles. El enriquecimiento adicional con métodos convencionales probó no ser posible debido a la alta viscosidad, muy baja volatilidad, y baja solubilidad en solventes orgánicos convencionales. Aunque se han llevado a cabo varias investigaciones sobre diversas mezclas, en su mayor parte tocoferoles, con fluidos supercríticos, ningún proceso fue capaz de producir fracciones a altas concentraciones tanto para los tococromanoles como los carotenoides provenientes de aceite de palma crudo u otras fuentes naturales.

Carotenos: que imparten el color naranja-rojo distintivo al aceite de palma, junto con los tocoferoles contribuyen a la estabilidad y valor alimenticio del aceite. A un grado mayor, éstos y otros constituyentes menores determinan las características de calidad del aceite de palma. Los carotenoides con frecuencia se recuperan de grasa natural o aceite, en particular del

aceite de palma. Los carotenoides se pueden extraer de los residuo de destilación sin saponificar. Los mismos también se pueden extraer al emplear un adsorbente en alguna etapa del proceso. Durante la extracción, son necesarias grandes cantidades de solventes orgánicos. Los procesos adsortivos hasta la fecha no han conducido a fracciones de caroteno bastante concentradas a partir de fuentes naturales. Las razones son las concentraciones bajas iniciales, la alta viscosidad de las fracciones de caroteno, y la inestabilidad de los carotenos en la mayoría de los adsorbentes. Se han realizado muchos intentos por diseñar un proceso para la producción de fracciones concentradas mayores de carotenos.

Carotenoides: son los pigmentos más difundidos e importantes en organismos vivos. La mayoría de carotenos ampliamente conocidos son los α -, β - y γ -carotenos, y licopenos. Junto con su color, los carotenoides, en especial β -carotenos, es bien conocido que poseen actividad pro-vitamina A y se pueden transformar en vitamina A *in vitro*. Se ha encontrado que también inhiben las propiedades anti-cáncer debido a su capacidad para desactivar oxi-radicales. Ya que los carotenos son compuestos naturales con propiedad de vitamina A, los mismos desempeñan una función positiva en aplicaciones comerciales para síntesis de productos farmacéuticos y

nutricionales. [1, 2].

Los carotenoides se encuentran en muchos aceites vegetales, entre los que se incluyen aceite de nuez molida, aceite de colza, aceite de semilla de girasol y aceite de semilla de algodón. La concentración de carotenoides en estos aceites en general es baja, menor a 100 ppm. Entre éstos, el aceite de palma es la fuente vegetal natural más rica de caroteno en los términos de equivalente de retinol, con Malasia que contribuye al mayor porcentaje de producción de aceite de palma en el mundo. El aceite de palma contiene la mayor concentración conocida de carotenoides, que varía de 500 hasta 3000 ppm, dependiendo de la especie de la fruta de palma de la cual se obtiene el aceite. [1, 2] La concentración de carotenos en el aceite de palma crudo proveniente de Malasia varía entre 500 hasta 700 ppm, con α - y β -caroteno de hasta 90% de los carotenos totales. [3].

Hoy en día, los carotenos encontrados en el mercado son β -caroteno o caroteno sintético químicamente extraído de las algas *Dunaliella*. Ya que es más probable que los carotenoides crezcan en importancia y valor, se torna importante la recuperación de carotenoides a partir del aceite de palma y sus subproductos. A través de los años se han desarrollado diversos métodos de extracción para la recuperación de carotenos a partir de aceite de

palma entre los que se incluyen saponificación, procesamiento de urea, extracción con solventes selectivos, destilación molecular, separación mediante adsorción, cristalización, y transesterificación seguida por
5 destilación de ésteres. [1, 4, 5].

Tococromanoles: las vitaminas son sustancias importantes para la salud humana. Las mismas regulan diversos procesos en el cuerpo y tienen efectos positivos en muchas funciones vitales. En términos generales, las
10 vitaminas actúan como co-enzimas o pro-hormonas mientras que la mayoría de sus otras funciones como efectos anti-carcinógenos o antioxidantes todavía están en investigación. La mayoría de las vitaminas no se pueden sintetizar por el cuerpo humano y por lo tanto estos
15 nutrientes se deben ingerir con los alimentos. Debido a que las vitaminas varían en su estructura y sus funciones, un primer acercamiento es categorizarlas en grupos solubles en agua y solubles en aceite. Las vitaminas solubles en
20 agua se distribuyen dentro de todo el cuerpo y por lo tanto hacen efecto en casi todos los órganos, mientras que las vitaminas solubles en aceite están principalmente presentes en las membranas. El transporte en la corriente sanguínea y la digestión de estas vitaminas sólo se puede realizar si
25 están presentes una cantidad suficiente de lípidos oleosos y micelas.

Vitamina E, es el término genérico para ocho sustancias del grupo de tococromanoles que posee una actividad de vitamina E. Los tococromanoles se pueden subdividir en dos grupos: los tococromanoles y los tocotrienoles: con los tocotrienoles que posee tres dobles enlaces insaturados en su cadena de hidrocarburos y los tocoferoles que poseen una cadena de hidrocarburos totalmente insaturados. Los subgrupos tanto de tocoferol como de trienol consisten en cuatro homólogo, designados como α -, β -, δ -, y γ -tocoferol (-trienol), dependiendo de los sustitutos de su anillo de cromano. Los tococromanoles son antioxidantes solubles en aceite que se encuentran principalmente en la membrana celular de órganos, γ -tocoferol tiene la mayor actividad antioxidante y por lo tanto se utiliza principalmente como antioxidante en la industria de alimentos y cosmética. No obstante, estudios recientes reportan funciones adicionales de los otro homólogos de tococromanol similares a propiedades anticarcinógenas anti-tumorales.

Como consecuencia, está aumentado cada vez más la demanda de mezclas de tococromanol natural que consisten de todos los homólogos. Los frutos de la palma oleosa de Malasia poseen el mayor contenido de tococromanoles en el mundo. El aceite de palma crudo (CPO) consiste de 94% en peso de triglicéridos, 3-4% en peso de ácidos grasos libres

(FFA, por sus siglas en inglés), y sólo 1% en peso del CPO consiste de tococromanoles, carotinoides y fitonutrientes. El aceite de palma está disponible en grandes cantidades y a un precio comparativamente bajo. Es la mayor fuente de

5 tocotrienoles. Los tocotrienoles se pueden recuperar de las fracciones destiladas obtenidas durante la refinación y desodorización del aceite de palma crudo. Los carotenoides se destruyen durante este proceso. Por lo tanto es

10 una secuencia de proceso. La forma más económica podría ser adsorber estos compuestos del aceite de palma crudo en un adsorbente adecuado y retirar los compuestos posteriormente del adsorbente. Se han realizado muchos intentos. Hasta la fecha no se ha tenido éxito. Por lo

15 tanto, la necesidad de otro procedimiento conduce a la transesterificación de triglicéridos del aceite de palma a metilésteres de ácido graso y su retiro mediante destilación al vacío. El proceso adicional para generar

mayores fracciones concentradas se limita por las

20 propiedades mencionadas de las mezclas. Son evidentes las necesidades para un proceso diferente.

