

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 860**

21 Número de solicitud: 201100163

51 Int. Cl.:

B01D 11/02 (2006.01)

A23L 1/30 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

07.02.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.09.2012

Fecha de la concesión:

01.07.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

11.07.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE JAÉN (100.0%)
OTRI - CAMPUS LAS LAGUNILLAS S/N EDIF. B 1
23071 JAÉN (Jaén) ES**

72 Inventor/es:

**ALTAREJOS CABALLERO, Joaquin;
SALIDO RUIZ, Sofia;
LINARES PALOMINO, Pablo Jesús;
NOGUERAS MONTIEL, Manuel;
SÁNCHEZ RODRIGO, Adolfo y
PÉREZ BONILLA, Mercedes**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE MADERA DE OLIVO Y EXTRACTOS ENRIQUECIDOS EN PRODUCTOS DE INTERÉS ALIMENTARIO.**

57 Resumen:

Procedimiento de extracción de madera de olivo y extractos enriquecidos en productos de interés alimentario.

El procedimiento de extracción de madera de olivo comprende las etapas de: (a) extracción de la madera con etanol, (b) concentración del extracto etanólico, precipitación del extracto etanólico y filtración del mismo, (c) hidrólisis del extracto etanólico concentrado y filtrado obtenido en la etapa (b), mediante su tratamiento con una disolución acuosa ácida, (d) adición de una disolución acuosa básica, (e) extracción con diclorometano, (f) extracción de la fase acuosa de la etapa (e) con acetato de etilo. El procedimiento permite obtener extractos enriquecidos en productos de alto valor añadido, tales como hidroxitirosol, oleuropeína y ácido elenólico, junto con D-manitol, todos ellos útiles, entre otros, en el sector de la alimentación.

ES 2 386 860 B1

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de madera de olivo, en particular de virutas de madera, así como a extractos de madera de olivo enriquecidos en productos de alto valor añadido, tales como hidroxitirosol, oleuropeína y ácido elenólico, junto con D-manitol, útiles en el sector de la alimentación.

Estado de la técnica

15 El olivo (*Olea europaea* L., Oleaceae) es uno de los árboles frutales más importantes de los países de la cuenca del Mediterráneo y ocupa más de 8.000.000 ha de suelo cultivado a nivel mundial. El número de olivos en España ronda los 300 millones, siendo el país con más olivos del mundo, seguido a distancia por Grecia e Italia. El fruto del olivo se utiliza para obtener aceituna de mesa y principalmente para obtener aceite de oliva, cuyos aspectos nutricionales y beneficiosos para la salud lo convierten en un aceite vegetal muy apreciado por los consumidores. Ello justifica el alto número de estudios existentes sobre la composición química de la aceituna y del aceite de oliva y sobre las actividades biológicas de los compuestos identificados. Durante el proceso de elaboración del aceite de oliva se generan cantidades importantes de residuos, en los cuales se han detectado algunos componentes con propiedades antioxidantes ya identificados en la aceituna y el aceite. Así, son numerosas las patentes existentes encaminadas a la recuperación de compuestos de valor añadido a partir de residuos, tales como el orujo y el alpeorujo: EP 1953133; EP 1623960; WO

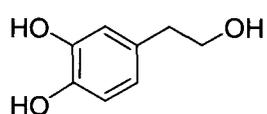
2008142178; WO 2008067976; US 2002058078; WO 2004009206; WO 2002064537; y el hueso de aceituna: ES 2145701.

