

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 979 860 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
16.02.2000 Bulletin 2000/07

(51) Int. Cl.⁷: **C11B 3/06**

(21) Numéro de dépôt: **98202698.1**

(22) Date de dépôt: **11.08.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: **Bertholet, Raymond
1807 Blonay (CH)**

(74) Mandataire: **Archambault, Jean
55, avenue Nestlé
1800 Vevey (CH)**

(71) Demandeur:
**SOCIETE DES PRODUITS NESTLE S.A.
1800 Vevey (CH)**

(54) **Procédé de raffinage de corps gras**

(57) Le procédé de raffinage de corps gras pour en séparer sélectivement et quantitativement les acides gras libres consiste à combiner l'extraction par un alcool ou un polyol et la neutralisation par un alcali à pH contrôlé de 9 à 11.

EP 0 979 860 A1

Description

[0001] L'invention a trait au raffinage des corps gras, en particulier des huiles en vue de les débarrasser sélectivement de l'essentiel de leurs acides gras libres.

5 **[0002]** Dans le traitement des corps gras, l'élimination des acides gras libres est une étape importante dont le but est de conduire à des produits de bonne stabilité à l'oxydation et de bonnes qualités organoleptiques. Par la suite, on désignera les corps gras par "huiles" par souci de simplification. On connaît les procédés de raffinage alcalin, de raffinage des micelles, d'entraînement à la vapeur, d'extraction liquide/liquide et de séparation par membranes ou par chromatographie. Parmi ces procédés connus, seuls le raffinage alcalin et l'entraînement à la vapeur sont appliqués à l'échelle
10 industrielle.

[0003] Le raffinage alcalin présente les inconvénients de perte en huile neutre par saponification, de l'occlusion d'huile neutre dans les savons, de l'élimination de composés phénoliques actifs et de la nécessité de traiter les savons. A titre d'illustration on connaît, par exemple de FR-A-2321537, un procédé de raffinage des huiles contenant des acides gras comme impuretés par neutralisation des huiles brutes avec une solution alcaline aqueuse contenant un polyol et
15 séparation des huiles purifiées d'avec les savons formés.

[0004] L'entraînement à la vapeur a lieu à haute température et sous vide poussé, ce qui entraîne des pertes en nutriments volatils, par exemple les tocophérols, des mutations chimiques indésirables, par exemple la formation d'acides gras trans, des changements de couleur et des polymérisations.

[0005] Le but de l'invention est de mettre à disposition un procédé applicable industriellement qui élimine sélectivement et quantitativement les acides gras sans présenter les inconvénients mentionnés précédemment.

20 **[0006]** Le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que l'on élimine les acides gras libres par neutralisation contrôlée à une température supérieure à la température de fusion des corps gras, en milieu aqueux contenant un alcool ou un polyol, que l'on ajoute graduellement une base au milieu réactionnel de manière à maintenir le pH à 9-11, ce qui conduit à un partage des acides gras libres entre une phase lipidique et une phase aqueuse contenant
25 l'alcool ou le polyol, non miscible à la phase lipidique, qu'il se forme des savons qui sont solubilisés au fur et à mesure dans la phase aqueuse contenant l'alcool ou le polyol, ce qui produit un déplacement de l'équilibre et une désacidification progressive de la phase lipidique jusqu'à stabilisation du pH, que l'on sépare les deux phases et que l'on recueille la phase lipidique désacidifiée.

[0007] Selon un premier mode de réalisation du procédé, on réalise la neutralisation contrôlée de la matière grasse contenant des acides gras libres dans un réacteur muni d'une électrode de pH, d'un agitateur et d'un pH-stat équipé d'une burette délivrant une solution aqueuse alcaline. Le pH-stat est relié à l'électrode de pH de manière à fournir la solution alcaline à la demande jusqu'à une valeur de consigne du pH, par exemple 9,5.