Aquí, la extracción de fluidos supercríticos (SFE, por sus siglas en inglés) es una alternativa a la extracción convencional con solventes orgánicos. La SFE,

25 es capaz de proporcionar en un extracto libre de solventes

y debido a su baja temperatura crítica se puede utilizar para el tratamiento de sustancias sensibles a la temperatura similares a vitaminas. Los fluidos supercríticos pueden disolver los componentes menos volátiles y transportarlos a través de cualquier proceso vía la fase gaseosa. Además, soluciones líquidas bastante viscosas disuelven una gran cantidad de fluidos supercríticos, en particular dióxido de carbono y propano, con el efecto de una viscosidad bastante reducida. Entonces, incluso las soluciones líquidas se pueden manipular en un proceso.

Aunque estos hechos cada uno así mismo se ha conocido por algún tiempo, no se han reconocido los efectos sorprendentes de un enriquecimiento adicional de los tococromanoles y los carotenoides al aplicar combinaciones adecuadas de separación SFE a contracorriente y adsorciones SFE con la posterior desorción SFE selectiva. El estado de la técnica alcanzado hasta la fecha se revisa en lo siguiente.

20

Tococromanoles:

En estos días está aumentando la búsqueda hecha sobre la extracción de materiales naturales con dióxido de carbono supercrítico. Los parámetros críticos del dióxido de carbono son 7.4MPa y 31.06°C (304.21°K) [6]. Debido a

25

estos parámetros críticos bajos, la utilización de dióxido de carbono supercrítico está dando por resultado en bajos costos de operación y debido a la temperatura crítica baja incluso se pueden extraer materiales sensibles a la temperatura. Contrario al solvente orgánico, el dióxido de carbono no es tóxico, no inflamable, e inerte. Además, el dióxido de carbono está disponible fácilmente y se puede eliminar completamente del producto deseado sin residuos. La solubilidad del dióxido de carbono se puede ajustar mediante la densidad, por lo tanto, se puede ajustar al material de alimentación. Estas son las razones para la inmensa cantidad de trabajo de investigación en el campo de la extracción de dióxido de carbono supercrítico. Ill'es et al. [7] y Gnayfeed et al. [8] por ejemplo, estuvieron investigando la extracción de aceite de pimienta roja y pimienta con CO₂ supercrítico y propano subcrítico con respecto al contenido de tocoferol y carotina. Se encontró que la solubilidad del dióxido de carbono supercrítico no fue suficiente para disolver la carotina. La solubilidad de los tocoferoles en ambos solventes fue buena, y fue posible disolver los tocoferoles tanto en CO₂ como en propano. Nagesha et al. [9] y Shishikura et al. [10] han investigado el enriquecimiento de tocoferoles a partir de destilado de desodorizante de soya mediante la extracción de fluidos supercríticos. Además, se ha realizado la

investigación sobre el enriquecimiento de escualeno a partir de un intermediario de la producción de aceite de oliva (Dreschner et al. [11]) y el enriquecimiento de tocoferolacetato y tocoferol (Fleck [12]).

5 El ajuste de la solubilidad del dióxido de carbono supercrítico a través de la densidad proporciona la extracción supercrítica y alta flexibilidad. Aunque debido a la falta de polaridad del dióxido de carbono, se limita la solubilidad para sustancias polares. Una posibilidad
10 para aumentar la solubilidad es agregar un modificador al dióxido de carbono supercrítico. Los modificadores comunes son iso-propanol, etanol y propano. No se debe olvidar que un aumento de solubilidad con modificadores con frecuencia está acompañado de una disminución en la selectividad. De
15 esta forma, estudios recientes se enfocan sobre un proceso de adsorción adicional antes de la extracción supercrítica. Debido a la adsorción adicional, se puede aumentar la selectividad del proceso, ya que el adsorbente tiene una afinidad diferente a los componentes diferentes. El
20 resultado es que los componentes se adsorben y desorben a un grado diferente. Wang et al. [13] investigaron la separación de α -tocopherol y escualeno utilizando una técnica de adsorción oscilante a presión con dióxido de carbono supercrítico como solvente. En la primera etapa
25 del proceso, la alimentación se mezcla con CO₂ supercrítico

y entra a una columna rellena con gel de sílice a baja presión, donde la alimentación se adsorbe sobre el gel de sílice. En la segunda etapa, el adsorbente se desorbe del gel de sílice con dióxido de carbono supercrítico puro bajo alta presión. Durante estos experimentos, Wang et al. fueron capaces de enriquecer α -tocoferol de un 20% en peso alimentado hasta 60% en peso y escualeno de 80% en peso hasta 98% en peso. El trabajo teórico sobre adsorción y desorción en dióxido de carbono supercrítico se ha realizado por Reverchon et al. [14] y Goto et al. [15]. El grupo de investigación de Reverchon utilizó una isoterma de adsorción de múltiples componentes similar a Langmuir para describir el comportamiento de adsorción de una mezcla de terpeno complejo bajo condiciones supercríticas, mientras que el grupo de investigación de Goto utilizó la isoterma de adsorción BET para realizar su simulación. Ambos trabajos conducen a modelos matemáticos que son capaces de simular datos experimentales con alta exactitud.

Lee et al., [16] publicaron un trabajo sobre la cinética de adsorción de fosfolípidos a partir de aceite de soya tratado sobre arcilla regenerada. El grupo de investigación de Lee, utilizó una ecuación cinética de reacción para describir el proceso de adsorción al medir la concentración antes y después de la adsorción. Este fue un procedimiento totalmente diferente, ya que no se utilizó

isotermas de adsorción en la totalidad para describir el sistema. No obstante el grupo de investigación de Lee fue capaz de derivar una ecuación de reacción que es capaz de predecir los datos experimentales. La regeneración de arcilla modificada con dióxido de carbono supercrítico se investigó por Cavalcante et al. [17] y Carneiro et al. [18]. La arcilla modificada es un adsorbente importante en la tecnología ambiental, ya que su capacidad para adsorber sustancias orgánicas es muy importante en el campo del tratamiento de aguas. Por lo tanto, la regeneración de la arcilla es un problema económico importante para la eficacia económica del proceso. Zetzl [19] aborda la separación de sabores de aceite de limón al aplicar una adsorción selectiva sobre gel de sílice seguida por una desorción bajo dióxido de carbono supercrítico. La curva de desorción de limonen y citral se investigó y se introdujo un modelo que describió los datos experimentales con una gran exactitud.

Una patente para la técnica de separación de adsorción selectiva seguida por una desorción con CO_2 supercrítico se presentó para separar terpenos de aceites esenciales. La patente europea EP 0363971 A2 [20] describe este proceso. El aceite se mezcla al agitar a una temperatura constante con el adsorbente y luego se extrae con CO_2 supercrítico. Esto es posible debido a la baja

viscosidad del aceite tratado.