Si bien la obtención de aceite de oliva genera residuos,
5 también el cultivo del olivo origina anualmente un volumen considerable de biomasa procedente de la poda del árbol. Una hectárea de olivar origina de 1.000 a 3.000 kilos de subproductos al año, lo cual significa que sólo en España se están generando anualmente más de dos millones de toneladas de
10 un material orgánico infrutilizado. Por ello, y teniendo en cuenta que se trata de un material vegetal abundante y completamente renovable, parece bien justificado el considerable esfuerzo científico-técnico que viene desarrollándose en los últimos años para encontrar
15 aplicaciones que proporcionen mayor valor añadido a este importante subproducto agrícola. En este sentido, los intentos para revalorizar las hojas de olivo ya se recogen en diversas patentes sobre la obtención de extractos de hojas de olivo, como son: WO 2005075614; EP 1582512; US 5714150; EP 1389465,
20 así como patentes referidas a la aplicabilidad de dichos extractos en alimentación, cosmética y farmacia: WO 200147537; WO 2003080008; FR 2507477; EP 937455; EP 200378256; JP 2001181198; EP 0937455; US 20030152656. Sin embargo, hay que destacar que son muy pocos los estudios que se conocen sobre
25 la composición química y aplicaciones de los extractos de madera de olivo procedentes de la poda del olivar.

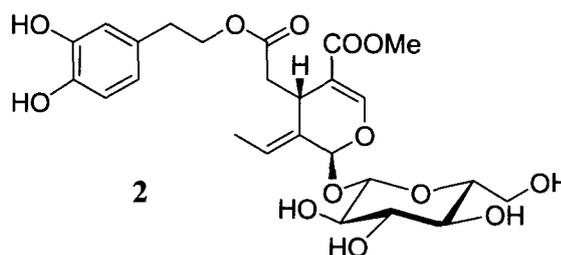
Por otro lado, el valor de los componentes de los extractos de la madera ha sido puesto de manifiesto en patentes en las que
30 se aplican los mismos en diferentes campos: hidroxitirosol [JP 2009191012; EP 1915991; WO 2008006581; US 2003108651; WO 2001076579; WO 2008143137], oleuropeína [US 2004097428; US 2004048808; FR 2507477; IT 2004CS0001; JP 2009191012; WO 2008108817], D-manitol [ES 2056745] y ácido elenólico [JP
35 2009114130; DE 2141255; GB 1256092; App. Microbiol. 1973, 26, 777-82].

Si bien es conocida la presencia de hidroxitirosol y oleuropeína en extractos de madera de olivo, aún no se ha descrito un procedimiento de extracción de madera de olivo que permita obtener extractos enriquecidos en esos productos y que constituyan una alternativa adecuada a los obtenidos de otros residuos o subproductos del olivo.

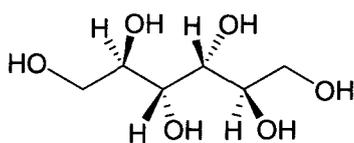
Sería por lo tanto deseable desarrollar un procedimiento optimizado de extracción de madera de olivo que permitiera obtener extractos enriquecidos en productos de alto valor añadido, tales como hidroxitirosol (1), oleuropeína (2), D-manitol (3) y ácido elenólico (4), aportando de ese modo un mejor aprovechamiento de este subproducto agrícola infrutilizado.



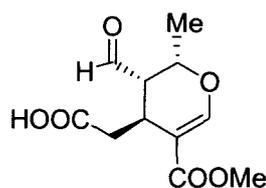
1



2



3



4

Exposición de la invención

20

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de madera de olivo, preferentemente de virutas de madera, que comprende:

- (a) extracción de la madera con etanol, preferentemente con etanol del 96%,
- 25

(b) concentración y precipitación del extracto etanólico y filtración del residuo obtenido,

(c) hidrólisis del extracto etanólico concentrado y filtrado obtenido en la etapa (b), mediante su tratamiento con una disolución acuosa ácida,

(d) adición de una disolución acuosa básica,

(e) extracción con diclorometano,

(f) extracción de la fase acuosa de la etapa (e) con acetato de etilo.

10

Otro objeto de la presente invención son los extractos de madera de olivo enriquecidos en productos de alto valor añadido, tales como hidroxitirosol, oleuropeína y ácido elenólico, así como el producto puro D-manitol, obtenibles en el procedimiento de acuerdo con la invención.

