

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 565 673 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

27.08.1997 Bulletin 1997/35

(51) Int Cl.⁶: **C11B 7/00**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR92/00939

(21) Numéro de dépôt: **92922210.7**

WO 93/09211 (13.05.1993 Gazette 1993/12)

(22) Date de dépôt: **08.10.1992**

(54) **PROCEDE POUR AMELIORER UNE HUILE GLYCEROLYSEE**

VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG EINES GLYCEROLYSIERTEN ÖL

METHOD FOR IMPROVING A GLYCEROLYZED OIL

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
SE**

(56) Documents cités:

**EP-A- 0 041 002 EP-A- 0 139 177
EP-A- 0 188 015 EP-A- 0 256 760
EP-A- 0 262 113 GB-A- 616 190
US-A- 3 012 890**

(30) Priorité: **31.10.1991 FR 9113715**

(43) Date de publication de la demande:
20.10.1993 Bulletin 1993/42

- **G. HOFFMANN 'THE CHEMISTRY AND
TECHNOLOGY OF EDIBLE OILS AND FATS AND
THEIR HIGH FAT PRODUCTS' 1990, ACADEMIC
PRESS**

(73) Titulaire: **GATTEFOSSE S.A.
69800 Saint Priest (FR)**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

(72) Inventeurs:

- **KLEIN, Jean-Marie
F-69320 Feyzin (FR)**
- **DENIS, Joel
F-69390 Vourles (FR)**

(74) Mandataire: **Laurent, Michel et al
Cabinet LAURENT et CHARRAS,
20, rue Louis Chirpaz
B.P. 32
69131 Ecully Cédex (FR)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 565 673 B1

Description

L'invention concerne un procédé pour améliorer une huile glycérolisée.

Comme on le sait, les huiles glycérolisées, bien connues comme excipients dans l'industrie pharmaceutique, sont obtenues par glycérolyse en présence de catalyseurs alcalins. Dans une forme d'exécution, ces huiles comportent un taux résiduel de glycérol au plus égal à un pourcent (1 %).

Dans le texte et les revendications, par "huile glycérolisée", on désigne une huile naturelle, d'origine végétale ou animale, ayant subi un traitement d'alcoolyse par le glycérol, ou une estérification directe de ses acides gras sur le glycérol.

Ces huiles glycérolisées se caractérisent essentiellement par le fait qu'elles sont constituées par un mélange majoritaire en mono- et di-esters du glycérol et d'une quantité moindre de triesters. Ces huiles glycérolisées doivent contenir au moins 90 % en poids de glycérides (exigences FDA-21 CFR - Chapitre I - § 184.1505), et présenter une forte proportion (au moins 50 % et en pratique de l'ordre de 80 %) d'acides gras insaturés. Comme huiles, on peut citer des huiles d'origine végétale, telles que celles de maïs, de tournesol (haute et basse teneur en acide linoléique), de carthame (haute et basse teneur en acide linoléique), de palme (fractionnée ou non), d'arachide ou de colza, ou d'origine animale, telles que celle du suif.

Ces huiles glycérolisées présentent toutefois la fâcheuse tendance, lorsqu'elles sont stockées à température ambiante, de cristalliser partiellement et progressivement en formant de petits cristaux blancs, qui se déposent au bout de quelques heures à plusieurs jours, selon le passé thermique des échantillons. Ces cristaux blancs grossissent rapidement et rendent cette huile peu commode pour son utilisation comme excipient pharmaceutique et masquent en partie les propriétés des principes actifs.

Pour empêcher la formation de ces cristaux, on a suggéré d'ajouter à l'huile pendant la glycérolyse des acides gras insaturés qui forment des esters qui ne précipitent pas. Malheureusement, cette solution est mal adaptée à l'industrie pharmaceutique, car l'huile ainsi traitée ne répond pas systématiquement aux exigences des normes internationales pour la dénomination "huile glycérolisée", notamment aux exigences de la norme GRAS (generally recognized as safe) selon les règles FDA (Food and Drug Administration) visées ci-dessus.

L'invention pallie ces inconvénients. Elle vise un procédé pour améliorer ces huiles glycérolisées, et plus particulièrement vise à extraire la portion susceptible de cristalliser par un procédé physique, de manière à ce que les huiles traitées de la sorte puissent répondre aux exigences de l'industrie pharmaceutique.

L'invention vise plus particulièrement un procédé qui permette d'obtenir une huile glycérolisée, liquide et limpide pendant au moins trois jours à 15°C, ce que l'on ne savait obtenir jusqu'alors.

