

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 161 611**

② Número de solicitud: 009901361

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: C11B 11/00

D01C 3/00

B01D 11/02

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **18.06.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2001**

Fecha de concesión: **05.03.2003**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2003**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.04.2003**

⑰ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Bayona Termens, Josep M.;**  
**Erra Serrabasa, Pilar;**  
**Alzaga Morales, Roberto;**  
**Juliá Ferrés, María Rosa;**  
**Garde Vidal, Fontcalda y**  
**Domínguez Fernández, Carmen**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento de obtención de lanolina y lana exentas de plaguicidas.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de obtención de lanolina y lana exentas de plaguicidas.

Se propone un método alternativo al uso de agua y tensoactivos para la obtención de lanolina pura a partir de la lana de oveja, empleando para ello dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en condiciones por encima del punto crítico del CO<sub>2</sub> en presencia de un cosolvente apropiado. El poder solvatante del CO<sub>2</sub> se modula variando su densidad (función de la presión y temperatura) y mediante la incorporación de un cosolvente. En las condiciones óptimas de extracción, se obtiene lanolina de alta pureza, sin dañar la fibra de la lana de oveja ni la composición lipídica de la lanolina, en un proceso de extracción selectivo, rápido y no contaminante.

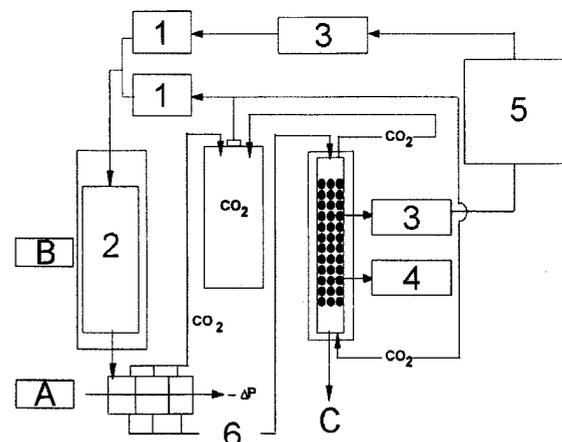


Fig. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de lanolina y lana exentas de plaguicidas.

**Sector de la Técnica**

Sectores Agropecuario e Industrial (Textil), producto de origen natural para uso farmacéutico/cosmético.

**Estado de la Técnica**

En el proceso industrial para la transformación de la lana de oveja (*Ovis aries*) para la confección de tejidos textiles, requiere la eliminación de gran parte de la lanolina que se encuentra presente naturalmente en la lana, así como de otras impurezas, para la posterior elaboración de esta fibra natural como materia prima en la industria textil. La lanolina es una mezcla compleja de compuestos, generalmente de peso molecular elevado, cuya composición lipídica está constituida por un 12 % de esteroides, 46 % de ésteres de colesterol, 10 % de monoésteres, 21 % de diésteres y 11 % de alcoholes grasos libres. Los métodos tradicionales de extracción de la lanolina presente en la lana de oveja, involucran varios procesos de lavado con un alto consumo de agua a elevadas temperaturas, energía, tensoactivos, etc, en donde la fibra se ve sometida a procesos de degradación termomecánicos que en última instancia, devalúan la calidad del producto final.

El empleo del dióxido de carbono en estado supercrítico (condiciones por encima al punto crítico: 31,1°C y 72,85 atm) o en condiciones cercanas a éste, presenta grandes ventajas como agente extractante si se compara con los métodos tradicionales por su rapidez y selectividad. La incorporación de diferentes disolventes orgánicos aumenta su capacidad de solvatación a una amplia gama de compuestos de diferentes propiedades fisicoquímicas. Los fluidos supercríticos (FS) se utilizan en diferentes procesos industriales especialmente en el procesado de alimentos y en la recuperación de aceites esenciales de plantas. En la industria textil se ha aplicado en la tintura de fibras sintéticas (poliéster, acetato, poliamida, polipropileno) y naturales (algodón, lana) utilizando colorantes dispersos disueltos en el dióxido de carbono supercrítico (DCS) (Saus, W, Knittel, D., Scholimeyer, E. (1993). *Text. Res. J.*, 63, 135-142; Knittel, D., Saus, W., Schollmeyer, E. (1993) *J. Text. Inst.* 84, 534552; Knittel, D., Schollmeyer, E., Melliand (1995). *Farben mit carboxylgruppenhaltigen Farbstoffen im überkritischen CO<sub>2</sub>*. *Textil fiber* 9, 676682; Gebert, B. et al., (1994). *Dyeing natural fibers with disperse dyes in supercritical carbon dioxide*. *Text. Res.* 64, 371-374; Saus, W. (1995). *Text. Technol. SFD-Dry dyeing of polyester in CO<sub>2</sub>*. 145-150; Clifford y Bartle (1996) *Supercritical fluid dyeing*. *Textile Technol. Int.*, 113-117).