15

Es decir, la extracción de la madera con etanol de la etapa (a) y la concentración del extracto etanólico, la precipitación y la filtración en la etapa (b) permite obtener el sólido identificado como D-manitol.

20

A continuación, se elimina el disolvente del extracto etanólico filtrado en la etapa (b), a presión reducida, y se obtiene un extracto seco que contiene oleuropeína.

25

Tras la extracción de la mezcla obtenida en las etapas (c) y (d) con diclorometano en la etapa (e), se obtiene un extracto del que se elimina el disolvente a presión reducida, rindiendo un extracto seco que contiene ácido elenólico.

30

Y finalmente, de la extracción de la fase acuosa de la etapa (e) con acetato de etilo en la etapa (f), se obtiene un extracto del que se elimina el disolvente a presión reducida, rindiendo un extracto seco que contiene hidroxitirosol.

35

Los autores de la presente invención han conseguido desarrollar un procedimiento de extracción de madera de olivo que mejora considerablemente el modo de extracción y la eficacia deseada del procedimiento. Al mismo tiempo permite
5 obtener extractos con actividad antioxidante y antimicrobiana, como son los extractos de oleuropeína, ácido elenólico e hidroxitirosol, junto con D-manitol, conocido edulcorante. Estos compuestos son de interés en el sector alimentario, entre otros.

10

Los procedimientos conocidos en el estado de la técnica para la obtención de 1, 2, 3 y 4 utilizan como fuente de obtención otras partes del olivo o residuos generados en la recolección y procesado de la aceituna, no habiendo referencia alguna a la
15 madera de olivo como fuente de estos productos.

15

Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta varias ventajas frente a los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. En primer lugar, se utiliza la
20 madera de olivo, que es un subproducto agrícola de bajo valor para otras aplicaciones conocidas. Además, la producción de este residuo es anualmente alta. Las virutas de madera después de ser tratadas según los procedimientos recogidos en esta invención pueden utilizarse para muchos de los usos que
25 actualmente se están dando a la madera de olivo, como por ejemplo como fuente energética. Pero sobre todo, el procedimiento de acuerdo con la invención permite obtener un compuesto puro y tres extractos enriquecidos en un compuesto concreto, todos ellos de alto valor añadido. Es importante
30 señalar, que los extractos obtenidos no requieren de una etapa de decoloración como sí se requiere, por ejemplo, en los extractos de hoja de olivo que se utilizan en la actualidad. Además, existe una gran demanda de este tipo de productos naturales obtenibles de un material vegetal abundante y
35 completamente renovable.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento para la obtención de extractos de madera de olivo enriquecidos en productos de alto valor añadido consiste en las siguientes etapas:

En la etapa (a) se somete la madera de olivo, preferentemente en forma de virutas, a una extracción sólido-líquido con etanol, preferentemente con etanol del 96%.

10

Una vez finalizada la extracción de la madera con etanol, en la etapa (b) se concentra el extracto etanólico, preferentemente hasta 1/10 parte del volumen inicial, produciéndose la precipitación de un sólido blanco. La posterior filtración del precipitado de la etapa (b) permite obtener D-manitol (3), tal y como se confirmó comparando los datos espectroscópicos de este compuesto con los recogidos en bibliografía, y un extracto enriquecido en oleuropeína (2). El D-manitol obtenido representa un 1,2% en peso, respecto al peso de madera, y puede emplearse en el sector de la alimentación como educolorante. Del extracto etanólico filtrado de la etapa (b) se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un extracto seco que contiene oleuropeína (2). El extracto obtenido representa un 9,6% en peso, respecto al peso de madera. El análisis de dicho extracto mediante HPLC, y comparándolo con patrones, indicó que el compuesto mayoritario era oleuropeína (2), presente en un 11,6%. El extracto obtenido puede emplearse en el sector de la alimentación como antioxidante, retardando la oxidación y deterioro de los alimentos.

