

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **83110241.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 B 1/06, C 11 C 1/02**

㉔ Date de dépôt: **14.10.83**

④③ Date de publication de la demande: **24.04.85**
Bulletin 85/17

⑦① Demandeur: **SOCIETE DES PRODUITS NESTLE S.A.,**
Case postale 353, CH-1800 Vevey (CH)

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR IT LI LU**
NL SE

⑦② Inventeur: **Traitler, Helmut, Route de St-Légier 10a,**
CH-1800 Vevey (CH)
Inventeur: **Winter, Heike, Route de St-Légier 25,**
CH-1800 Vevey (CH)

⑤④ **Procédé de préparation de corps gras.**

⑤⑦ L'huile de pépins de fruits du genre Ribes est une source abondante et bon marché d'acide gamma-linolénique.

On l'extrait à partir des résidus séchés et moulus de la production des jus, des confitures et gelées ou des eaux-de-vie, liqueurs et schnaps de fruits tels que le cassis, la groseille ou la groseille à maquereau, par pression. Selon un mode de réalisation préféré, on lave les pépins par l'éthanol, on les met sous forme de flocons, on presse les flocons et on extrait le gâteau de pressage par l'hexane.

L'huile raffinée constitue un ingrédient précieux des compositions cosmétiques, dermatologiques, diététiques et pharmaceutiques.

EP 0 137 862 A1

Procédé de préparation de corps gras

La présente invention concerne un procédé de préparation de corps gras à partir de fruits du genre Ribes.

5

La plupart des huiles végétales contiennent les acides gras polyinsaturés linoléique (6,9-octadécadiénique) et alpha-linolénique (9,12,15-octadécatriénique). Seules les huiles des graines de houblon (Humulus), de chanvre (Cannabis),
10 de bourrache (borage) et d'onagre (Oenothera) sont connues pour contenir l'acide gamma-linolénique (6,9,12-octadécatriénique), l'onagre en étant la seule source disponible par ailleurs à un prix élevé.

15 L'acide gamma-linolénique est un acide gras essentiel qui est métabolisé par l'organisme en prostaglandines via l'acide dihomogamma-linolénique et l'acide arachidonique (5,8,11,14-éicosatétraénique), qui est lui-même un constituant des membranes cellulaires tandis que l'acide alpha-
20 linoléique ne contribue pas de la même manière à ce processus métabolique. La conversion acide linoléique → acide gamma-linolénique dans les tissus est incomplète (4-20 %) comparé à 90-98 % pour la transformation acide gamma-linolénique → acide arachidonique) et peut même être inexis-
25 tante (p. ex. pour le chat) en cas d'absence ou d'inactivation de l'enzyme Δ-6-désaturase.

Un manque d'acides gras essentiels conduit en effet à une carence nutritionnelle affectant tous les processus métaboliques mentionnés plus haut et pouvant conduire à des
30 désordres biochimiques ou à des lésions organiques (p. ex. troubles de la coagulation, lésions dermatologiques, troubles endocriniens, lésions myocardiques, troubles hépati-

ques, articulaires, neurologiques et mentaux). On voit donc l'intérêt que présente un apport d'acide gamma-linolénique pour la prévention ou pour le traitement de ces anomalies.

- 5 On a mentionné la possibilité d'utiliser les acides gamma-linolénique et arachidonique comme agents thérapeutiques et nutritionnels p. ex. dans les brevets français Nos. 2.197.605 et 1.603.383, l'acide gamma-linolénique étant d'origine synthétique ou extrait de l'huile de graine
10 d'onagre (*Oenothera*) ou de bourrache officinale (*Borago officinalis*).

- De plus, le brevet français No. 2.255.055 concerne des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques à base d'huile
15 de pépins de framboise dont on mentionne l'activité anti-inflammatoire sans en indiquer la composition. L'huile étant extraite de préférence au chloroforme (solvant polaire), l'activité anti-inflammatoire est vraisemblablement due à la présence de composants mineurs. Une analyse de
20 cette huile a par ailleurs montré qu'elle contenait environ 54 % en poids d'acide linoléique et 30 % d'acide alpha-linolénique mais ne contenait pas d'acide gamma-linolénique.