A nivel analítico el DCS se ha utilizado para la extracción de grasas y lubricantes en fibras textiles siendo una alternativa a la extracción convencional con Soxhlet (Drews et al., 1994). Existe una solicitud de patente española relacionada con la extracción de la lanolina de la lana (9800800) y una publicación (Alzaga, R., Pascual, E., Erra, P., Bayona, J.M. Development of a novel supercritical fluid extraction procedure for lanolin extrac-

tion from raw wool. *Anal. Chim. Acta* (1998), 381, 39-48) mediante DCS pero no existe ningún proceso de limpieza de la lana mediante fluidos subcríticos.

El empleo de la extracción con fluidos supercríticos (EFS) o en condiciones subcríticas para la limpieza de la lana de oveja minimiza el consumo de agua y elimina el uso de tensoactivos, obviamente ventajoso desde un punto de vista medioambiental. Además minimiza el impacto contaminante de los efluentes industriales ya que permite recuperar de una manera cuantitativa de la lanolina presente en las fibras de lana de oveja. Las condiciones de extracción usando fluidos subcríticos permiten la obtención de la lanolina sin dañar la fibra de la lana de oveja, obteniéndose en el mismo proceso extractivo, dos productos de gran calidad. Sin embargo, para conseguir una extracción de la lanolina hasta los niveles necesarios para llevar a cabo el proceso textil se hace necesario incrementar considerablemente la presión del DCS. Ello incide negativamente en su aplicación a escala industrial.

Las patentes existentes en la actualidad cubren diferentes procesos de purificación de la lanolina, eliminando los hidrocarburos aromáticos policíclicos EP 0632267 A1 950104) mediante la cromatografía de permeación en geles, o bien reduciendo el efecto alergénico utilizando una partición de lanolina entre dos disolventes de diferente polaridad. El resto de patentes existentes cubren diversos procesos de transformación de las lanolinas para la obtención de los alcoholes de lanolina mediante saponificación, los ésteres de poliglicerol a partir de los ácidos existentes en la lanolina (EP 0299295 A2 890118) y hidrogenación catalítica (WO 8910952 A1 891116). Existe una patente que describe el fraccionamiento de ácidos grasos de la lanolina mediante un proceso combinado de precipitación y destilación (EP 0732393 A1 960918).

**Descripción de la invención**

Se propone un método alternativo al uso de agua y tensoactivos para la obtención de lana limpia a partir de la lana de oveja, empleando para ello dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en condiciones por debajo del punto crítico del CO<sub>2</sub> en presencia de un cosolvente apropiado. El poder solvatante del CO<sub>2</sub> se modula variando polaridad del cosolvente adicionado al CO<sub>2</sub>. En las condiciones óptimas de extracción, se obtiene una lana exenta de lanolina, sin dañar la fibra de la lana de oveja, en un proceso de extracción selectivo, rápido y no contaminante.

**Descripción detallada de la invención**

La lana sin ningún tratamiento previo se introduce mediante compactación en el reactor de extracción, de manera que se minimizen los espacios vacíos aumentando de esta manera la cantidad de material a extraer. El reactor de extracción se mantiene a una temperatura de trabajo comprendida entre 40-80°C y se introduce el agente extractante (CO<sub>2</sub> de alta pureza cuyo contenido en agua, oxígeno sea menor o igual a 10 ppm con un contenido de hidrocarburos menor a 30 ppm) que previamente se le ha incorporado un porcentaje de un cosolvente polar (metanol, acetato de etilo, acetona y/o etanol) al menos del

5 % para aumentar el poder solvatante del fluido en cuestión, a una presión de trabajo que oscila entre 50 y 300 atm. La proporción de cosolvente añadido al CO<sub>2</sub>, es función de la polaridad del mismo y de la miscibilidad en CO<sub>2</sub>. Si se excede el valor de la misma el sistema se comporta como bifásico incidiendo en una disminución del rendimiento de extracción dando lugar a resultados poco reproducibles.