30

En la etapa (c) se efectúa la hidrólisis del extracto etanólico concentrado obtenido en la etapa (b), mediante su tratamiento con una disolución acuosa ácida, como por ejemplo, agua acidulada con HCl, preferiblemente en un rango de pH de 1 a 2, y más preferiblemente de 1,5, y se calienta la disolución

35

a 90-95°C hasta la desaparición en HPLC de la señal de oleuropeína (2).

Posteriormente, en la etapa (d) se añade una disolución acuosa básica, como por ejemplo una disolución acuosa de NaHCO₃, hasta alcanzar un pH en un rango de entre 5 y 6, preferiblemente de 5,5 y se extrae con CH₂Cl₂ calentando a 30-35 °C durante 5 minutos.

Tras la extracción con diclorometano en la etapa (e), de la mezcla obtenida en las etapas (c) y (d), se obtiene un extracto del que se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un extracto seco que contiene ácido elenólico (4). El extracto obtenido representa un 1,4% en peso, respecto al peso de madera. El análisis de dicho extracto mediante HPLC, y comparándolo con patrones, indicó que el compuesto mayoritario era ácido elenólico (4), presente en un 34,6%. El extracto obtenido puede emplearse en el sector de la alimentación, como antimicrobiano, favoreciendo la conservación de los alimentos.

Y finalmente, en la etapa (f), la fase acuosa de la etapa (e) se extrae con acetato de etilo, para obtener un extracto enriquecido en hidroxitirosol (1), del que se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un extracto seco que contiene hidroxitirosol (1). El extracto obtenido representa un 1,2% en peso, respecto al peso de madera. El análisis de dicho extracto mediante HPLC, y comparándolo con patrones, indicó que el compuesto mayoritario era hidroxitirosol (1), presente en un 25,5%. El extracto obtenido puede emplearse en el sector de la alimentación como antioxidante, retardando la oxidación y deterioro de los alimentos.

El procedimiento inventivo permite obtener extractos enriquecidos en compuestos de alto valor añadido útiles en el

sector de la alimentación. Es decir, el extracto enriquecido en oleuropeína (2) y el extracto enriquecido en hidroxitirosol (1) poseen propiedades antioxidantes, mientras que el extracto enriquecido en ácido elenólico (4) posee propiedades antimicrobianas. Además, se obtiene D-manitol (3), utilizado como educolorante.

En un modo de realización de la invención, el extracto enriquecido en oleuropeína (2) y el extracto enriquecido en hidroxitirosol (1) poseen capacidad para la protección de carne fresca frente a la oxidación.

Los extractos enriquecidos en oleuropeína (2) y en hidroxitirosol (1) han sido evaluados en cuanto a su actividad antioxidante mediante el ensayo de captura del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Una muestra comercial de hidroxitirosol (99% de pureza) ha sido también evaluada y tomada como referencia. Cada medida se hizo por triplicado y la capacidad de captura de radicales libres de los extractos y de la referencia se expresaron en términos de concentración de antioxidante ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) requerida para disminuir la concentración inicial de DPPH[•] al 50% (concentración eficiente, EC₅₀).

Los valores de EC₅₀ obtenidos son los siguientes: 48,4 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (extracto enriquecido en oleuropeína), 16,8 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (extracto enriquecido en hidroxitirosol) y 6,1 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (hidroxitirosol de referencia).

Los extractos enriquecidos en oleuropeína (2) y en hidroxitirosol (1) han sido ensayados para su aplicación en la conservación de alimentos mediante la evaluación organoléptica de hamburguesas preparadas con carne de paleta de cerdo picada. A la carne se le adicionó un preparado comercializado por la empresa DOMCA S.A. (preparado SG DMC), en ausencia (hamburguesa "blanco") o presencia de antioxidantes y

conservantes utilizados habitualmente en hamburguesa fresca (hamburguesa "control"), o bien mezclando la carne y el preparado SG DMC con extracto de romero comercial o con los extractos enriquecidos en oleuropeína (2) y en hidroxitirosol (1). La evaluación organoléptica de las hamburguesas consistió en la detección de olores, colores y sabores en las hamburguesas frescas recién preparadas y a lo largo de 5 días de almacenamiento en cámara frigorífica a 4 °C.