- Enfin, le brevet hongrois No. T 13226 mentionne que l'ad-
25 dition d'un broyat ou de l'huile brute extraite à partir de pépins de paprika, de tomates ou de groseilles à des produits cosmétiques ou des huiles de table inhiberait leur oxydation. L'extraction telle qu'elle est prévue ne permet pas de séparer les colorants et les cires indésirables dans les produits envisagés et la composition de
30 l'extrait n'est pas mentionnée.

- On a constaté de façon tout à fait surprenante que les huiles de pépins de fruits du genre *Ribes* contenaient un
35 pourcentage appréciable, au moins 4 % en poids d'acide

gamma-linolénique. De plus ces pépins sont disponibles en grandes quantités dans les tourteaux provenant du pressage des jus de fruits, de la fabrication des confitures et gelées ou des moûts de fermentation provenant de la production des eaux-de-vie, liqueurs et schnaps, sous-produits qui étaient jusqu'à présent utilisés comme combustible ou comme fourrage.

Selon l'invention, les corps gras proviennent en pratique du cassis (*Ribes nigrum*), des groseilles (*Ribes rubrum*), des groseilles à maquereau (*Ribes ova-crispa* ou *grossularia*) ou des fruits d'hybrides de ces espèces. On peut bien entendu utiliser un mélange des ces fruits.

Le contenu en lipides des sous-produits mentionnés ci-dessus est de 12 à 30 % en poids suivant la matière première. La phase lipidique contient à son tour de 4 à 19 % en poids d'acide gamma-linolénique.

A titre indicatif, l'huile des pépins de ces fruits est constituée de triglycérides des acides gras suivants, en poids :

25	Acides gras	Cassis	Groseille	Groseille à maquereau
	C 16 : 0	6 - 7 %	4 - 5 %	7 - 8 %
	C 18 : 0	1 - 2 %	1 - 2 %	1 - 1 %
	C 18 : 1 cis	9 - 10 %	14 - 15 %	15 - 16 %
30	C 18 : 1 trans	0,5 %	0,5 - 1 %	1 - 2 %
	C 18 : 2 ω 6	47 - 49 %	41 - 42 %	39 - 41 %
	C 18 : 3 ω 6	15 - 19 %	4 - 5 %	10 - 12 %
	C 18 : 3 ω 3	12 - 14 %	29 - 31 %	19 - 20 %
	C 18 : 4 ω 3	3 - 4 %	2,5 - 3,5 %	4 - 5 %

L'huile de cassis qui est préférée à cause de sa teneur élevée en acide gamma-linolénique, contient en outre de 1 à 2 % en poids de corps insaponifiables, tels que alcools aliphatiques, hydrocarbures, tocophérols, squalène, β -sitostérol, campestérol et Δ -7 stigmastérol. Sa densité est 0,9215 g/cm³ (à 20°C) et sa viscosité 28,3 centipoise (à 20°C).

L'invention concerne un procédé de préparation de corps gras à partir de pépins de fruits du genre Ribes, caractérisé par le fait qu'on presse une matière végétale contenant ces pépins de manière à obtenir un corps gras contenant au moins 4 % en poids d'acide gamma-linolénique pratiquement dépourvu des composés odorants, des acides gras libres, des colorants et des cires de ces fruits.

Selon l'invention, on entend par matière végétale mise en oeuvre les sous-produits mentionnés ci-dessus. La matière première est généralement sous forme de tourteaux fortement colorés et contenant les cires associées aux pépins, cires et colorants représentant de 5 à 7 % en poids de l'huile brute qu'on en extrairait, p. ex. par de l'hexane. Les cires sont des esters saturés et mono-insaturés d'alcools gras et d'acides gras à longue chaîne solides à la température ordinaire. Les cires et colorants en question ne sont pas désirés dans une huile constitutive des compositions nutritives.