Ce procédé pour améliorer une huile glycérolisée, se caractérise en ce qu'il consiste :

- à chauffer cette huile glycérolisée à 80° C, puis à maintenir cette température pendant une heure jusqu'à faire disparaître les cristaux qui auraient pu se former ;
- ensuite, à cristalliser cette huile en refroidissant sous lente agitation pendant huit à soixante douze heures, jusqu'à atteindre une température de fin de cristallisation comprise entre 0 et 15°C ;
- et enfin, à séparer les cristaux formés de l'huile obtenue, en opérant à la même température de fin de cristallisation pour obtenir une huile glycérolisée purifiée stable.

Si on peut mettre en oeuvre ce procédé en une seule phase, on peut également faire appel à un processus en plusieurs phases successives. Il importe alors que la température caractéristique du traitement soit inférieure d'une phase à la suivante, et que la température de la dernière phase soit comprise entre 0 et 15°C.

Dans un processus de fin de cristallisation en deux temps, on opère avantageusement dans un premier temps entre 15 et 25°C, puis dans un second temps entre 0 et 15°C.

Par "température de fin de cristallisation", on désigne la température à laquelle s'arrête le cycle thermique utilisé pour la cristallisation partielle du produit qui s'effectue en fait sur une plage de températures et à laquelle débutent et sont effectuées les étapes de séparation.

Avantageusement, en pratique :

- il est indispensable, dans un premier temps, de chauffer pour faire disparaître non seulement les cristaux formés, mais également détruire le passé thermique de l'huile ; on a observé que l'on obtient de bons résultats en chauffant à 80°C pendant une heure ;
- le passage de l'huile glycérolisée chaude à l'étape de cristallisation caractéristique, peut se faire rapidement ou mieux lentement, de manière progressive ;
- la cristallisation est effectuée par la méthode dite de "winterisation", c'est-à-dire sous agitation lente, de manière à ne pas créer de vortex, dans un récipient au moyen d'un agitateur en forme de cadre qui ne racle pas les bords, de manière à provoquer l'apparition de cristaux α (alpha) métastables et permettre, par polymorphisme, leur ma-

turation en cristaux plus gros et stables ;

- dans une première forme d'exécution, la cristallisation est effectuée par immersion du milieu dans un bain à température comprise entre les seuils souhaités, soit 0 et 15°C pour un processus en une seule phase, et 15-25°C puis 0-15°C pour un processus en deux phases ;
- dans une forme d'exécution préférée, la cristallisation est effectuée en immergeant le milieu dans un bain dont la température est programmée pour atteindre progressivement les seuils recherchés, ce qui permet d'obtenir des cristaux (sphérolites) de taille homogène, facilement reproductibles et plus aisés à séparer;
- de même, dans le processus en deux phases, dans la seconde phase de cristallisation, il est indispensable de refroidir à une température d'au plus 15°C pour que la proportion de cristaux formés soit assez forte, pour pouvoir ainsi les séparer commodément ; de même, il est indispensable que cette température soit inférieure à la première pour récupérer les derniers cristaux susceptibles de se former, mais supérieure à 0°C pour éviter que toute l'huile ne se prenne en masse ;
- en pratique, avec une huile de maïs glycérolisée, on obtient les meilleurs résultats en refroidissant à une température de fin de cristallisation comprise entre 8 et 10°C pour obtenir une stabilité plus longue (une ou plusieurs semaines) lorsque le produit final est stocké ;
- la séparation des cristaux obtenus peut être effectuée :

- . soit par centrifugation pendant une durée de cinq à soixante minutes avec des accélérations de 500 à 12 000 G ;

- . soit par filtration sur toile filtrante ayant une ouverture de 10 à 500 microns, avantageusement 50 microns, sous une pression relative inférieure à cinq bars, de préférence inférieure à deux bars ;

- . soit par une combinaison de ces deux modes de séparation : centrifugation et filtration.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent, ressortiront mieux des exemples de réalisation donnés ci-après.

Exemple 1:

On utilise deux litres d'une huile de maïs glycérolisée présentant un taux de glycérol résiduel inférieur à un pourcent (1 %), vendue par le Demandeur sous la dénomination MAISINE. Cette huile contient 37,0 % (en masse) de mono-glycérides, 48,0 % de diglycérides et 14,5 % de triglycérides, et le complément en glycérol et acides gras libres. Les acides gras constituant ces glycérides représentent 10,1 % d'acide gras en C₁₆ (acide palmitique), 2,6 % en C₁₈ (acide stéarique), 29,6 % en C_{18:1} (acide oléique), 54,2 % en C_{18:2} (acide linoléique), 1,1 % en C_{18:3} (acide linoléique), le complément en acides gras supérieurs.