10 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

Ejemplo 1:

15

Una pieza de madera de olivo (*Olea europaea* L. variedad Picual) se cortó de un árbol en época de poda. Se dejó secar y se convirtió en virutas. Las virutas (1 kg) se extrajeron calentándolas durante 2 h a reflujo con 17 l de etanol del 96%. El extracto obtenido se concentró hasta 1/10 parte del volumen inicial, por eliminación del disolvente a presión reducida a temperatura inferior a 40 °C, y se filtraron 11,80 g de un precipitado blanco (3). A continuación, el extracto filtrado se llevó a sequedad, por eliminación del disolvente a presión reducida a temperatura inferior a 40 °C, resultando 95,55 g de extracto concentrado de oleuropeína (11,6% de 2; 3,7% de 1).

20
25

Ejemplo 2:

30

El extracto de oleuropeína (95,55 g) se suspendió en 2 l de agua y se adicionaron 400 ml de disolución acuosa de HCl 0,1 M. Esta mezcla se calentó durante 4 h a 90-95 °C. A continuación se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionaron 300 ml de disolución acuosa de NaHCO₃. La fase acuosa resultante se extrajo tres veces consecutivas con 400

35

ml de CH_2Cl_2 , calentando a 30-35 °C durante 5 minutos. El extracto de diclorometano así obtenido se llevó a sequedad por eliminación del disolvente a presión reducida, a temperatura inferior a 40 °C, y se obtuvieron 14,14 g de extracto de ácido elenólico (34,6% de 4).

Ejemplo 3:

La fase acuosa extraída en el ejemplo 2 se reextrajo tres veces consecutivas con 800 ml de AcOEt, calentándolo a 50-55 °C durante 5 minutos. El extracto de acetato de etilo así obtenido se llevó a sequedad por eliminación del disolvente a presión reducida, a temperatura inferior a 40 °C, y se obtuvieron 11,70 g de extracto de hidroxitirosol (25,5% de 1).

Ejemplo 4:

En el ensayo de evaluación de la capacidad de los extractos de oleuropeina (2) e hidroxitirosol (1) para capturar el radical DPPH, como medida de la actividad antioxidante de dichos extractos, se prepararon disoluciones metanólicas a diferentes concentraciones ($2 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $50 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) de cada extracto y de una muestra comercial de hidroxitirosol (99% de pureza), que se tomó como referencia. Se mezclaron en una cubeta de 1 cm de paso 1,2 ml de cada una de estas disoluciones con 2,4 ml de disolución metanólica de DPPH[•] ($\sim 7 \times 10^{-5}$ M; con absorbancia de 515 nm de $0,80 \pm 0,03$ AU; la concentración exacta de DPPH[•] ha sido calculada de la recta de calibración correspondiente). Las cubetas se agitaron y mantuvieron en oscuridad durante 15 minutos antes de medirse la absorbancia a 515 nm en un espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer Lambda 19. Cada medida se hizo por triplicado y la capacidad de captura de radicales libres de las muestras y de la referencia se expresaron en términos de la concentración de extracto o referencia ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) requerida para disminuir la

concentración inicial de DPPH[•] al 50% (concentración eficiente, EC₅₀).

Ejemplo 5:

5

El análisis cualitativo de los extractos obtenidos de madera de olivo, conteniendo oleuropeína (2), ácido elenólico (4) e hidroxitirosol (1), se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplado a un espectrómetro de masas (MS). El cromatógrafo (Agilent 1100) estuvo equipado con un detector de diodos en serie y una columna analítica de fase reversa C 18 Waters Spherisorb[®] S5 ODS2 (250 mm × 3 mm, 5 μm), termostaticada en un horno a 30 °C. El espectrómetro de masas (Esquire 6000) estuvo equipado con una fuente de ionización a presión atmosférica, electrospray (ESI) y una trampa de iones como analizador.