[0008] La réaction s'effectue en présence d'alcool ou de polyol, en milieu homogène sous agitation lente, à une température supérieure à la température de fusion du corps gras et, dans le cas d'un alcool, inférieure à la température d'ébullition azéotropique du mélange hydro-alcoolique, de préférence à la température ambiante. Les conditions d'agitation choisies sont telles que la phase lipidique et la phase hydro-alcoolique restent séparées durant la neutralisation, ce qui permet d'éviter la formation d'émulsions stables due à la présence de savons. L'électrode de pH est en contact de la phase hydro-alcoolique seulement. Dans ce mode de réalisation, la neutralisation dure 1 à 20 h selon le pH choisi pour la neutralisation, selon les caractéristiques de l'équipement et selon la nature de la matière grasse de départ. Le rapport volumique matière grasse: alcool utilisé est 1: 0,5 à 1: 2,5.
40

[0009] On peut utiliser à titre d'alcool un alcool en C₁-C₃, de préférence l'éthanol ou le 2-propanol.

[0010] Dans un mode de réalisation préféré, permettant une application à l'échelle industrielle facilitée, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en milieu hétérogène sous forte agitation en présence d'un alcool ou d'un polyol à une température de 40 à 80° C, de manière simple, sans avoir recours à un pH-stat, mais en contrôlant l'adjonction de l'alcali à un pH de 9-11 à l'aide d'un pH-mètre. Ainsi on ajoute la quantité d'alcali juste nécessaire à la neutralisation, sans excès d'alcali. La neutralisation peut s'effectuer en environ 60 min. A titre de polyol, on peut utiliser le glycérol, le propylène glycol, l'éthylène glycol ou un polyalkylène glycol, notamment un polyéthylène glycol, le propylène glycol ou un polyéthylène glycol étant préférés, anhydre ou dilué avec de l'eau. Le rapport pondéral polyol: matière grasse peut être, de préférence, de 0,5: 10 à 1: 1. L'avantage d'utiliser un polyol est de pouvoir travailler dans des installations conventionnelles qu'il n'est pas nécessaire que l'installation soit construite pour résister aux explosions avec un dispositif de récupération des solvants.
45

[0011] Quelque soit la variante du procédé, on peut utiliser à titre d'alcali une solution aqueuse de KOH ou de NaOH à des concentrations de 1 à 40 % en poids.

[0012] Un avantage déterminant du procédé selon l'invention est que, contrairement aux procédés de raffinage conventionnels, il n'est pas nécessaire d'ajouter un excès d'alcali pour la neutralisation. Les substances phénoliques faiblement acides sont ainsi préservées et l'hydrolyse alcaline des triacylglycérols évitée. De plus, il n'est pas nécessaire de connaître avec précision, ni la quantité d'acides gras présents dans la matière grasse, ni le poids de la matière grasse à neutraliser.
50

[0013] Les exemples ci-après illustrent l'invention. Dans ceux-ci les parties et proportions sont en poids, sauf indication contraire.

Exemples 1-3

5

[0014] On introduit 100 g d'huile de café filtrée, c'est à dire dégommée et décirée de manière conventionnelle, dans un Bécher de 400 ml, muni d'un agitateur en forme d'ancre, contenant une électrode de pH Inlab 420 (R) (Mettler-Toledo, Greifensee, CH) reliée à un pH-stat (Metrohm 620 (R), Impulsomat 614 (R), Dosimat 645 (R)) muni d'un réservoir en verre, d'une burette de verre de 20 ml (Metrohm, Herisau, CH) associée à une pointe de burette délivrant une solution alcaline. L'huile de café contient 4,85 % d'acides gras libres tel que mesuré par titration colorimétrique en milieu non aqueux méthanol/hexane avec une solution éthanolique de KOH en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur de pH (méthode IUPAC 2.201).

10

[0015] On ajoute au mélange réactionnel 100 ml d'éthanol contenant 6 % d'eau et on agite modérément le mélange à 70 t/min, à la température ambiante. L'agitation modérée permet de travailler en milieu homogène en évitant le mélange des phases et la formation d'une émulsion. On fixe alors la valeur du pH au moyen du pH-stat. L'électrode de pH ainsi que la pointe de burette de délivrance de la solution alcaline sont placées de manière telle qu'elles se situent entièrement dans la phase hydroalcoolique. Le système de délivrance de solution aqueuse de KOH 5N est mis en marche et contrôlé automatiquement pendant la réaction. Lorsqu'il n'y a plus de consommation d'alcali, on arrête le système manuellement. On sépare alors les deux phases par décantation et on lave la phase grasse en l'agitant modérément avec 50 ml d'éthanol aqueux. On élimine alors les phases hydro-alcooliques. On sèche la phase grasse sous vide (80° C/ 25 mbar) et on détermine la perte en lipides neutres par pesée différentielle. On traite l'huile désacidifiée avec 1% d'adsorbant (Trisyl 300(R)) à 80° C/ 15 min, de manière à éliminer les savons résiduels, puis on la sèche sous vide à 80° C/ 25 mbar pendant 15 min. Après filtration, on détermine enfin la quantité d'acides gras libres résiduels, par titration potentiométrique (méthode IUPAC 2.201).