Carotenoides:

La patente japonesa JP200226723 [21] presenta un
5 método para el enriquecimiento de carotenos a partir de
aceite de palma. El aceite de palma primero se trans-
esterifica. El éster luego se extrae con un solvente
hidrofílico tal como metanol para separarlo en una fase de
éster concentrado. Este concentrado luego se aplica a una
10 columna empacada con gel de sílice para adsorción de
caroteno. El caroteno luego se desorbe utilizando hexano
que contiene aproximadamente 4000 ppm de acetona.

La concentración adsortiva del concentrado rico
en carotenos también se empleó en la patente de los Estados
15 Unidos No. 6072092 [22], donde se utilizó gel de sílice
como adsorbente y se utilizó una gran cantidad de solvente
no polar para recuperar los carotenos.

La patente europea EP0242148 [23] describe un
método similar utilizando gel de sílice o alúmina activada
20 como adsorbente y un solvente no polar que contiene ciertas
cantidades de solventes polares como eluyente para el
enriquecimiento de carotenos.

La patente japonés JP63132871 [24] describe un
proceso para el enriquecimiento de carotenos al aplicar
25 zeolita como adsorbente y un solvente no polar, tal como

tetracloruro de carbono como eluyente.

La patente de los Estados Unidos No. 5157132 [25] describe un proceso para recuperar carotenos a partir del aceite a través de la transesterificación y saponificación.

5 El caroteno enriquecido se puede extraer del residuo saponificado con un solvente orgánico. El residuo obtenido tiene un contenido de carotenos del 20%. La patente europea EP1398311 [26] describe un proceso similar. Se puede obtener del 10% hasta 20% de concentrado de
10 carotenos.

La patente alemana DE 4429506 [27] presenta la extracción de carotenoides a partir del material seco con propano o butano. Se encontró que la solubilidad de ambos gases se puede mejorar en gran medida cuando se utiliza un
15 co-solvente.

Estas patentes requieren solventes orgánicos en una gran cantidad como eluyente y la recuperación de los solventes mediante destilación para obtener el concentrado de carotenoides. En el proceso novedoso sólo se utilizan
20 propano y CO₂ supercrítico como solvente a bajas temperaturas para obtener el concentrado. Estos solventes se pueden eliminar fácilmente mediante expansión.

SUMARIO DE LA INVENCION

25 La mayoría de las técnicas descritas en la

literatura que utilizan dióxido de carbono supercrítico u otros gases comprimidos para el enriquecimiento tanto de fitoesteroles como tococromanoles a partir de aceite comestible, inician a partir de muy bajas concentraciones de los componentes tratados aquí. Por lo tanto, el enfoque principal de estos trabajos depende de la evacuación del aceite de las sustancias similares a triglicéridos o FAME, debido a que estas son las sustancias más prominentes cuando se relacionan con aceite crudo o esterificado, respectivamente. Adicionalmente, la mayoría de los procesos descritos se operan por lotes. De esta forma, el procedimiento descrito aquí, inician a partir de un derivado de aceite de palma ya enriquecido y al emplear una combinación de una columna de extracción operada continuamente con una operación de adsorción/desorción por un lado y una extracción posterior todavía no se ha aplicado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Muestra un proceso para la producción de fracciones concentradas de carotenoides y tocotrienoles mezclados (patente de los Estados Unidos No. 5,157,142).

Figura 2. Hoja de flujo del proceso para concentrar tococromanoles y carotenoides mediante tecnología SFE.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los compuestos de vitamina del grupo de tococromanoles y carotenoides se enriquecen a partir de mezclas derivadas de aceites naturales en el proceso descrito más adelante. Estas mezclas contienen metilésteres de ácido graso o etilésteres de ácido graso, escualeno, monoglicéridos, diglicéridos, esteroides, y los compuestos blanco.

Con dióxido de carbono supercrítico como solvente, en una primera secuencia de separación (Figura 2, columnas C1 y C2), a partir de los tococromanoles o los carotenoides se eliminaron los compuestos más soluble en dióxido de carbono supercrítico que los compuestos blanco en la parte superior de una columna de separación operada a contracorriente, y los compuestos menos solubles en el fondo. Este proceso conduce a la concentración de los tococromanoles de aproximadamente 70% en peso, y de los carotenoides de aproximadamente 30% en peso. Los detalles de esta separación se proporcionan más adelante.

En una segunda secuencia, siguiendo directamente el proceso a contracorriente, las mezclas se procesan mediante pasos de adsorción y desorción selectiva (Figura 2, adsorbentes A1, A2, A3). La adsorción se lleva a cabo a partir del flujo másico tomado de la separación a contracorriente que comprende un fluido supercrítico o casi

crítico y los compuestos blanco, y se deposita directamente sobre el adsorbente. De esta forma, se hace posible la manipulación de la solución bastante viscosa o solución sólida. Posteriormente, la desorción se lleva a cabo a partir del lecho fijo cargado con la mezcla de alimentación. La desorción se puede llevar a cabo con el mismo fluido supercrítico o casi crítico, o uno diferente, o una en una secuencia de dos o más de estos solventes. La desorción también se lleva a cabo a diferentes condiciones en comparación con la adsorción, es decir, diferentes valores de presión, temperatura, magnitud de flujo del gas. Los solventes supercríticos o casi críticos pueden comprender mezclas de fluidos supercríticos o casi críticos, de preferencia de dióxido de carbono y propano.

Se encontró que la separación mediante adsorción y desorción se puede mejorar sin llenar el adsorbente total con la mezcla de alimentación, aunque sólo parte del mismo. Durante la desorción se puede llevar a cabo una secuencia de pasos de adsorción y desorción, lo cual aumenta la eficiencia de separación, y de esta forma las concentraciones de las fracciones separadas. La proporción de la primera sección adsorbida a la sección libre del lecho mezclado de adsorbente es variable, por lo general de 0.5 hasta 0.1.

Tococromanoles

El proceso novedoso para la producción de fracciones de tococromanol altamente enriquecido, que contienen en su mayoría tocotrienoles provenientes de mezclas derivadas de aceite de palma combina una separación de múltiples etapas a contracorriente continua utilizando un fluido supercrítico, de preferencia dióxido de carbono, para eliminar los volátiles ligeros (es decir, los compuestos más solubles en el compuesto supercrítico, dióxido de carbono resp.) sobre la parte superior de la columna. Los fondos de la columna son una fracción enriquecida en tocotrienoles con un contenido relativamente alto de esteroides y otros compuestos algo polares. Esta fracción inferior se hace pasar sobre un adsorbente adecuado. Se encontró que el gel de sílice es un adsorbente aplicable. La mezcla adsorbida se desorbe mediante un fluido supercrítico, de preferencia dióxido de carbono en dos pasos de desorción. El primero se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 137.29 kg/cm^2 (140 bar) y elimina más volátiles o más compuestos solubles en dióxido de carbono supercrítico. En el segundo paso de desorción, llevado a cabo a aproximadamente 245.17 kg/cm^2 (250 bar), se extraen fracciones de tococromanol altamente enriquecidas, que contienen en su mayoría tocotrienoles. Las fracciones extraídas se pueden separar adicionalmente

al recolectarlas en diferentes recipientes. Dependiendo del corte de las fracciones, la concentración de tocotrienoles está en la variación de 85 hasta casi 100% con un rendimiento de aproximadamente el 50% de la mezcla de alimentación. El adsorbente se regenera con solventes líquidos similares a etanol etc. y se vuelven a utilizar para el paso de adsorción.