El análisis cuantitativo de los compuestos 1, 2 y 4 en los extractos de oleuropeína, de ácido elenólico y de hidroxitirosol se llevó a cabo según el método de estándar externo y en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (Waters 600E), equipado con un detector de diodos en serie y empleando una columna analítica de fase reversa C 18 Waters Spherisorb[®] S5 ODS2 (250 mm × 3 mm, 5 μm), termostaticada en un horno a 30 °C. Las muestras se prepararon a una concentración de 1 mg·ml⁻¹ y 10 mg·ml⁻¹, y el volumen de inyección fue de 10 μl. La elución de la muestra se consiguió adecuadamente trabajando a un flujo de 0,7 ml·min⁻¹ y con un gradiente lineal de mezclas de metanol (A) y agua (B), ambos disolventes acidulados con un 0,2% de ácido acético, de 20% a 70% de A, durante 55 minutos.

Ejemplo 6:

A una porción de 200 g de carne de paleta de cerdo picada se le añadieron 10 g de preparado SG DMC disuelto en 10 ml de agua y se movió todo hasta obtener una mezcla completa. Las hamburguesas, de aproximadamente 100 g cada una, preparadas a 5 10 °C, se colocaron en una bandeja, se envolvieron en plástico alimentario y se almacenaron en una cámara frigorífica a 4 °C, durante 5 días. Las hamburguesas así preparadas fueron tomadas como blanco. Para las hamburguesas control, además de los 10 g de preparado SG DMC, se adicionaron 0,1 g de ácido ascórbico, 10 0,05 g de ácido cítrico y 0,1 g de sulfito sódico. Las hamburguesas que se evaluaron en la presente invención incorporaban a las hamburguesas utilizadas como blanco 500 ppm de extracto de romero comercial, de extracto de oleuropeína (2) o de extracto de hidroxitirosol (1), disueltos en 2 ml de 15 una mezcla 1:1 de glicerina:agua. Las propiedades organolépticas de las hamburguesas fueron evaluadas por un panel de expertos de la empresa DOMCA S.A.

Como resultado de este experimento, tanto el uso del extracto 20 enriquecido en oleuropeína (2) como del extracto enriquecido en hidroxitirosol (1) permitió mantener el color original de la hamburguesa después de 5 días de almacenamiento en una cámara frigorífica a 4 °C, lo cual confirmó su capacidad de protección de carne fresca frente a la oxidación. Además, las 25 hamburguesas preparadas con extractos enriquecidos en 1 y 2 se cocinaron y degustaron, sin que pudieran detectarse olores y sabores distintos a los de las hamburguesas control.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de extracción de madera de olivo que
5 comprende
- (a) extracción de la madera con etanol,
 - (b) concentración y precipitación del extracto etanólico y filtración del residuo obtenido,
 - (c) hidrólisis del extracto etanólico concentrado obtenido
10 en la etapa (b) mediante su tratamiento con una disolución acuosa ácida,
 - (d) adición de una disolución acuosa básica,
 - (e) extracción con diclorometano,
 - (f) extracción de la fase acuosa de la etapa (e) con acetato
15 de etilo.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la etapa (a) comprende la extracción de virutas de madera de olivo con etanol del 96%.
- 20
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde tras la extracción de la madera con etanol en la etapa (a) y la concentración del extracto etanólico, la precipitación y la filtración en la etapa (b), el residuo
25 obtenido comprende D-manitol.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde del extracto etanólico filtrado de la etapa (b) se elimina el disolvente a presión
30 reducida obteniéndose un extracto seco que contiene oleuropeína.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la hidrólisis del extracto etanólico concentrado de la etapa (c) se lleva a cabo por
35 tratamiento con una disolución acuosa ácida, en un rango de pH

de 1 a 2, y la posterior adición de una disolución acuosa básica de la etapa (d) se lleva a cabo hasta alcanzar un pH en un rango de 5 y 6.