Une matière première de choix est le gâteau de pressage des jus de fruits, en particulier de cassis. On le sèche d'abord p. ex. à l'air pendant environ 1 heure à environ 60°C. On le moule grossièrement et on le tamise, de manière à obtenir des particules de 1 à 1,5 mm, le rendement du tamisage étant de 60 à 80 % du poids des tourteaux. On peut avantageusement séparer les graines des pailles par gravité dans

un courant d'air ou "élutriation" avec un rendement en poids de 80 à 90 %.

Selon une forme d'exécution préférée du procédé, on procède
5 au lavage des graines par un solvant polaire d'utilisation courante de manière à les débarrasser des cires, colorants et acides gras libres. Pour les applications cosmétiques, on peut utiliser p. ex. le méthanol, l'isopropanol, l'acétone, l'éthanol ou un mélange de ces solvants ou
10 encore un fluide supercritique p. ex. le dioxyde de carbone dans des conditions lui conférant un caractère polaire. Pour les applications alimentaire et pharmaceutique on utilisera un solvant autorisé p. ex. l'éthanol ou le dioxyde de carbone supercritique.

15 A titre d'exemple, on lave les graines à l'éthanol au reflux soit par charges, p. ex. une première fois pendant environ 2 heures et une seconde fois pendant environ 30-60 minutes, soit en continu pendant environ 2 heures puis on
20 essore le résidu.

On peut en variante laver les graines en utilisant p. ex. le dioxyde de carbone à 250-350 bar et 60-80°C en cycle continu, le solvant étant récupéré sous forme gazeuse par
25 diminution de la pression, recomprimé et recyclé. On a constaté que le lavage permettait d'éliminer la plupart des matières colorantes et des cires présentes dans les pellicules et autour des pépins : en effet, les cires se déposent par refroidissement à partir de l'extrait alcoolique tandis que celui-ci est très fortement coloré.
30

Selon une variante de la séparation et du nettoyage des graines à partir des tourteaux de pressage des jus de fruits, on traite les tourteaux par voie enzymatique, p. ex.
35 avec une solution aqueuse contenant 0,01 à 0,5 % en poids

de cellulase à pH 4-5 à une température de 38-42°C pendant 1 à 4 h. ou à température ambiante pendant 12 à 15 h. Les graines peuvent ainsi être facilement séparées de la bouillie et en même temps débarrassées au moins en partie des
5 cires et des matières colorantes.

De préférence, on traite les graines lavées et essorées avec un antioxydant de manière à protéger leur huile de l'oxydation au cours des étapes ultérieures. Comme
10 antioxydants, on peut citer les solutions aqueuses diluées d'acide ascorbique ou benzoïque ou de leurs sels de sodium ou de potassium, par exemple une solution aqueuse contenant 30 à 50 p.p.m. (partie par million) en poids d'acide ascorbique, à raison de 7-8 % du poids des graines
15 mises en oeuvre.

On presse les graines protégées p. ex. au moyen d'une presse à vis continue sous forte pression et on obtient jusqu'à 90 % de l'huile contenue dans les graines selon
20 le type de presse utilisée, les conditions de pressage et le nombre de cycles de pressage appliqués.

Selon une forme d'exécution préférée, on fait suivre le pressage par une extraction par solvants du gâteau de
25 pressage. Dans ce mode de réalisation, on procède au floconage sur cylindre aplatisseur des graines protégées et séchées. Cette mise en forme évite le colmatage et facilite l'extraction ultérieure de l'huile en donnant au produit la porosité permettant une bonne pénétration du
30 solvant, et les flocons en particulier résistent à l'écrasement. On chauffe les flocons à 80-90°C et on les presse sous une pression de 500-800 kg/cm², en maintenant la température de la tête de la presse à une valeur inférieure à 90°C. De cette manière, on obtient 50 à 60 %
35 de l'huile contenue dans les graines. Le gâteau de pressage

a une densité de 0,58 à 0,65, soit environ le double de la densité des flocons et peut être convenablement percolé par le solvant d'extraction. On moule le gâteau de pressage et on procède à l'extraction du résidu moulu.