El proceso inicia con una fracción pre-enriquecida que se puede obtener mediante diversos métodos, una forma comprende la transesterificación de los gliceridos con metanol y la eliminación de los ésteres de ácido graso obtenidos mediante destilación de trayectoria corta o mediante extracción con fluidos supercríticos, similares a dióxido de carbono. Por ejemplo, el material de partida para el primer paso de extracción fue un derivado de aceite de palma que entre otras sustancias contuvo 56% en peso de tococromanoles (con γ -tocotrienol, α -tocotrienol, y α -tocoferol que son los componentes principales), 16% en peso de esqualeno, 5% en peso de fitoesteroles (con β -citosterol y campesterol que son la especies más prominentes), y 11% en peso de mono- y diglicéridos. Este material se alimentó en una columna de extracción operada continuamente, empleando dióxido de carbono supercrítico como solvente. La columna se empacó con un empacador Sulzer EX estructurado y tuvo un diámetro

interno de 17.5 mm y una altura total de 7 m, del cual se empacaron 6 m. Al emplear presiones de 20-30 MPa y temperaturas de 49.86 hasta 84.85°C (323 hasta 358°K), fue posible producir un producto superior libre de esterol y tococromanol, extrayendo específicamente FAME, escualeno, y monoglicéridos, obteniendo así un producto en el fondo enriquecido a aproximadamente 70% de tococromanoles con fitoesteroles y otros compuestos probablemente más polares que comprenden el resto.

10 Una columna más larga podría haber vaciado completamente la fase inferior de los componentes volátiles superiores. Con métodos de diseño químico, se calculó la altura necesaria para la separación completa de FAME, escualeno, y monoglicéridos a partir de tococromanoles, esteroides, y otros componentes volátiles inferiores. Los resultados son que es posible una separación completa de estos componentes con 13 etapas de separación teórica, correspondientes a una altura de la columna de aproximadamente 15 m, una proporción de solvente a alimentación de 80 hasta 140, con una proporción de reflujo de 6 hasta 12, a una temperatura de 49.85°C (323°K), y una presión de 20-25 MPa.

Teóricamente, debe ser posible el enriquecimiento adicional de tocotrienoles al emplear otra separación a contracorriente utilizando un fluido supercrítico.

Investigaciones experimentales revelaron que la solubilidad del producto en el fondo enriquecido con tocotrienol en dióxido de carbono es muy baja para ser considerado como un solvente para un proceso de separación. Por lo tanto, se
5 mezclaron modificadores con el fluido supercrítico básico, dióxido de carbono, para aumentar la solubilidad. Se investigaron las siguientes composiciones de solventes: CO₂ + propano con un contenido de propano de 29, 55, y 83%, así como también, CO₂ + solvente orgánico líquido, a saber
10 etanol, iso-propanol, 1-butanol, y acetato de etilo, cada uno en una concentración de 5 y 10% en peso, respectivamente. Las mediciones se condujeron en una variación de presión de 5-30 MPa y a temperaturas de 49.85, 69.85, 84.85°C (323, 343, y 358°K), respectivamente, en el
15 caso de experimentos con propano y a una presión fija de 20 MPa y a temperaturas de 49.85 y 69.85°C (323 y 343°K) en el caso de los modificadores líquidos. En todas las condiciones investigadas, la concentración de los compuestos volátiles inferiores se enriqueció en la fase
20 gaseosa, aunque se redujo la selectividad con respecto a los tocotrienoles a tal grado que se disolvieron los esteroides en la fase gaseosa, haciendo imposible con esto enriquecer adicionalmente la concentración de tocotrienol.

Sorprendentemente se encontró que los factores de
25 separación siguieron siendo altos, incluso aumentaron, si

el material del fondo se mezcló con geles de sílice especiales y luego se desorbió o se extrajo de este adsorbente con dióxido de carbono supercrítico. El producto del fondo proveniente del paso primero de enriquecimiento se mezcló con ciertas cantidades de adsorbente (gel de sílice) en una proporción de 4 hasta 10. La mezcla se introdujo en una columna como lecho fijo. Luego, al aplicar un fluido supercrítico (dióxido de carbono) a una presión de aproximadamente 14 a una temperatura de aproximadamente 59.85°C (333°K), se desorbieron los componentes bastante volátiles restantes, tales como ésteres de ácido graso y escualeno. En un segundo paso de desorción (extracción), a aproximadamente la misma temperatura, aunque a una presión mayor de aproximadamente 25 MPa se desorbieron los tocotrienoles con alta concentración. Con una proporción de adsorbente a alimentación de 10, una proporción de solvente de dióxido de carbono supercrítico de aproximadamente 300 [kgCO₂/kg de alimentación y hora], una fracción de 27% de la alimentación se obtuvo durante 1 hora con una concentración del 75% tocotrienoles, después de que la fracción, otra fracción de 25% de la alimentación con una concentración al 100% de tocotrienoles se podría recuperar en otra hora. Los experimentos con una mezcla de dióxido de carbono y propano mostraron que la solubilidad se podría mejorar

mientras que se mantuvo la selectividad. Por lo tanto, la proporción de solventes puede ser inferior que con CO₂ puro.

5 **Descripción de la invención: Carotenoides**

Un concentrado de carotenoides (1 hasta 10% en peso) se alimentó en un dispositivo para extracción operado continuamente, construido como un mezclador-sedimentador a alta presión de cinco etapas. En tres secuencias de separación con este aparato, empleando presiones de 20-30 MPa y temperaturas de 49.85 hasta 84.85° (323 hasta 358°K), fue posible proporcionar un producto, que contuvo hasta 30% en peso de carotenoides. Este producto se hizo pasar a través del adsorbente, un gel de sílice especial, de preferencia Zeofree 5170, con lo cual la mezcla de carotenoides, esteroides y otras sustancias, y los ésteres de ácido graso son adsorbieron. La proporción de mezclado está en la variación de 4 hasta 10. Posteriormente, el adsorbente cargado se puso en contacto primero con dióxido de carbono supercrítico, y luego con propano casi crítico a condiciones del estado, por ejemplo 5 MPa y 49.85°C (323°K), de preferencia en la variación de 2 hasta a 7 MPa y 39.85 hasta 69.85°C (313 hasta 343°K). Con dióxido de carbono, se desorbieron y eluyeron principalmente no carotenoides, y con propano casi crítico, se desorbieron

10

15

20

25

los carotenoides. La proporción del solvente del propano a alimentación está en la variación de 20 hasta 100 de preferencia aproximadamente 30. Se mejoró la concentración de los carotenoides eluidos, si durante el paso de adsorción sólo se cargó con la alimentación una fracción del adsorbente.