5 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde tras la extracción de la mezcla obtenida en las etapas (c) y (d) con diclorometano en la etapa (e) se obtiene un extracto, del que se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un extracto seco
10 que contiene ácido elenólico.

 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde de la extracción de la fase acuosa de la etapa (e) con acetato de etilo en la etapa (f)
15 resulta un extracto, del que se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un extracto seco que contiene hidroxitirosol.

 8. El extracto enriquecido en oleuropeína obtenible mediante
20 un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que posee propiedades antioxidantes.

 9. El extracto enriquecido en ácido elenólico obtenible
25 mediante un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que posee propiedades antimicrobianas.

 10. El extracto enriquecido en hidroxitirosol obtenible
30 mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que posee propiedades antioxidantes.

 11. El extracto enriquecido en oleuropeína, según la
35 reivindicación 8, caracterizado por su capacidad de protección de la carne fresca frente a la oxidación.

12. El extracto enriquecido en hidroxitirosol, según la reivindicación 10, caracterizado por su capacidad de protección de la carne fresca frente a la oxidación.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201100163

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.02.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **B01D11/02** (2006.01)
A23L1/30 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	PEREZ-BONILLA MERCEDES et al. Isolation and identification of radical scavengers in olive tree (<i>Olea europaea</i>) wood. Journal of Chromatography A ABR 21 2006. Vol. 1112, No. 1-2, Páginas: 311-318. Isbn: ISSN 0021-9673. Todo el documento, en particular, resumen, figura 1, pág. 312, columna 1ª, último párrafo a columna 2ª, último párrafo y pág. 315, columna 1ª, párrafos 2º y 3º.	1,2,4,6-9
X	PÉREZ-BONILLA M et al.: "LA MADERA DE OLIVO COMO NUEVA FUENTE DEANTIOXIDANTES NATURALES" Comunicación TEC-26 en Expoliva 2003 -Foro de la Tecnología y la Calidad- Jaén 2003 [en línea] Recuperado el 05.10.2011, Recuperado de Internet: href="http://www.expoliva.com/expoliva2003/symposium/comunicaciones/Tec-26-Texto.pdf">, todo el documento, en particular, ver "Resultados".	1,2,4
X	ES 2125815 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.03.1999, columna 1ª, último párrafo; columna 2ª, párrafos 1º,3º; reivindicaciones 2,3.	9-12
A	ES 2051238 A1 (INGENIERIA Y DESARROLLO AGRO I) 01.06.1994, todo el documento.	1-12
A	EP 1795201 A1 (MEDITERRANEAN AGRONOMIC INST O) 13.06.2007, todo el documento.	1-12
A	WO 03066034 A2 (LAVIPHARM SA et al.) 14.08.2003, todo el documento, en particular, pág. 6, 2º párrafo.	1-12
A	ES 2056745 A1 (UNIV GRANADA) 01.10.1994, todo el documento.	3
A	US 2005103711 A1 (EMMONS WAYNE et al.) 19.05.2005, todo el documento.	1,2,4,8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.10.2011