La lanolina extraída se recupera mediante una descompresión del CO<sub>2</sub> reduciéndose el poder solvatante del mismo. El CO<sub>2</sub> puede ser reutilizado para una posterior extracción (Fig. 1). El extracto (lanolina+cosolvente) es reconducido a una columna de fraccionamiento a contracorriente de CO<sub>2</sub> que se encuentra presurizada (>100 atm) con el objetivo de obtener un producto (lanolina) libre del cosolvente orgánico (el cual es también reciclado para una posterior extracción) y una fracción de impurezas. El cosolvente se purifica mediante un lecho poroso, permitiendo el reciclaje del CO<sub>2</sub>. El Lecho poroso se puede regenerar mediante un proceso térmico que elimina las impurezas retenidas en el mismo.

#### Descripción detallada de los dibujos

Fig. 1. Esquema del procedimiento de obtención de lanolina exenta de plaguicidas.

A .....	Sistema de descompresión
B .....	Sistema termostatzado
C .....	Lanolina purificada
1 .....	Bomba
2 .....	Lana
3 .....	Cosolvente
4 .....	Impurezas
5 .....	Adsorbente
6 .....	Extracto

#### Ejemplos de realización de la invención

##### Ejemplo 1

Se parte de 10-30 Kg. de lana de oveja previamente pesada y se transfiere al reactor de extracción calefactado. El sistema se presuriza con CO<sub>2</sub> a unas presiones y temperaturas comprendidas entre 50-400 atm. y 50-100 °C, respectiva-

mente. El CO<sub>2</sub> debe mezclarse previamente con un cosolvente polar (230 % v/v) como el etanol, acetonitrilo, éter dielílico, acetona, agua, etc... Se efectúa una equilibración del sistema CO<sub>2</sub>-cosolvente-lana a la temperatura y presión de extracción durante un período comprendido entre los 5-15 min manteniendo el sistema en condiciones estáticas (flujo de fluido = 0). A continuación se inicia la extracción en el modo dinámico circulando continuamente la mezcla CO<sub>2</sub> cosolvente a un flujo comprendido entre 110 Umin como líquido durante un tiempo comprendido entre 15-60 min. El flujo del agente extractante se regula mediante una válvula calefactada a una temperatura comprendida entre 40-80 °C. La mezcla lanolina-cosolvente se recupera en el primer recipiente realizando la descompresión del CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La lanolina purificada (>99 % pureza) se separa de sus impurezas y de la acetona en la columna de fraccionamiento. La lana obtenida se pasa por una banda vibratoria para eliminar las partículas que se encuentran presentes, y se procede a su procesamiento posterior.

##### Ejemplo 2

Se parten de las condiciones descritas en el ejemplo 1. Se realiza un prefraccionamiento durante la extracción, recogiendo una primera fracción de lanolina de baja pureza durante los primeros 5-30 min y una segunda a más de 30 min. Esta última fracción se puede someter al proceso de separación en columna obteniendo una lanolina ultrarefinada (>99.99 %) exenta de plaguicidas (< 1 ppm). La primera fracción se procesa análogamente al ejemplo 1 dando lugar a una lanolina de calidad técnica (>85 %).

##### Ejemplo 3

Se parten de las condiciones descritas en el ejemplo 1 pero se utiliza CO<sub>2</sub> puro en lugar de la mezcla con el cosolvente. Se incrementa la proporción de cosolvente en el CO<sub>2</sub> con el tiempo hasta llegar a proporciones comprendidas entre el 5 al 20 % en volumen. Se obtiene 2 fracciones de lanolina-cosolvente de diferente grado de pureza que se procesan de forma análoga a la descrita en el ejemplo 2.

### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de lanolina y lana exentas de plaguicidas **caracterizado** porque: se parte de pura lana de oveja, sin ningún tratamiento previo, y se introduce en un reactor de extracción, de manera que se minimicen los espacios vacíos; el reactor se mantiene a una temperatura de trabajo comprendida entre 40-80°C, introduciendo el agente extractante (CO<sub>2</sub> de alta pureza cuyo contenido en agua, oxígeno sea menor o igual a 10 ppm con un contenido de hidrocarburos menor a 30 ppm), al que previamente se le ha incorporado un porcentaje de un cosolvente polar, al menos del 5%; a una presión de trabajo que oscila entre 200 y 400 atm; finalmente se recupera la lanolina mediante una descompresión del CO<sub>2</sub>.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el cosolvente polar puede ser metanol, acetato de etilo, acetona y/o etanol.

3. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque el CO<sub>2</sub> puede ser utilizado para una posterior extracción.

4. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque: el extracto (lanolina + cosolvente) es reconducido a una columna de fraccionamiento a contracorriente de CO<sub>2</sub>, que se encuentra a una presión mayor de 100 atm. obteniéndose lanolina libre de cosolvente orgánico (el cual también es reciclado para una posterior extracción) y una fracción de impurezas; el cosolvente se purifica mediante un lecho poroso, que se puede regenerar mediante un proceso térmico que elimine las impurezas retenidas en el mismo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

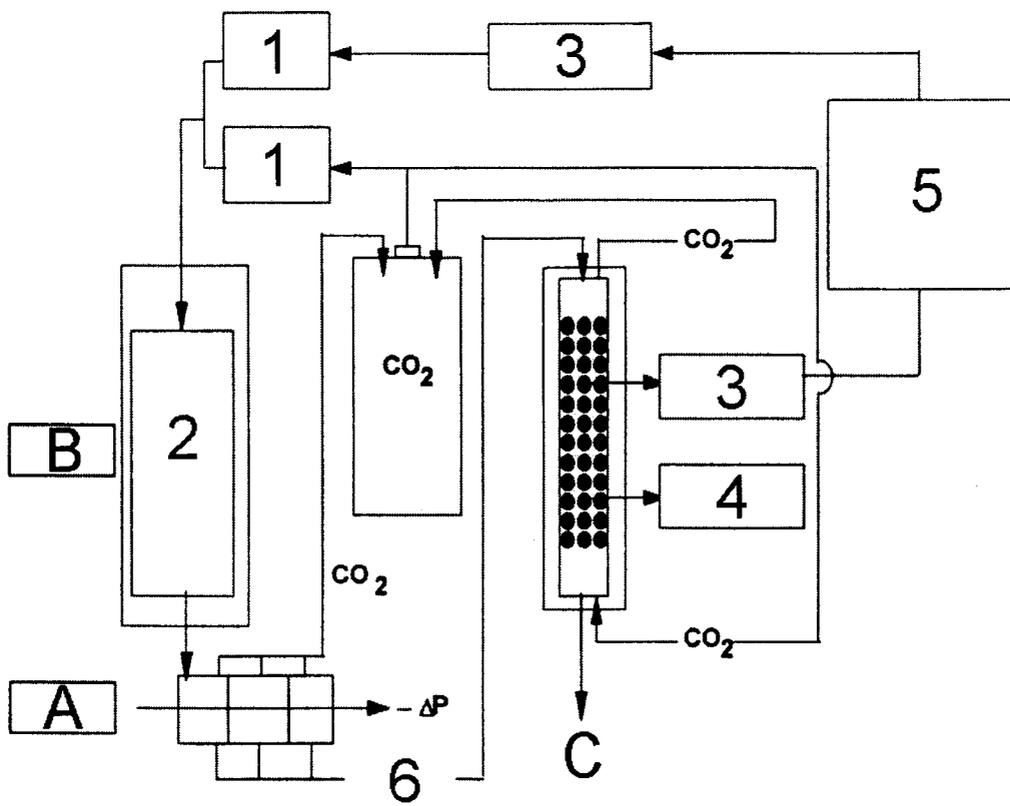


Fig. 1



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: C11B 11/00, D01C 3/00, B01D 11/02

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ALZAGA, R. et al. Development of a novel supercritical fluid extraction procedure for lanolin extraction from raw wool. Analytica Chimica Acta. 1999. Vol. 381, páginas 39-48.	1-3
Y	US 4548755 A (STAHL et al.) 22.10.1985, reivindicaciones.	1-3
A	US 5290959 A (RICE) 01.03.1994, ejemplo 28; columna 1, líneas 9-22; columna 7, línea 20 - columna 8, línea 62.	1-4
A	ES 8505258 A1 (MESSER GRIESHEIM y KOHLENSAURE WERKE) 16.05.1985	1-4

**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 n.º:

**Fecha de realización del informe**  
29.10.2001

**Examinador**  
A. Polo Díez

**Página**  
1/1