5

Dans cette étape, on extrait l'huile résiduelle avec un solvant non polaire, p. ex. de l'hexane à raison de 200 à 250 % en poids d'hexane par rapport au résidu. On peut en variante utiliser le dioxyde de carbone liquide ou de
10 préférence supercritique également dans cette étape, dans des conditions où il est faiblement polaire, p. ex. à 200-300 bar et 40-60°C. On peut bien entendu utiliser p. ex. le dioxyde de carbone supercritique dans l'étape de lavage et dans l'étape d'extraction subséquente ou dans une seule
15 de ces étapes, l'autre étant conduite avec p. ex. l'éthanol, respectivement l'hexane.

On réunit l'huile de pression et la solution d'extraction. On peut, bien que ces mesures constituent uniquement des
20 options préférées, neutraliser le mélange pour supprimer les acides gras libres résiduels, éventuellement après en avoir évaporé partiellement le solvant, p. ex. dans le cas de l'hexane de sorte que la solution contienne environ 10 % en poids d'huile, par l'hydroxyde de sodium ou de
25 potassium concentré (2N), la refroidir à environ 0-4°C pendant environ 24 heures et la filtrer à cette température de manière à en éliminer totalement les cires résiduelles. De même, la décoloration et la désodorisation ci-après constituent des options préférées : on décolore la solution
30 par un adsorbant p. ex. le charbon activé ou les terres décolorantes activées à base de silicate d'aluminium activé comme la montmorillonite ou la bentonite à raison de 2-8 % en poids par rapport à l'huile engagée à 20-60°C puis on évapore le solvant. On désodorise ensuite l'huile par
35 entraînement à la vapeur à 140-220°C et de préférence à

environ 180°C sous un vide égal ou inférieur à 1 torr.

Selon une variante de préparation de l'huile, on ne procède pas au lavage préalable des graines mais on procède au
5 pressage directement suivi éventuellement d'une extraction par un solvant du gâteau de pressage. Dans ce cas, la neutralisation, l'élimination des cires par décantation, la décoloration et la désodorisation comme indiquées ci-dessus sont indispensables à l'obtention d'une huile
10 raffinée jaune pâle.

Dans certains cas, on désire enrichir le corps gras en acide gamma-linolénique. Pour ce faire on saponifie l'huile débarrassée des cires et des acides gras libres par un
15 hydroxyde alcalin, par exemple l'hydroxyde de potassium en milieu méthanol/eau à la concentration d'environ 11 %, on acidifie les sels obtenus par un acide minéral, p. ex. l'acide sulfurique 2N, on extrait les acides gras libérés par l'hexane, on sépare la phase organique et on la sèche
20 p. ex. par addition de sulfate de sodium. On fractionne la phase organique par chromatographie haute pression en phase liquide, par passage sur colonnes de gel de silice chargées avec du nitrate d'argent et élution de préférence avec un mélange de dichlorométhane, toluène et éther
25 diéthylique 70/25/5 - 65/30/5 en mode isocratique, c'est-à-dire avec recyclage du mélange solvant de composition fixe et on obtient ainsi une fraction contenant environ 60 % en poids d'acide gamma-linolénique et environ 40 % d'acide alpha-linolénique.

30

On peut isoler l'acide gamma-linolénique pratiquement pur en effectuant une chromatographie en phase liquide à haute pression avec support coté en C₈ ou C₁₈ en phase inversée avec gradient de mélange solvant acétonitrile/eau,
35 méthanol/eau ou isopropanol/eau.

Les corps gras obtenus selon l'invention peuvent être incorporés dans des compositions nutritives selon la demande de brevet européenne No. 92085. L'exemple suivant illustre l'invention. Dans celui-ci les parties et pourcentages sont exprimés en valeur pondérale sauf indication contraire.

Exemple

On moule 432 kg de pulpe de cassis séchée provenant du pressage des jus dans un moulin à disques et on tamise le produit moulu de manière à obtenir 261 kg de particules comprises entre 1 et 1,5 mm. On l'envoie dans un élutriateur et on recueille 214 kg d'une fraction lourde constituée essentiellement de graines. On lave 2 fois avec chaque fois 520 Kg d'éthanol au reflux.