15

20

[0016] A titre de comparaison (exemple comparatif 1), on réalise une neutralisation classique de l'huile de café précédente de la manière suivante: On traite 100 g d'huile de café dégommée et décirée à 70-80° C dans un Becher en verre de 400 ml muni d'un agitateur. On y ajoute en 2 min, une quantité de solution aqueuse à 30 % de KOH, équivalente au contenu d'acide gras libre mesuré par titration potentiométrique, plus un excès de 2 %. On agite ensuite le mélange pendant 5 min, à 70-80° C et on le centrifuge à 3000 t/min. à 60° C durant 10 min. On sépare la phase grasse et on détermine la perte en huile neutre par pesée différentielle. On traite ensuite l'huile désacidifiée avec 1% d'adsorbant (Trisyl(R)) à 80° C pendant 15 min, de manière à en éliminer les savons résiduels et enfin on sèche l'huile sous vide à 80° C/ 25 mbar pendant 15 min. Après filtration, on détermine enfin la quantité d'acides gras libres résiduels, par titration potentiométrique (méthode IUPAC 2.201).

25

30

[0017] Les conditions de neutralisation et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 ci-après.

35

Tableau 1

Exemple	Eau dans l'éthanol (%)	pH de neutralisation	Alcali, 5N KOH (ml)	Durée (h)	Acides gras libres (%)	Pertes en lipides neutres (%)
1	10	11	3,32	17	0,2	2,8
2	15	9,5	3,28	20	0,29	2,5
3	15	11	3,34	20	0,22	2,7
Comparatif 1	--	--	3,5	--	0,23	9,5

40

45

[0018] On constate que, pour une élimination comparable des acides gras libres résiduels, la perte en graisse libre diminue d'un facteur > 3 lorsque l'on utilise le procédé selon l'invention par rapport à une neutralisation classique.

50

Exemples 4-9

[0019] On traite une huile de son de riz dégommée et décirée de manière conventionnelle, dans des conditions semblables à celles des exemples 1-3. Ainsi, 100g d'huile contenant 9,14 % d'acides gras libres et 1,57 % d'oryzanol sont introduits dans un Bécher et mis en présence de 150 ml d'éthanol aqueux sous agitation modérée à 75 t/min. à la température ambiante. Le pH est réglé à différentes valeurs de consigne au moyen d'un pH-stat et le système de délivrance d'une solution aqueuse d'alcali est mis en route comme décrit précédemment. A la fin de la réaction de neutralisation,

55

EP 0 979 860 A1

on détermine les contenus en acides gras libres et en oryzanol par titration potentiométrique.

[0020] A titre de comparaison (exemple comparatif 2), on réalise une neutralisation classique de l'huile de son de riz comme décrit précédemment pour l'exemple comparatif 1.

[0021] Les conditions de neutralisation et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2 ci-après.

5

Tableau 2

Exemple	Eau dans l'éthanol (%)	pH de neutralisation	Alcali 5N KOH (ml)	Durée (h)	Acides gras libres (%)	Oryzanol (%)	Pertes en oryzanol (%)	Pertes en lipides neutres (%)
4	6	9,5	6,25	16	0,14	1,5	4,5	2,4
5	10	9,5	6,25	18	0,18	1,5	4,5	1,5
6	15	9,5	6,25	20	0,2	1,5	4,5	1
7	20	9,5	6,25	22	0,22	1,5	4,5	< 1
8	10	10	6,25	16	0,1	1,5	4,5	1,6
9	10	11	6,25	16	0,07	1,41	10	2,6
Comparatif 2	--	--	8,5	--	0,07	0,16	90	13

[0022] On constate que, pour une élimination comparable des acides gras libres résiduels, les pertes en lipides neutres et en oryzanol diminuent considérablement lorsque l'on utilise le procédé selon l'invention par rapport à une neutralisation classique.