Ejemplos: Tococromanoles

Ejemplo 1: Primer paso de extracción

10 Se condujo una extracción supercrítica de múltiples etapas operada continua con dióxido de carbono puro como solvente y una mezcla de alimentación que contuvo 50% en peso de tococromanoles (con γ -tocotrienol, α -tocotrienol, y α -tocoferol que son los componentes
15 principales), 16% en peso de escualeno, 3% en peso de fitoesteroles (con β -citosterol y campesterol que son las especies más prominentes), y 11% en peso de mono- y diglicéridos. La columna empleada tuvo una altura efectiva de 6 m y se empacó con un empacador Sulzer EX estructurado.
20 Las condiciones de operación fueron como sigue: 20 MPa, 49.85°C (323°K), proporción de solvente a alimentación = 19.8, proporción de reflujo = 7.3. Estas condiciones dieron por resultado en un producto en la fase superior que consistió de 2% en peso de FAME, 58% en peso de escualeno y
25 se vació completamente de tococromanoles y fitoesteroles.

El producto en el fondo consistió de 8% en peso de escualeno, 58% en peso de tococromanoles, 4% en peso de fitoesteroles, y estuvo totalmente libre de FAME.

5 **Ejemplo 2: Primer paso de extracción**

Se condujo una extracción supercrítica de múltiples etapas operada continua con dióxido de carbono puro como solvente y una mezcla de alimentación que contuvo 50% en peso de tococromanoles (con γ -tocotrienol, α -tocotrienol, y α -tocoferol que fueron los componentes principales), 16% en peso de escualeno, 3% en peso de fitoesteroles (con β -citosterol y campesterol que son las especies más prominentes), y 11% en peso de mono- y diglicéridos. La columna empleada tuvo una altura efectiva de 6 m y se empacó con un empacador Sulzer EX estructurado. Las condiciones de operación fueron como sigue: 20 MPa, 69.85°C (343°K), proporción de solvente a alimentación = 40.3, proporción de reflujo = 1.3. Estas condiciones dieron por resultado en un producto en fase superior que consistió de 2% en peso de FAME, 60% en peso de escualeno, 2% en peso de tococromanoles, y 1% en peso de esteroides. El producto del fondo consistió de 7% en peso de escualeno, 54% en peso de tococromanoles, 4% en peso de fitoesteroides, y estuvo completamente libre de FAME.

**Ejemplo 3: Producción de las fracciones concentradas
de tocotrienoles-1**

Se utilizó 1 g del producto del fondo obtenido del Ejemplo 1 como material de alimentación y se mezcló con
5 10 g de gel de sílice, Zeofree 5170. La mezcla se introdujo en un recipiente vacío y se utilizó CO₂ supercrítico para desorber FAME y escualeno a 13 MPa y 59.85°C (333°K) durante 120 minutos. La presión se aumentó a 25MPa y después de 60 minutos, recolectó una fracción
10 (0.27 g) que contuvo 80% en peso de tococromanoles. La presión se mantuvo constante durante otros 60 minutos, se recolectó otra fracción (0.24 g). Esta fracción contuvo aproximadamente 100% de tococromanoles.

**Ejemplo 4: Producción de fracciones concentradas de
tocotrienoles-2**

Se utilizaron 2.4 g del producto del fondo obtenido del Ejemplo 1 como material de alimentación y se mezcló con 10 g de gel de sílice, Zeofree 5170. La mezcla
20 se introdujo en un recipiente vacío y se utilizó CO₂ supercríticos para desorber FAME y escualeno a 13 MPa y 59.85°C (333°K) durante 60 minutos. La presión se aumentó a 19MPa y después de otros 120 minutos, se recolectó una fracción (1.59 g). Esta contuvo 80% en peso de
25 tococromanoles.

Ejemplo 5: Carotenoides

El concentrado de carotenoides que contuvo aproximadamente 10% en peso de carotenoides se hizo pasar sobre el adsorbente en un tubo de alta presión con un volumen interno de 50 ml. Se utilizó gel de sílice con un área mínima superficial de $165\text{m}^2/\text{g}$ como el adsorbente con una proporción de 4:1 (12g:3g) a la cantidad de alimentación. La extracción se llevó a cabo primero con dióxido de carbono supercrítico a 152.96 kg/cm^2 (150 bar) y 60°C , y luego con dióxido de carbono supercríticos a 254.93 kg/cm^2 (250 bar) y 60°C . En el tercer paso, se utilizó propano casi crítico a 7 MPa, 60°C . Las fracciones se recolectaron. La última fracción consistió de aproximadamente 60% de carotenoides.

Referencias:

1. Y.M. Choo: Palm Oil Carotenoids. The United Nations University Press, Food and Nutrition Bulletin, 15 (1994).
2. C. Lenfant, F.C. Thyron: Extraction of Carotenoids
5 From Palm Oil, I. Physical and Chemical Properties of β -Carotene, Voir OCL 3,3 (1996) 220-226.
3. S.H. Goh, Y.M. Choo, S.H. Ong: Minor Constituents of Palm Oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (1985) 237-240.
4. B.S. Baharin, L.L. You, Y.B. Che Man, and S. Takagi:
10 Effect of Degumming Process on Chromatographic Separation of Carotenes from Crude and Degummed Palm Oil, Journal of Food Lipids 8 (2001) 27-35.
5. C. Lenfant, F.C. Thyron, Extraction of Carotenoids From Palm Oil, II. Isolation Methods, Voir OCL 3,4 (1996) 294-307.
- 15 6. VDI:VDI Warneatlas. VDI Verlag GmbH (1988).
7. V. Ill'es, H.G. Daood, P.A. Biacs, M.H. Gnayfeed, B.M'esz' aros: Supercritical CO₂ and Subcritical Propane Extraction of Spice Red Pepper Oil with Special Regard to Carotenoid and Tocopherol Content. Journal of
20 Chromatographic Science, Vol.37 (1999).
8. M.H. Gnayfeed, H.G. Daood, V. Ill'es, P.A. Biacs: Supercritical CO₂ and Subcritical Propane Extraction of Pungent Paprika and Quantification of Carotenoids, Tocopherols and Capsaicinoids. J. Agric. Food Chem. 49,
25 2761-2766 (2001).

9. G.K. Nagesha, B. Manohar, K. Udaya Sankar: Enrichment of tocopherols in modified soy de-odorizer distillate using supercritical carbon dioxide extraction. Eur. Food Res. Technol. 217:427-433 (2003).
- 5 10. A. Shishikura, K. Fujimoto, T. Kaneda, K. Arai, S. Saito: Concentration of Tocopherols from Soybean Sludge by Supercritical Fluid Extraction. J. Jpn. Oil Chem. Soc. 37, No. 1 (1988).
- 10 11. M. Dreschner, M. Bonakdar: Anreicherung des Kohlenwasserstoffes Squalen in einem Zwischenprodukt der Olivenölherstellung durch Extraktion mit verdichtetem Kohlendioxid. Chemie Ingenieur Technik 73, S. 338-342 (2001).
- 15 12. U. Fleck: Reinigung schwer flüchtiger Substanzen mittels Extraktion mit überkritischen Gasen. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (2000).
13. H. Wang, M. Goto, M. Sasaki, T. Hirose: Separation of α -Tocopherol and Squalene by Pressure Swing Adsorption in Supercritical Carbon Dioxide. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 2753-2758 (2004).
- 20 14. E. Reverchon, G. Lamberti, P. Subra: Modelling and simulation of the supercritical adsorption of complex terpene mixtures. Chemical Engineering Science 53, 3537-3544 (1998).
- 25 15. M. Goto, B.C. Roy, A. Kodama, T. Hirose: Modelling Supercritical Fluid Extraction Process Involving Solute-Solid Interaction. Journal of Chemical

Engineering of Japan 31, 111-111, (1998).