Lorsque l'on stocke cette huile glycérolisée à température ambiante, il se forme une quantité appréciable de cristaux blancs qui se déposent sur le fond, puis grossissent très rapidement jusqu'à former des sphérolites de diamètres très variables compris entre 10 et 500 microns, très difficiles à séparer. Au bout de trois jours, cette huile glycérolisée est partiellement prise en masse.

Exemple 2:

On chauffe alors cette huile glycérolisée à l'étuve pendant une heure à 80°C jusqu'à disparition totale des cristaux formés, mais également disparition du passé thermique de cet échantillon.

On place ensuite l'huile glycérolisée chaude dans un bécher de trois litres entouré d'un bain thermostaté à 20°C.

On agite lentement au moyen d'un cadre formé de trois barres verticales espacées de cinq centimètres, reliées entre elles par deux barres horizontales espacées de dix centimètres. La vitesse de rotation de cet agitateur de winterisation est de 25 tours/minute. On agite ainsi à 20°C pendant quarante-huit heures.

On transfère ensuite le liquide pâteux obtenu dans six bols de centrifugation de 300 ml et on centrifuge à cette même température de 20°C pendant dix minutes à 4000 tours/minute, soit à 3500 G.

On extrait la phase liquide surnageante par transvasement et on récupère cette phase liquide. Le culot restant colle aux parois. On obtient un rendement en phase liquide d'environ 50 %.

On chauffe à nouveau cette phase liquide à 80°C pendant une heure, puis on cristallise à 5°C (température de fin de cristallisation) pendant quarante-huit heures au moyen du même appareillage, puis on centrifuge toujours à cette température de 5°C pendant dix minutes à 3500 G.

On extrait une nouvelle phase liquide (rendement de 70 % - soit un rendement total de 35 %).

L'huile glycérolisée fractionnée obtenue contient:

- . 34,2 % de monoglycérides (contre 37,0 %),

EP 0 565 673 B1

- 50,1 % de diglycérides (contre 48,0 %),
- 15,3 % de triglycérides (contre 14,5 %).

Les acides gras constituant ces glycérides représentent :

- 8,1 % en C₁₆ (contre 10,1 %),
- 2,0 % en C₁₈ (contre 2,6 %),
- 30,4 % en C_{18:1} (contre 29,6 %),
- 56,4 % en C_{18:2} (contre 54,2 %),
- 1,2 % en C_{18:3} (contre 1,1 %).

On observe donc une chute de la proportion en C₁₆ de deux points, ce qui favorise la tendance recherchée à moins cristalliser.

L'huile glycérolisée fractionnée obtenue est parfaitement limpide à 15°C pendant au moins quatre jours et répond à la définition légale d'huile de maïs glycérolisée. Elle est totalement inerte vis-à-vis des principes actifs, et la médication du composé excipient additionné du principe actif, reste constante dans le temps en volume donné, puisque cette médication n'est pas perturbée par l'apparition de cristaux parasites, ce que l'on ne savait faire jusqu'alors.

L'huile glycérolisée traitée de la sorte rend plus facile la lyodisponibilité des principes actifs per-os. Comme déjà dit, cette huile est parfaitement adaptée comme excipient pour médicament destiné à être administré par voie orale.

Exemple 3:

On répète l'exemple 1, mais en remplaçant les deux étapes de séparation-centrifugation par deux étapes de filtration au travers d'un tamis de 50 microns de maille, sous une pression relative de 0,5 bars.

On obtient une huile limpide à température ambiante contenant:

- 32,1 % de monoglycérides (contre 37,0 %),
- 52,1 % de diglycérides (contre 48,0 %),
- 15,5 % de triglycérides (contre 14,5 %).

Les acides gras, constituant ces glycérides appauvris en monoglycérides saturés, représentent 7,8 % en C₁₆ (contre 10,1 %).

La diminution de la proportion de C₁₆, liée à l'appauvrissement en monoglycérides saturés, favorise la réduction recherchée à la tendance à cristalliser.

Exemple 4:

On répète l'exemple 1 en remplaçant l'huile de maïs glycérolisée par de l'huile de tournesol glycérolisée, ayant un taux de glycérol libre inférieur à 2,5 %.