Examinador
A. Maquedano Herrero

Página
1/4

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

B01D, A23L

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

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.10.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones 9-12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 3, 5	SI
	Reivindicaciones 1, 2, 4, 6-12	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	PEREZ-BONILLA MERCEDES et al. Isolation and identification of radical scavengers in olive tree (<i>Olea europaea</i>) wood. Journal of Chromatography A ABR 21 2006. Vol. 1112, No. 1-2, Páginas: 311-318. Isbn: ISSN 0021-9673. Todo el documento, en particular, resumen, figura 1, pág. 312, columna 1ª, último párrafo a columna 2ª, último párrafo y pág. 315, columna 1ª, párrafos 2º y 3º.	
D02	PÉREZ-BONILLA M et al.: "LA MADERA DE OLIVO COMO NUEVA FUENTE DEANTIOXIDANTES NATURALES" Comunicación TEC-26 en Expoliva 2003 -Foro de la Tecnología y la Calidad- Jaén 2003 [en línea] Recuperado el 05.10.2011, Recuperado de Internet: href=<"http://www.expoliva.com/expoliva2003/simposium/comunicaciones/Tec-26-Texto.pdf">, todo el documento, en particular, ver "Resultados".	
D03	ES 2125815 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS)	01.03.1999
D04	ES 2051238 A1 (INGENIERIA Y DESARROLLO AGRO I)	01.06.1994
D05	EP 1795201 A1 (MEDITERRENEAN AGRONOMIC INST O)	13.06.2007
D06	WO 03066034 A2 (LAVIPHARM SA et al.)	14.08.2003
D07	ES 2056745 A1 (UNIV GRANADA)	01.10.1994
D08	US 2005103711 A1 (EMMONS WAYNE et al.)	19.05.2005

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

La solicitud se refiere a un procedimiento de extracción de madera de olivo para extraer distintas sustancias como D-manitol, oleuropeína, ácido elenólico e hidroxitirosol. Así mismo, reivindica el uso de los extractos de oleuropeína e hidroxitirosol como antioxidantes alimentarios y el de ácido elenólico como agente antimicrobiano.

El procedimiento consta de diferentes etapas de extracción con disolventes como etanol, diclorometano y acetato de etilo e incluye una hidrólisis ácida.

D01-D03 constituyen el estado de la técnica más cercano a la solicitud.

D01 se refiere a un procedimiento de extracción de madera de olivo mediante disolventes de diferente polaridad para obtener diversas fracciones con actividad antioxidante. Los disolventes utilizados son acetato de etilo, diclorometano y etanol. Las sustancias antioxidantes obtenidas, tirosol, hidroxitirosol y oleuropeína, entre otras.

D02 describe la extracción de antioxidantes naturales a partir de madera de olivo. Realizan pruebas de extracción con diferentes disolventes de distintas polaridades como etanol, hexano, diclorometano y acetato de etilo. Las sustancias obtenidas mayoritariamente son oleuropeína y ligustrósido.

D03 reivindica la utilización de extractos procedentes de productos de desecho de la industria olivarera para obtener sustancias antioxidantes y antimicrobianas para su utilización en alimentación como conservantes alimenticios. En esta patente se describen las propiedades antimicrobianas del ácido elenólico, así como los efectos antioxidantes de oleuropeína e hidroxitirosol, así como la utilización de todos ellos en la prolongación de la vida útil de productos vegetales de la 4ª gama.

Por todo ello se considera que tan solo las reivindicaciones 1-8 cumplen el requisito de novedad en el sentido del artículo 6.1 de la Ley 11/1986. Las reivindicaciones 9-12, no. Asimismo, se considera que las reivindicaciones 3 y 5 sí que cumplen el requisito de actividad inventiva en el sentido del artículo 8.1 de la Ley 11/1986. Así, mientras que el procedimiento descrito en la reivindicación 1 se considera nuevo, las características técnicas del mismo y de las reivindicaciones dependientes 2 y 4 no suponen una actividad inventiva a la vista de lo revelado en D01 y D02. Las extracciones se basan en diferencias del orden secuencial empleado al utilizar los disolventes en la solicitud y en el estado de la técnica anterior. Se apoyan en conocimientos generales conocidos por un experto en la materia. Sin embargo, se considera que la extracción de manitol descrita en la reivindicación 3, así como la etapa referida en la reivindicación 5, sí que contienen características técnicas de suficiente entidad para que cumplan el requisito de actividad inventiva.