16. C.H. Lee, C.I. Lin: Kinetics of Adsorption of Phospholipids from Hydrated and Alkali-Refined Soy Oil Using Regenerated Clay. Journal of Chemical Engineering of Japan 37, 764-771 (2004).
17. A.M. Cavalcante, L.G. Torres, G.L.V. Coelho: Adsorption of Ethyl Acetate onto Modified Clays and its Regeneration with Supercritical CO₂. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol.22, No. 1, 75-82 (2005).
18. D.G.P. Carneiro, M.F. Mendes, G.L.V. Coelho: Desorption of Toluene from Modified Clays using Supercritical Carbon Dioxide. Brazilian Journal of Chemical Engineering Vol. 21, No .4 , 641-646 (2004).
19. C. Zetzl: Desorption von Sauerstoffverbindungen des Zitrusöls durch überkritisches CO₂. Diplomarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe, (1994).
20. patente europea EP 0363971 A2
21. patente japonesa JP200226723
22. patente de los Estados Unidos No. 6072092,
23. patente europea EP0242148
24. patente japonesa JP63132871
25. patente de los Estados Unidos No. 5157132
26. patente europea EP1398311
27. patente alemana DE 4429506

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito el presente invento, se considera como una novedad y, por lo tanto, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes

5

REIVINDICACIONES:

1. Un proceso para la producción de fracciones altamente enriquecidas de compuestos naturales (tocotrienoles, carotenoides, y esteroides) a partir de aceite de palma o derivados de aceite de palma, caracterizado por un primer paso de separación que comprende la separación de etapas múltiples a contracorriente con fluidos supercríticos y/o casi críticos para eliminar los volátiles superiores (mejor solubles en el fluido supercrítico o casi crítico) en la parte superior, proporcionando una fracción del fondo enriquecida en los compuestos naturales y otra separación de etapas múltiples a contracorriente con fluidos supercríticos y/o casi críticos que eliminan los compuestos naturales blanco en la parte superior, limpiándolos así de las impurezas volátiles inferiores, y un segundo paso que comprende la adsorción y desorción selectiva al adsorber directamente la fracción de la separación a contracorriente que contiene el fluido supercrítico o casi crítico en un adsorbente, y posteriormente eluir la mezcla del adsorbente mediante el mismo u otro fluido supercrítico o casi crítico y

recolectar diferentes fracciones.

2. Un proceso para la producción de fracciones altamente enriquecidas de compuestos naturales (tocotrienoles, carotenoides, y esteroides) provenientes de aceite de palma o derivados de aceite de palma, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de dióxido de carbono supercrítico y/o propano casi crítico a condiciones de operación para la temperatura de 39.85 hasta 109.85°C (313 hasta 383°K), de preferencia entre 49.85 y 89.85°C (323 y 363°K), y presiones de 5 hasta 45 MPa, de preferencia entre 10 y 30 MPa, una proporción de solvente a alimentación de 1 hasta 500, de preferencia entre 50 y 300, utilizando un reflujo de extracto en la parte superior de la columna en la variación de 0.1 hasta 50, de preferencia entre 2 y 20.

3. Un proceso para la producción de fracciones altamente enriquecidas de compuestos naturales (tocotrienoles, carotenoides, y esteroides) a partir de aceite de palma o derivados de aceite de palma, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por un segundo paso que comprende la adsorción y desorción selectiva al adsorber directamente la fracción de la separación a contracorriente que contiene el dióxido de carbono y/o propano en fluido supercrítico o casi crítico, a la misma presión y temperatura o a densidad reducida, en

un adsorbente, gel de sílice, de preferencia un gel de sílice especial, nombre comercial Zeofree, en una proporción de 4 hasta 10, de tal forma que se cargue sólo alguna parte del adsorbente con el material de alimentación entrante; la desorción (elusión, o extracción) se lleva a cabo con el mismo u otro fluido supercrítico o casi crítico en uno o más pasos, de preferencia en dos pasos a presión; en un primer paso de elusión, a presión inferior en la variación de 12 hasta 15 MPa, los compuestos volátiles superiores siguen estando en la mezcla adsorbida que serán eliminados; en una segunda elusión posterior, a una presión mejorada en la variación de 22 hasta 35 MPa, de preferencia 25 MPa, a temperaturas entre 39.85 y 99.85°C (313 y 373°K) se extrajeron los compuestos volátiles inferiores; un tercer paso de elusiones comprende el uso de propano casi crítico a condiciones de 3 hasta 10 MPa, de preferencia 5 hasta 7 MPa.

4. Un proceso para la producción de fracciones altamente enriquecidas de compuestos naturales a partir de aceite de palma o derivados de aceite de palma, de conformidad con las reivindicaciones 1 hasta 3, para fracciones de tococromanol.

5. Un proceso para la producción de fracciones altamente enriquecidas de compuestos naturales a partir de aceite de palma o derivados de aceite de palma, de

conformidad con las reivindicaciones 1 hasta 3, para fracciones de carotenoides.

5 6. Un proceso para la producción de fracciones altamente enriquecidas de compuestos naturales a partir de aceite de palma o derivados de aceite de palma, de conformidad con las reivindicaciones 1 hasta 3, para fracciones de esterol.

10 7. Un proceso para la producción de fracciones altamente enriquecidas de compuestos naturales a partir de aceite de palma o derivados de aceite de palma, de conformidad con las reivindicaciones 1 hasta 3, para la coenzima Q10.