On obtient des résultats comparables.

Exemple 5:

On charge 50 kilos d'une huile glycérolisée présentant les spécifications ci-après dans un cristalliseur d'une capacité d'environ cent litres muni d'un agitateur à pales tournantes et refroidi par un serpentín dans lequel circule un fluide caloporteur plongeant dans ladite huile.

L'huile de maïs glycérolisée contient 37,0 % (en masse) de monoglycérides ; 47,7 % de diglycérides et 14,7 % de triglycérides et le complément en glycérol et acides gras libres. Les acides gras constituant ces glycérides représentent 10,5 % d'acide gras en C₁₆ (acide palmitique) ; 2,1 % en C₁₈ (acide stéarique) ; 29,1 % en C_{18:1} (acide oléique) ; 54,7 % en C_{18:2} (acide linoléique) ; 1,0 % en C_{18:3} (acide linoléique) ; le complément en acides gras supérieurs.

Ces acides gras sont répartis de façon statistique dans le mélange glycéridique. Les compositions en acides gras des fractions glycéridiques sont les suivantes :

- **Dans les monoglycérides :** 12,5 % de C₁₆
 - 2,2 % de C₁₈
 - 28,9 % de C_{18:1}
 - 55,1 % de C_{18:2}
 - 0,8 % de C_{18:3}

- **Dans les diglycérides** : 12,5 % de C₁₆

2,2 % de C₁₈
 28,4 % de C_{18:1}
 55,4 % de C_{18:2}
 0,9 % de C_{18:3}

- **Dans les triglycérides** : 13,6 % de C₁₆

2,7 % de C₁₈
 29,2 % de C_{18:1}
 52,9 % de C_{18:2}
 0,8 % de C_{18:3}.

Dans ces fraction glycéridiques, le complément est constitué par des acides gras supérieurs.
 Les indices caractéristiques de cette huile de maïs glycérolisée sont les suivantes :

Indice d'acide = 0,3
 Indice de saponification = 167
 Indice d'hydroxyle = 168
 Indice de peroxyde = 0,8,
 Indice d'iode = 111,2.

Stockée à température ambiante, il se forme dans cette huile glycérolisée une quantité importante de cristaux blancs majoritairement constitués de glycérides saturés, notamment en monopalmitate de glycérol. Deux jours après stockage, l'huile glycérolisée est trouble et deux semaines après stockage à température ambiante, l'huile glycérolisée est partiellement prise en masse et un important dépôt blanc est situé dans le fond du fût, ce qui rend son utilisation difficile.

Cette huile glycérolisée est portée à 80°C pendant trente minutes environ pour effacer son passé thermique, puis est refroidie progressivement par paliers en réglant en permanence la différence de température entre l'huile et le fluide caloporteur.

Dans un premier temps, on refroidit en six heures jusqu'à 26°C en réglant l'agitation à 30 tours/minute. A tout instant, le fluide réfrigérant a une température de trois degrés (3°C) inférieure à celle de l'huile.

L'huile est ensuite refroidie de 26°C à 19°C en 13 heures, toujours sous agitation mais réglée à 15 tours/minute, et la température du fluide réfrigérant est de un degré (1°C) inférieure à celle de l'huile.

On refroidit ensuite de 19 à 8°C toujours sous agitation réglée à 15 tours/minute en 11 heures, mais en réglant à tout moment la différence de température entre celle du fluide réfrigérant et celle de l'huile à trois degrés (3°C).

Dans la suite du processus, l'huile est maintenue à la température de fin de cristallisation de huit degrés (8°C).

Lorsqu'on examine au microscope l'huile glycérolisée, on observe que la phase solide est constituée de sphérolites, d'un diamètre moyen de 350 microns, baignées dans une phase liquide. On filtre sur un filtre-pressé à membrane placé dans une chambre froide, pour séparer les sphérolites de l'huile que l'on cherche à récupérer. Cette séparation est facilitée par le diamètre homogène de ces sphérolites. L'alimentation du filtre est obtenue par une pompe à débit variable régulée de façon à ce que la pression d'alimentation se situe aux environs de 2 bars relatifs.

Après filtration, le gâteau de la phase cristallisée obtenue est comprimé à 4 bars pour exsuder l'excès d'huile.