Exemples 10-13

30

[0023] 10-12: On traite un mélange synthétique composé de graisse de palme contenant 51,82 % d'acides gras libres de la composition suivante:

35

	%
Acide caprylique C _{8:0}	9,27
Acide caprique C _{10:0}	14,83
Acide laurique C _{12:0}	9,27
Acide oléique C _{18:1}	66,62

40

[0024] Pour réaliser la neutralisation, on procède en milieu hétérogène sous agitation rapide en présence d'éthanol à 94 % (exemple 11), de propylène glycol (exemples 10 et 13) ou de polyéthylène glycol (exemple 12) de manière simple, sans avoir recours à un pH-stat. Pour contrôler la neutralisation, on mesure le pH du milieu à l'aide d'une électrode. L'adjonction de l'alcali est arrêtée lorsque le pH a atteint une valeur de 9-11. Ainsi, on ajoute la quantité d'alcali juste nécessaire à la neutralisation, sans excès d'alcali.

[0025] En fait, la neutralisation d'un tel mélange n'est pas réalisable par la méthode classique, la quantité de savons formés étant beaucoup trop importante.

[0026] On introduit 100 g de matière grasse dans un Bécher de 400 ml équipé d'un agitateur du type ancre, on y ajoute le solvant et on agite le mélange à 125 t/min. On plonge dans le mélange une électrode de mesure du pH du type Inlab 424 (Mettler) reliée à un pH-mètre 632 (Metrohm). On chauffe ensuite le mélange à l'aide d'un bain d'huile. Lorsque la température du mélange a atteint 60-65° C, on y ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de NaOH à 10 % à l'aide d'une ampoule à robinet. Le pH augmente lentement à partir de la valeur initiale d'environ 3 jusqu'à atteindre la valeur 10, après quoi on arrête l'addition de l'alcali. On agite encore le mélange pendant 30 min. tout en maintenant le pH à 10 par addition de quelques gouttes d'alcali. La quantité d'alcali utilisée correspond à 0,227 mole, soit

55

EP 0 979 860 A1

101,3 %. Après quoi, on cesse l'agitation et on laisse le mélange décanter pendant 2 h. On lave la phase légère consistant en la matière grasse neutralisée avec 50 ml d'eau, on la sèche sous vide à 70° C/30 mbar, on la pèse et on l'analyse.

5 **[0027]** On sépare la phase lourde, composée des savons, du solvant et de l'eau pour la traiter par un acide de manière à récupérer les acides gras. On l'acidifie à pH 2,5 avec une solution aqueuse de 31,6 g de H₃ PO₄ à 85 %. Après 2 h de décantation, deux phases se sont formées:

- la phase supérieure contenant les acides gras est séchée à 70° C/30 mbar et on obtient 53,1 g d'une fraction contenant environ 90 % d'acides gras.
- 10 - la phase inférieure qui contient du phosphate de sodium partiellement cristallisé en suspension dans un mélange de solvant et d'eau. Après élimination de l'eau par distillation sous vide et filtration du phosphate de sodium, on peut réutiliser le solvant pour une prochaine opération.

15 **[0028]** 13. On traite une huile de son de riz ayant subi un dégommage partiel à l'eau de la même manière que dans les exemples 10-12 précédents. La quantité d'alcali utilisée pour la neutralisation est 0,033 mole, soit 95 % par rapport à l'acidité mesurée par titration colorimétrique (méthode IUPAC 2.201).