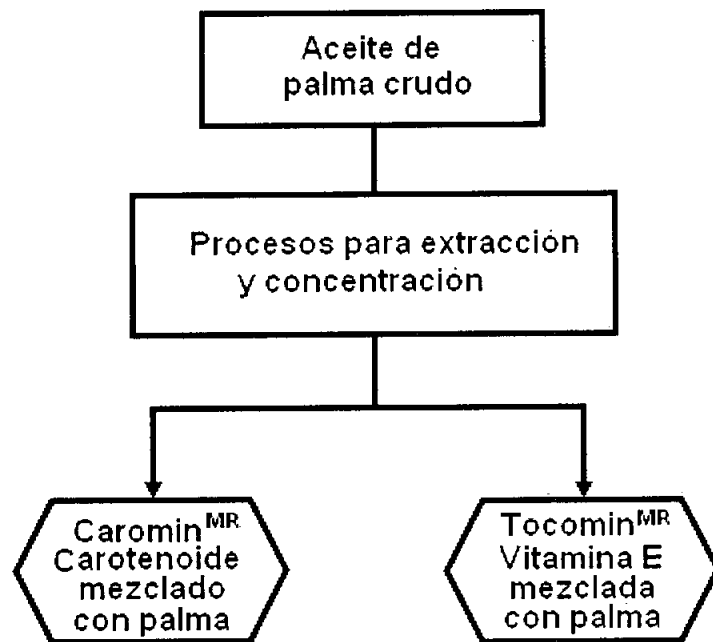


Fig. 1

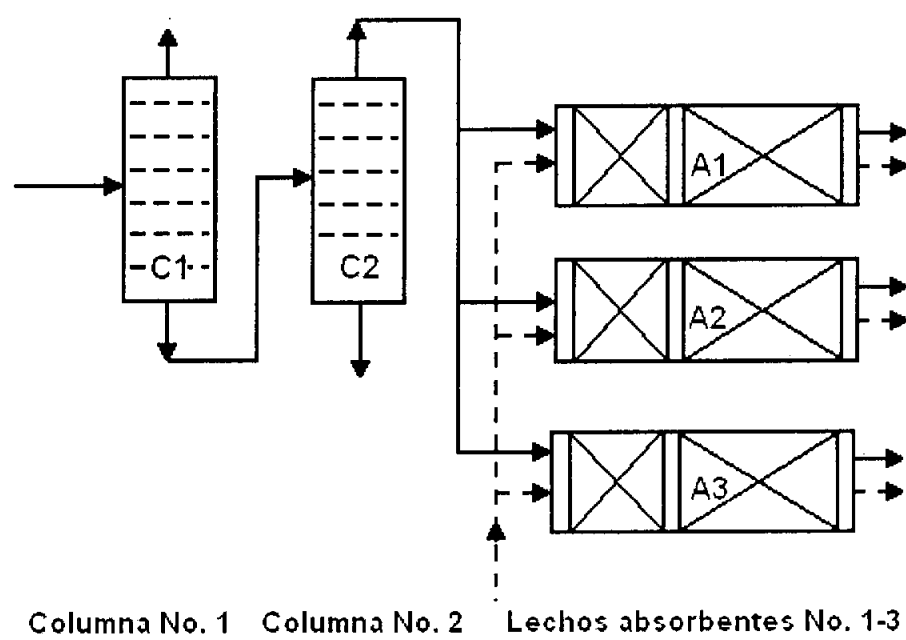


Fig. 2

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
16 August 2007 (16.08.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/090545 A1(51) International Patent Classification:
C11B 1/10 (2006.01) B01D 11/04 (2006.01)

(74) Agent: FLECK, Thomas; Geffckenstrasse 6, 20249 Hamburg (DE).

(21) International Application Number:
PCT/EP2007/000802

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 31 January 2007 (31.01.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
06002687.9 10 February 2006 (10.02.2006) EP(71) Applicant (for all designated States except US):
CAROTECH SDN.BHD. [MY/MY]; Lot 56442, 7/12 Mile, Jalan Ipoh Chemor, 31200 Chemor, Perak (MY).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BRUNNER, Gerd [DE/DE]; Hagedornstrasse 24, 20149 Hamburg (DE). GAST, Kai [DE/DE]; Peiffersweg 7, 22307 Hamburg (DE). CHUANG, Meng-Han [—/DE]; Alter Postweg 26, 21075 Hamburg (DE). KUMAR, Sendil [IN/DE]; Adolf-Wagner-Strasse 10, 21073 Hamburg (DE). CHAN, Philip [DE/DE]; Flottkamp 38a, 24568 Kaltenkirchen (DE). CHAN, Wan, Ping [MY/MY]; 51 Jalan Chin HWA, Taman Chateau, Ipoh, 30250 Perak (MY).

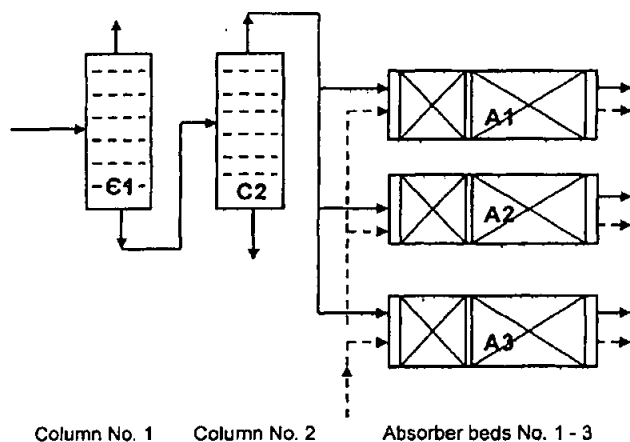
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF HIGHLY ENRICHED FRACTIONS OF NATURAL COMPOUNDS FROM PALM OIL WITH SUPERCRITICAL AND NEAR CRITICAL FLUIDS



(57) Abstract: From palm oil valuable compounds like the tocopherols, carotenoids, phytosterols, and others can be derived. Enrichment to highly concentrated fractions is hindered by the enormous number of components involved, the very low volatility, the very low solubility of many of the compounds in organic solvents, and the high viscosity of the mixtures to be processed. Starting materials for the new process are enriched fractions of tocopherols (about 20 to about 50 wt.-%) and/or carotenoids (about 10 to 30 wt.-%) from palm oil obtained by conventional processes, or by counter current multistage processes with supercritical carbon dioxide. These processes, not addressed here, may comprise: Removal of free fatty acids, transesterification of the triglycerides to methyl or ethyl esters, removal of the esters, e.g. by short path distillation, separation of the tocopherol fraction

from the carotenoid fraction by cooling. In the new process, fractions derived from crude palm oil, already enriched to some extent in tocopherols, carotenoids, phytosterols, and others, are being treated by supercritical fluid technology in a unique combination of counter current separation with selective adsorption and desorption using supercritical fluids. A first enrichment, comprising one or more separation steps by application of a near critical or a supercritical fluid in a single or multistage (counter current) separation process is combined appropriately with a second enrichment step wherein the product of the first enrichment step is directly adsorbed on an adsorbent (silicagel) by passing the product flow over a fixed bed of adsorbent without substantial pressure change, and subsequent desorption with the same (or an other) near critical or supercritical fluid at the same or a different pressure as in the first separation, or by a pre-designed sequence of pressures and temperatures. For the tocopherol enrichment, carbon dioxide at near critical conditions above the critical temperature of carbon dioxide is used. For the carotenoid enrichment, propane at near critical conditions below the critical temperature of propane is used.

WO 2007/090545 A1



For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

RAFFAY & FLECK
Attn. Fleck, Thomas
Geffckenstrasse 6
D-20249 Hamburg
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN

5. JUNI 2007

RAFFAY & FLECK

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year)

01/06/2007

Frist: 10.10.07

VF: 10.10.07

Applicant's or agent's file reference

4691/13

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/EP2007/000802

International filing date
(day/month/year)

31/01/2007

Applicant

CAROTECH SDN. BHD.