On obtient une phase liquide (huile glycérolisée fractionnée) parfaitement limpide présentant les caractéristiques suivantes :

30,9 % de monoglycérides	(contre 37,0 %) au départ,
52,3 % de diglycérides	(contre 47,7 %)
16,3 % de triglycérides	(contre 14,7 %).

Acides gras constitutifs :

7,8 % de C ₁₆	(contre 10,5 %),
1,5 % de C ₁₈	(contre 2,1 %),
28,9 % de C _{18:1}	(contre 29,1 %),
58,2 % de C _{18:2}	(contre 54,7 %).

Composition en acides gras dans les fractions glycéridiques :

Dans les monoglycérides :	
3,2 % de C ₁₆	(contre 12,5 %),
0,6 % de C ₁₈	(contre 2,2 %),
29,8 % de C _{18:1}	(contre 28,9 %),
64,4 % de C _{18:2}	(contre 55,1 %)

Dans les diglycérides :	
10,2 % de C ₁₆	(contre 12,5 %),
1,9 % de C ₁₈	(contre 2,2 %),
29,1 % de C _{18:1}	(contre 28,4 %),
56,8 % de C _{18:2}	(contre 55,4 %).

Dans les triglycérides :	
11,2 % de C ₁₆	(contre 13,6 %),
2,2 % de C ₁₈	(contre 2,7 %),
28,9 % de C _{18:1}	(contre 29,2 %),
56,2 % de C _{18:2}	(contre 52,9 %).

Les indices caractéristiques de cette huile de maïs glycérolisée fractionnée sont les suivants :

Indice d'acide = 0,5	(contre 0,3)
Indice d'iode = 117,4	(contre 111,2)
Indice de saponification = 175	(contre 167)
Indice de peroxyde = 6,0	(contre 0,8).

Revendications

1. Procédé pour préparer une huile glycérolisée présentant une stabilité de cristallisation améliorée, ladite huile étant plus riche en monoglycérides et en diglycérides qu'en triglycérides, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à chauffer cette huile glycérolisée à 80° C, puis à maintenir cette température pendant une heure jusqu'à faire disparaître les cristaux qui auraient pu se former ;
- ensuite, à cristalliser cette huile en refroidissant sous lente agitation pendant huit à soixante douze heures, jusqu'à atteindre une température de fin de cristallisation comprise entre 0 et 15°C ;
- et enfin, à séparer les cristaux formés de l'huile obtenue, en opérant à la même température de fin de cristallisation pour obtenir une huile glycérolisée purifiée stable.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste :

- dans un premier temps :
 - à chauffer cette huile à 80° C jusqu'à faire disparaître les cristaux qui auraient pu se former ;
 - puis, à cristalliser cette huile sous lente agitation pendant huit à soixante-douze heures, jusqu'à atteindre une température de fin de cristallisation comprise entre 15 et 25° C ;
 - puis, à séparer les cristaux formés, en opérant toujours à une température comprise entre 15 et 25° C ;
- puis, dans un second temps :
 - à chauffer à nouveau l'huile obtenue à 80° C jusqu'à dissoudre les cristaux résiduels ;
 - à répéter l'étape de cristallisation, mais à une température de fin de cristallisation comprise entre 0 et 15°

C et en tous cas inférieure à la température de fin de cristallisation du premier temps ;

- et enfin, à séparer à nouveau les cristaux formés en opérant à cette seconde température de fin de cristallisation.

- 5 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la cristallisation sous lente agitation est effectuée par "winterisation".
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la séparation des cristaux est effectuée par centrifugation à une température d'au plus 15° C, mais supérieure à 0° C, pendant une durée de cinq à soixante minutes, avec des accélérations de 500 à 12 000 G.
- 10 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la séparation des cristaux est effectuée par filtration à une température comprise entre 0 et 15°C, sur toile filtrante ayant une ouverture de 10 à 500 µm, sous une pression relative inférieure à cinq bars.
- 15 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'opération de centrifugation est associée à une opération de filtration selon la revendication 5.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 5 et 6 appliquée à une huile de maïs, caractérisée en ce que la température de fin de cristallisation est comprise entre 8 et 10° C.