On pulvérise 14-16 l d'eau contenant 30-50 p.p.m. (parties par million) d'acide ascorbique sur les 22 kg de graines lavées précédemment. On sèche les graines traitées à 70°C pendant 30-40 min. et on les met sous forme de flocons à l'aide d'un broyeur à cylindres aplatisseur. On chauffe les flocons à 80-90°C pendant 30-40 min. Ceux-ci ont une densité de 0,35.

On presse les flocons pendant 30-50 min. dans une presse à vis continue sous une pression de 500-800 kg/cm² avec une vitesse de rotation de la vis de 10-20 tours/min. en maintenant la température de tête de la presse à 80-90°C. On obtient ainsi 26-31 kg d'huile (environ 50-60 % de l'huile présente dans les graines). Le gâteau de pressage a une densité de 0,60 qui permet une percolation sans colmatage lors de l'étape ultérieure d'extraction. On le moule et on l'extrait par 2 fois 370-400 kg d'hexane au reflux pendant 3 h. puis on refroidit et on filtre. Après évaporation de l'hexane, on recueille ainsi 22 à 26 kg d'huile supplémentaires.

Revendications

1. Procédé de préparation de corps gras à partir de pépins de fruits du genre Ribes caractérisé par le fait qu'on
5 presse une matière végétale contenant ces pépins de manière à obtenir un corps gras contenant au moins 4 % en poids d'acide gamma-linolénique pratiquement dépourvu des composés odorants, des acides gras libres, des colorants et des cires de ces fruits.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière végétale mise en oeuvre est constituée de résidus de la production des jus, des gelées ou confitures, des eaux-de-vie, liqueurs ou schnaps de cassis, de
15 groseilles, de groseilles à maquereau, d'hybrides ou de mélanges de ces fruits.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on moule la matière végétale préalablement séchée, qu'on lave la matière végétale moulue avec un solvant polaire ou un fluide supercritique à l'état polaire de manière à la débarrasser des cires, de la plupart des matières colorantes et des acides gras libres, qu'on
25 l'essore, qu'on soumet le résidu essoré à un tamisage et à une élutriation de manière qu'il soit essentiellement constitué de pépins de 1 à 1,5 mm, qu'on traite les pépins avec un antioxydant, qu'on les met sous forme de flocons, qu'on presse les flocons, qu'on extrait le gâteau de pressage par un solvant non polaire ou un fluide supercritique
30 à l'état faiblement polaire et qu'on évapore le solvant.
- 35 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'on lave la matière végétale moulue avec l'éthanol au reflux.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'on presse les flocons sous une pression de 500-800 kg/cm² en maintenant la température de la tête de la presse à une valeur inférieure à 90°C.

5

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'on extrait le gâteau de pression par l'hexane au reflux.

10 7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'on réunit l'huile de pressage et l'extrait du gâteau de pression, qu'on évapore le solvant non polaire partiellement jusqu'à obtenir une solution contenant 80 à 90 % en poids de solvant, qu'on neutralise la solution par
15 un alcali concentré, qu'on maintient la solution à une température de 0 à 4 °C pendant environ 24 h., qu'on la filtre et qu'on élimine le solvant par évaporation.

20 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'après neutralisation de la solution on la décolore par 2 à 8 % d'adsorbant activé basé sur le poids du corps gras en solution.

25 9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé par le fait qu'après évaporation du solvant, on désodorise l'huile à une température de 140-220°C et sous un vide inférieur à 1 torr.

30 10. Corps gras obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 9.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0137862
Numéro de la demande

EP 83 11 0241

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. ³)
D,A	FR-A-2 255 055 (H. POURRAT, A. POURRAT) * Revendication 1; page 1, lignes 24-38 *	1	C 11 B 1/06 C 11 C 1/02
D,A	FR-A-2 197 605 (J. WILLIAMS) * Revendication 1; page 3, lignes 27-34 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			C 11 B C 11 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-06-1984	Examineur PEETERS J.C.
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	