[0029] Les conditions de neutralisation et les résultats obtenus par traitement de 100 g de matière grasse sont indiqués dans le tableau 3 ci-après.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 3

Ex- em- ple	Solv- ant (g)	NaOH 10% (g)	Aci- des gras libres initial (%)	Aci- des gras libres final (%)	Oryza -nol initial (%)	Oryza -nol final (%)	Ren- de ment final (g)	Per- tes en lipi- des neu- tres* (%)
10	100 propyl- ène glycol	90,8	51,82	0,1	--	--	45,8	5,2
11	100 EtOH	91	51,82	0,08	--	--	44,6	7,5
12	100 poly- éthyl- ène glycol 200	91,5	51,82	0,09	--	--	45,5	5,7
13	10 propyl- ène glycol	13,3	9,87	0,06	1,7	1,55	87,5	3

*La perte en lipides neutres est calculée par l'équation:

$$\frac{(\text{Poids initial} - \text{teneur en acides gras libres dans le produit initial}) - (\text{rendement final} - \text{teneur en acides gras libres dans le produit final}) \times 100}{\text{Poids initial} - \text{teneur en acides gras libres dans le produit initial}}$$

Poids initial - teneur en acides gras libres dans le produit initial

[0030] Dans les exemples 10-12, la teneur en acides gras résiduels est égale ou inférieure à 0,1 %. Dans les exemples 10, 12 et 13, l'utilisation du propylène glycol, respectivement du polyéthylène glycol ne génère pas de perte en lipides neutres > à environ 5,7 %. Dans l'exemple 13, lorsque l'on traite l'huile de son de riz, la perte en oryzanol est d'environ 9,1 %.

5

Exemples 14-16

[0031] 14. En procédant comme à l'exemple 10, avec 100 g d'huile de millet dégomagée et décirée. La décantation des deux phases est complète après 2 h. La quantité d'alcali utilisée pour la neutralisation correspond à 0,047 mole, soit 101 % de la quantité déterminée par titration colorimétrique. Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4 ci-après.

10

[0032] 15. En procédant comme à l'exemple 10, avec 100 g d'une graisse interestérifiée préparée selon le procédé décrit dans la demande de brevet européenne No. 97202289 et n'ayant pas subi la dernière étape de neutralisation. Cette graisse contient environ 50-55 % d'acides gras libres. La détermination exacte de la teneur en acides gras libres par dosage acidimétrique n'a pas pu être effectuée du fait que l'on ne connaît pas le poids moléculaire moyen des acides gras. L'analyse permet toutefois de déterminer le nombre d'équivalents d'acides à neutraliser. La quantité d'alcali utilisée pour la neutralisation correspond à 0,225 mole, soit 102,8 % de la quantité déterminée par titration colorimétrique. Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4 ci-après.

15

[0033] 16. En utilisant la procédure de l'exemple 10 avec l'alcool isopropylique, 2-PrOH en tant que solvant, on neutralise 100 g d'une huile de tournesol contenant 15 % d'acide oléique. La quantité d'alcali utilisée pour la neutralisation correspond à 0,0538 mole, soit 101,1 % de la quantité déterminée par titration colorimétrique. Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4 ci-après.

20

Tableau 4

25

Exemple	Solvant (g)	NaOH 10% (g)	Acides gras libres initial (%)	Acides gras libres final (%)	Rendement final (g)	Pertes en lipides neutres (%)
14	100 Propylène glycol	18,8	13,1	0,1	83	4,6
15	100 propylène glycol	90,1	0,219**	0,1	42,5	7,5***
16	100 2-PrOH	21,5	15	0,1	83	2,4

30

35

** : Ce chiffre se rapporte au nombre d'équivalents d'acides gras à neutraliser.

*** : Dans cet exemple, la perte en lipides neutres est déterminée par extraction de la phase contenant les savons avec l'hexane.

40

Revendications

1. Procédé de raffinage des corps gras, en particulier des huiles en vue de les débarrasser sélectivement de leurs acides gras libres, caractérisé par le fait que l'on élimine les acides gras libres par neutralisation contrôlée à une température supérieure à la température de fusion des corps gras, en milieu aqueux contenant un alcool ou un polyol, que l'on ajoute graduellement une base au milieu réactionnel de manière à maintenir le pH à 9-11, ce qui conduit à un partage des acides gras libres entre une phase lipidique et une phase aqueuse contenant l'alcool ou le polyol, non miscible à la phase lipidique, qu'il se forme des savons qui sont solubilisés au fur et à mesure dans la phase aqueuse, ce qui produit un déplacement de l'équilibre et une désacidification progressive de la phase lipidique jusqu'à stabilisation du pH, que l'on sépare les deux phases et que l'on recueille la phase lipidique désacidifiée.