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur Herstellung eines glycerolysierten Öls mit einer verbesserten Kristallisationsstabilität, wobei das Öl reicher an Monoglyceriden und Diglyceriden als an Triglyceriden ist,
dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren besteht aus:
 - 30 - Erwärmen des glycerolysierten Öls auf 80°C, dann Aufrechterhalten dieser Temperatur für eine Stunde bis die Kristalle, die sich gebildet haben könnten, verschwunden sind;
 - anschließend Kristallisieren des Öls durch Abkühlen unter langsamer Bewegung für acht bis zweiundsiebzig Stunden, bis eine Endtemperatur der Kristallisation von zwischen 0 und 15°C erreicht wird;
 - und schließlich Trennen der gebildeten Kristalle von dem erhaltenen Öl bei der gleichen Endtemperatur der Kristallisation, um ein stabiles gereinigtes glycerolysiertes Öl zu erhalten.
- 35 2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren besteht aus:
 - 40 - in einem ersten Schritt:
 - Erwärmen des Öls auf 80°C bis die Kristalle, die sich gebildet haben könnten, verschwunden sind;
 - dann Kristallisieren des Öls unter langsamer Bewegung für acht bis zweiundsiebzig Stunden, bis eine Endtemperatur der Kristallisation von zwischen 15 und 25°C erreicht wird;
 - anschließend Trennen der gebildeten Kristalle immer bei einer Temperatur von zwischen 15 und 25°C;
 - 45 - anschließend in einem zweiten Schritt:
 - erneutes Erwärmen des erhaltenen Öls auf 80°C, bis die restlichen Kristalle aufgelöst sind;
 - Wiederholen des Kristallisationsschrittes, aber bei einer Endtemperatur der Kristallisation von zwischen 0 und 15°C und auf jeden Fall unter der Endtemperatur der Kristallisation des ersten Schrittes;
 - 50 - und schließlich erneutes Trennen der gebildeten Kristalle bei dieser zweiten Endtemperatur der Kristallisation.
- 55 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation durch "Winterisation" bewirkt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Kristalle durch Zentrifugation bei einer Temperatur von höch-

stens 15°C, aber höher als 0°C, für eine Dauer von fünf bis sechzig Minuten mit Beschleunigungen von 500 bis 12000 G bewirkt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Kristalle durch Filtration bei einer Temperatur von zwischen 0 und 15°C über ein Filtersieb mit einer Siebweite von 10 bis 500 µm unter einem relativen Druck niedriger als 5 bar bewirkt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, daß der Zentrifugationsschritt mit einem Filtrationsschritt gemäß Anspruch 5 verbunden wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 und 6, angewendet an ein Maisöl,

dadurch gekennzeichnet, daß die Endtemperatur der Kristallisation zwischen 8 und 10°C beträgt.

Claims

1. Process for preparing a glycerolysed oil having an improved crystallization stability, said oil being much richer in monoglycerides and in diglycerides than in triglycerides, **characterised** in that it consists :

- in heating said glycerolysed oil at 80° C, then in maintaining this temperature for one hour until the crystals which may have formed disappear ;
- then, in crystallizing said oil with slow stirring for eight to seventy-two hours until an end of crystallization temperature of between 0 and 15° C is reached, and ;
- finally, in separating the crystals formed in the oil obtained, by carrying out at the same temperature as the end of crystallization temperature, in order to obtain a purified and stable glycerolysed oil.

2. Process according to claim 1, characterised in that it consists :

- in a first stage :
 - in heating this oil at 80° C until the crystals which may have disappear ;
 - then, in crystallizing this oil with slow stirring for eight to seventy-two hours until an end of crystallization temperature of between 15 and 25° C is reached, and;
 - then, in separating the crystals formed, by carrying out at a temperature of between 15 and 25° C;
- then, in a second stage :
 - in again heating the oil obtained at 80° C until the residual crystals dissolve ;
 - in repeating the crystallization stage, but at an end of crystallization temperature of between 0 and 15° C, and in any case less than the end of crystallization temperature of the first stage, and ;
 - finally, in again separating the crystals formed by carrying out at this second end of crystallization temperature.

3. Process according to one of claims 1 and 2, characterised in that the crystallization is carried out by « winterization » with low stirring.

4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the separation of the crystals is carried out by centrifugation at a temperature of at most 15° C, but greater than 0° C, for a period of five to sixty minutes with accelerations of 500 to 12,000 G.

5. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the separation of the crystals is carried out by filtration at a temperature of between 0 and 15° C, on a filter cloth with an opening of 10 to 500 micrometers, under a relative pressure of less than five bars.

6. Process according to claim 4, characterised in that the centrifugation operation is combined with a filtration operation according to claim 5.

EP 0 565 673 B1

7. Process according to either of claims 5 and 6 applied to a corn oil, characterised in that the end of crystallization temperature is between 8 and 10° C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55