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the International Search Report.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 338.82.70

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

Carote 1.8.07
C.11.7.07
27.6.07

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. ☐ **With regard to the protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2. the applicant is notified that:

- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority



European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chloe Pasturel

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the *PCT Applicant's Guide*, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions, respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report and the written opinion of the International Searching Authority, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Annexes B1 and B2).

The attention of the applicant is drawn to the fact that amendments to the claims under Article 19 are not allowed where the International Searching Authority has declared, under Article 17(2), that no international search report would be established (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, paragraph 296).

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 4691/13	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP2007/000802	International filing date (day/month/year) 31/01/2007	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 10/02/2006
Applicant CAROTECH SDN. BHD.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No. III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 2
☒ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/000802A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11B1/10 B01D11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, FSTA, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JUNGER, M.: "Gegenstromtrennung von schwerflüchtigen Naturstoffen mit überkritischen Gasen unter Verwendung von Schleppmitteln, Ph.D. Thesis" 2000, HAMBURG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, HAMBURG, GERMANY, XP002392988 pages 74-75 pages 123-125	1-7
X	GAST, K., JUNGER, M., SAURE, C., AND BRUNNER, G.: "Purification of tocochromanols from edible oil" JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS., vol. 34, 2005, XP002392985 USPPA PRESS. page 22, column 2, paragraph 3 - page 24, column 2, paragraph 2 ----- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2007

Date of mailing of the international search report

01/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rooney, Kevin

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 38 459 A1 (PETER, SIEGFRIED, PROF. DR., 91080 UTTENREUTH, DE) 26 March 1998 (1998-03-26) figure 1; examples 4-6 -----	1-7
X	BRUNNER, G.: "Fractionation of fats with supercritical carbon dioxide" EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 102, no. 3, 2000, pages 240-244, XP002392986 DEWILEY VCH VERLAG, WEINHEIM. the whole document -----	1-7
X	DE 10 2004 041612 A1 (MALAYSIAN PALM OIL BOARD, KAJANG) 24 March 2005 (2005-03-24) the whole document -----	1-7
A	WO 2005/075614 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS; UNIVERSIDAD AUTONOMA) 18 August 2005 (2005-08-18) page 1, lines 15-20; examples 1,2 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/000802

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19638459	A1	26-03-1998	AU	4554897 A	14-04-1998
			WO	9812288 A1	26-03-1998
			ID	19206 A	28-06-1998
			IN	188738 A1	02-11-2002
DE 102004041612	A1	24-03-2005	CN	1651362 A	10-08-2005
			JP	2005087998 A	07-04-2005
WO 2005075614	A	18-08-2005	ES	2238183 A1	16-08-2005

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/EP2007/000802

International filing date (day/month/year)
31.01.2007

Priority date (day/month/year)
10.02.2006

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C11B1/10 B01D11/04

Applicant
CAROTECH SDN.BHD.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Date of completion of
this opinion

See form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Rooney, Kevin

Telephone No. +31 70 340-3931



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2007/000802

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material:

- ☐ a sequence listing
- ☐ table(s) related to the sequence listing

b. format of material:

- ☐ on paper
- ☐ in electronic form

c. time of filing/furnishing:

- ☐ contained in the international application as filed.
- ☐ filed together with the international application in electronic form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/EP2007/000802

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-7</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-7</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-7</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V.

1 Reference is made to the following documents:

- D1 : JUNGFER, M.: "Gegenstromtrennung von schwerflüchtigen Naturstoffen mit überkritischen Gasen unter Verwendung von Schleppmitteln, Ph.D. Thesis" 2000, HAMBURG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY , HAMBURG, GERMANY , XP002392988
- D2 : GAST, K., JUNGFER, M., SAURE, C., AND BRUNNER, G.: "Purification of tocochromanols from edible oil" JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS., vol. 34, 2005, XP002392985 USPPA PRESS.
- D3 : DE 196 38 459 A1 (PETER, SIEGFRIED, PROF. DR., 91080 UTTENREUTH, DE) 26 March 1998 (1998-03-26)
- D4 : BRUNNER, G.: "Fractionation of fats with supercritical carbon dioxide" EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 102, no. 3, 2000, pages 240-244, XP002392986 DEWILEY VCH VERLAG, WEINHEIM.
- D5 : DE 10 2004 041612 A1 (MALAYSIAN PALM OIL BOARD, KAJANG) 24 March 2005 (2005-03-24)

2 Clarity

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 1-7 are not clear.

2.1 Claims 1-7 variously use terms such as "highly enriched", "natural compounds", "Palm oil derivatives", "near critical", "higher volatile", "low volatile" which have no clearly defined meaning in the art and as such bring obscurity to the terms to which they refer.

2.2 In addition, claims 1 and 3 as drafted are very unclear as to the exact sequence of steps to be followed and the essential features thereof, thus making a comparison with the prior art difficult.

2.3 The use of brackets in claims 1-3 does not limit the scope of these claims. By replacing

the relevant terms with suitable expressions, the Applicant could overcome this objection.

3 Novelty

Furthermore, the above-mentioned lack of clarity notwithstanding, the subject-matter of claims 1-7 is not new in the sense of Article 33(2) PCT, and therefore the criteria of Article 33(1) PCT are not met.

3.1 The document D1 discloses methods of separating tocopherols and carotenoids from palm oil by means of two counter current supercritical fluid extraction steps whereby an enriched bottom fraction from a first step is passed to a second step, producing an enriched top fraction. This latter fraction then may be further purified by elution from a selective adsorbent. Solvents advised for use in these steps include CO₂ and propane. Furthermore, adsorbents and supercritical conditions are recommended which appear to anticipate all of the conditions chosen in the present application (see D1: the whole document). It seems therefore that claims 1-7 of the present application do not satisfy the requirements of the PCT with respect to novelty.

4 Inventive Step

The applicant should note that the documents D2-D5 all make reference to processes which differ in minor ways from the process of the present application. These documents should be considered as prejudicial should the question of inventivity arise (Article 33 (3) PCT; See D2-D5: as cited in the search report).

57

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-079059-00000-0000

Fecha: 2008-07-30 15:21:30 Dep. 2020 NUECREACION
 Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

Comercio
SUPERINTENDENCIA

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 ☐

SIBY
Firma Responsable

Fecha Julio 30-08

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

58

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D^a ALEMAN DILIA MARIA

REFERENCIA	Radicación No.	8 79059
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/000802
	Fecha inicio fase nacional	10/09/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	11843

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. 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.

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, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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.

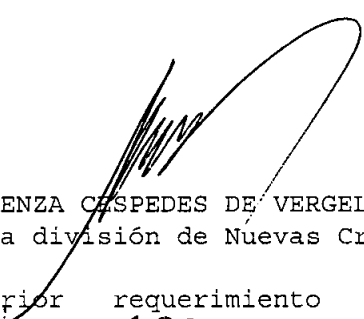
Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

59

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 8 79059



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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 19 SET. 2008
jfernand