45

50

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on réalise la neutralisation contrôlée de la matière grasse contenant des acides gras libres en milieu homogène dans un réacteur muni d'une électrode de pH, d'un agitateur et d'un pH-stat équipé d'une burette délivrant une solution aqueuse alcaline, ledit pH-stat étant relié à l'électrode de pH de manière à fournir la solution alcaline à la demande jusqu'à une valeur de consigne du pH de 9 à 11.

55

- 5
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la réaction s'effectue en présence d'alcool, en milieu homogène sous agitation lente, à une température supérieure à la température de fusion du corps gras et inférieure à la température d'ébullition azéotropique du mélange hydro-alcoolique, que les conditions d'agitation choisies sont telles que la phase lipidique et la phase hydro-alcoolique restent séparées durant la neutralisation, ce qui permet d'éviter la formation d'émulsions stables due à la présence de savons et que l'électrode de pH est en contact de la phase hydro-alcoolique seulement.
- 10
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la neutralisation dure 1 à 20 h selon le pH choisi pour la neutralisation, selon les caractéristiques de l'équipement et selon la nature de la matière grasse de départ et que le rapport volumique matière grasse: alcool utilisé est 1: 0,5 à 1: 2,5.
- 15
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise à titre d'alcool un alcool en C₁-C₃, notamment l'éthanol ou le 2-propanol.
- 20
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on procède en milieu hétérogène sous forte agitation en présence d'un alcool ou d'un polyol à une température de 40 à 80° C, avec un pH de 9-11 sans avoir recours à un pH-stat et que l'on ajoute la quantité d'alcali juste nécessaire à la neutralisation, sans excès d'alcali, par rapport à la quantité d'acides gras libres présents, déterminée par titration colorimétrique.
- 25
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la neutralisation s'effectue en environ 60 min.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'à titre de polyol, on utilise le propylène glycol ou un polyéthylène glycol, anhydre ou dilué avec de l'eau et que le rapport pondéral polyol: matière grasse est de 0,5: 10 à 1: 1.
- 30
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on traite une huile de café, une huile de millet ou une huile de son de riz dégommees et décirées.
- 35
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on traite un mélange synthétique ou une graisse interestérifiée.
- 40
- 45
- 50
- 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 20 2698

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	GB 596 871 A (HERBERT K. ALLBRIGHT) 13 janvier 1948 * page 2, ligne 52 - ligne 75 * * page 2, ligne 94 - ligne 100 * * page 7, ligne 54 - ligne 68 * * revendications 1,4 * ---	1	C11B3/06
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9305 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 93-042669 XP002089833 -& JP 04 370195 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) , 22 décembre 1992 * abrégé *	1	
A	A.C. BHATTACHARYYA ET AL.: "Edible quality rice bran oil from high FFA rice bran oil by miscella refining" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 63, no. 9, 1986, pages 1189-1191, XP002089832 CHAMPAIGN US * page 1189, colonne 2, dernier alinéa - page 1190, colonne 2, alinéa 1 * * page 1190; tableau 2 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C11B
D,A	FR 2 321 537 A (REWO CHEMISCHE WERKE GMBH) 18 mars 1977 * page 4, ligne 2 - ligne 26 * * revendication 1 * ---	1	
-/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 janvier 1999	Examineur Dekeirel, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 20 2698

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9351 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D14, AN 93-408922 XP002089834 -& JP 05 306400 A (NISSIN SHOKUHIN KAISHA LTD), 19 novembre 1993 * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	US 3 008 972 A (MITSUO MITANI) 14 novembre 1961 * revendication 1 *	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 75-83956W XP002089835 & JP 50 103506 A (BOSO OIL FAT CO KK) , 15 août 1975 * abrégé *	1	
A	US 2 844 613 A (EDWIN R. COUSINS ET AL.) 22 juillet 1958 * colonne 3, ligne 10 - ligne 18 * * exemple 1 * * revendication 1 *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		13 janvier 1999	Dekeirel, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 20 2698

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

13-01-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 596871 A		AUCUN	
FR 2321537 A	18-03-1977	GB 1520523 A BE 845221 A DE 2637267 A DK 377676 A NL 7609023 A	09-08-1978 16-12-1976 03-03-1977 22-02-1977 23-02-1977
US 3008972 A	14-11-1961	AUCUN	
US 2844613 A	22-07-1958	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets. No.12/82