



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 204 240**

② Número de solicitud: 200101341

⑤ Int. Cl.7: **C11B 11/00**

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **11.06.2001**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2004**

Fecha de la concesión: **27.06.2005**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.07.2005**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.07.2005

⑲ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, nº 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Cataluña**

⑳ Inventor/es: **Bayona Termens, Josep María;
Erra Serrabasa, Pilar;
Moldovan, Zaharie;
Domínguez Fernández, Carmen;
Jover Comas, Eric;
Recasens Baxarias, Francisco Javier y
Larrayoz Iriarte, María Ángeles**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento de obtención de fracciones de lípidos con dióxido de carbono presurizado a partir de lana o lanolina.**

㉓ Resumen:

Procedimiento de obtención de fracciones de lípidos con dióxido de carbono presurizado a partir de lana o lanolina. Se propone un método alternativo al fraccionamiento de los lípidos presentes en la lanolina empleando para ello dióxido de carbono (CO₂) en condiciones cercanas a su punto crítico en presencia de un cosolvente apropiado. El poder solvatante del CO₂ se modula variando la polaridad del cosolvente adicionado al CO₂ consiguiéndose con ello fracciones de lípidos de diferente composición y polaridad a partir de lanolina de calidad técnica de lana de oveja bruta.

ES 2 204 240 B1

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de fracciones de lípidos con dióxido de carbono presurizado a partir de lana o lanolina.

Sector de la técnica

Sectores cosmético y farmacéutico.

Estado de la técnica

La lanolina comercial es una mezcla compleja de compuestos lipídicos presentes en la lana, de peso molecular elevado, cuya composición está constituida por un 12% de esteroides, 46% de ésteres de colesterol, 10% de monoésteres, 21% de diésteres y 11% de alcoholes grasos libres [Thewlis, J. (1996) Lanolina: nuovi orizzonti, *Cosmetic news* XIX, 106, 27]. Los métodos tradicionales de extracción de la lanolina presente en la lana de oveja, involucran la centrifugación de las aguas de lavado en presencia de tensioactivos. Este proceso a parte de un bajo rendimiento por encontrarse la lanolina en parte emulsionada, exhibe una baja selectividad con respecto a la lanolina. Ello se debe a que en el proceso se coextraen una variedad de compuestos abarcando la totalidad de polaridades (liposolubles-hidrosolubles) así como partículas de tamaño pequeño presentes en la lana. La lanolina que se obtiene mediante esta metodología tradicional de extracción no es útil para el sector farmacéutico/cosmético, siendo necesaria una costosa purificación (Thewlis, J. (1997) Lanolin for cosmetics application. *Agro-Food-Industry Hitech* 8, 10-15). Las impurezas de la lanolina tienen un origen muy diverso, ya que pueden proceder del medio donde habita el animal (polvo, vegetales, polen, materia fecal, etc.) pueden ser materiales propios de las segregaciones dérmicas, sales proteínicas, etc., así como productos de oxidación junto con acaricidas que son incorporados deliberadamente por el hombre para la prevención de patologías dérmicas provocadas por ácaros.

El empleo del dióxido de carbono en estado supercrítico (condiciones por encima del punto crítico: 304,3 K y 72,85 bar) presenta grandes ventajas como agente extractante si se compara con los métodos tradicionales por ejemplo su rapidez debido a los coeficientes de difusión y transferencia de masa más favorables en relación a los líquidos y a una elevada selectividad. La incorporación de diferentes disolventes orgánicos al dióxido de carbono aumenta su capacidad de solvatación a una amplia gama de compuestos de diferentes propiedades físico-químicas. Los fluidos supercríticos (FS) se utilizan en diferentes procesos industriales especialmente en el procesamiento de alimentos y en la recuperación de aceites esenciales de plantas.

A escala analítica el dióxido de carbono supercrítico (DCS) se ha utilizado para la extracción de grasas y lubricantes en fibras textiles siendo una alternativa a la extracción convencional con Soxhlet (Drews, J. et al (1994). *Supercritical fluid extraction as an alternative to the Soxhlet extraction of textile materials* *Textile Chemist & Colorist*, 26, 29-32). Existe una solicitud de patente española relacionada con la extracción de lanolina y la lana exentas de plaguicidas (9901361) y varias publicaciones en las que se utiliza el DCS para la extracción de la lanolina de lana en presencia de cosolvente (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; Desorption of wool grease from greasy wool with supercritical carbon dioxide; Koo, B. S.; Kim, J. Ch.; Jeon, J. H; Bae, H. K. *Hwahak Konghak*, 30 (4), 491-8 1992) o mediante DCS puro (Extraction of woolgrease with supercritical carbon dioxide, Cygnarowicz-Provost, M.; King, J.W.; Marmer, W.N. and Magidman, P. *JAACS* (1994) 71, 223-225; Near-Critical Solvent Extraction of Wool with Modified Carbon Dioxide-Experimental Results, V. Eychenne, S. Sáiz, F. Trabelsi, F. Recasens, J. *Supercrit Fluids* (accepted, March 2001) o bien el estudio de la solubilidad de la lanolina con DCS (Solubility of wool wax in supercritical carbon dioxide, J. *Supercritical Fluids* (1997) 10, 105-111). Sin embargo, no existe ningún proceso de fraccionamiento de lanolina mediante CO₂ supercrítico o subcrítico.

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 (US4091035). También existe una patente que describe la metodología para decolorar la lanolina (GB666972). El resto de patentes existentes cubren diversos procesos de transformación de las lanolinas para la obtención de los alcoholes de lanolina mediante saponificación (GB596871), los ésteres de poliglicerol a partir de los ácidos existentes en la lanolina (EP 0299295 A2 890118) y la 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). En otra patente, se obtienen una fracción de hidroxiácidos a partir de los ácidos grasos presentes en la lanolina mediante un proceso de esterificación con ácido bórico y destilación al vacío, seguido de una hidrólisis para obtener los hidroxiácidos en forma libre (US Patent 5,556,970).

En relación a la utilización de metodologías de fluidos supercríticos hay dos patentes solicitadas por el grupo de investigación solicitante una de ellas relacionada con la obtención de lana y lanolina exenta de plaguicidas (EP 9901361) y otra que se refiere al proceso industrial de extracción (EP 200002461).

Patentes

Katsunori, M, Mikinobu, S., Hiromitsu, N. Procedimiento para medir y retirar los compuestos aromáticos policíclicos presentes en la lanolina.

Fleckenstein, Th, Pohl, J., Gobel, G., Carduck, F-J. Proceso de hidratación catalítica de lanolina a alcohol de lanolina.

Kayaba-Cho, Nihonbashi, Chuo-ku. Un procedimiento para producir una lanolina o derivado de lanolina de alergénico reducido.

Kawasaki, T., Kato, I., Noda, K., Osaki, M., Miyazaki, K., Nayeshiro, H., Ando, H.. "Lanolin fatty acids, a method for their fractionation, cosmetics and drugs for external use".

Heidlas, J. Procedimiento para el fraccionamiento de las mezclas de ácidos grasos de la lana.

Fleckenstein, T., Pohl, J., Göbel, G., Carduck. "Process for producing lanolin-alcohol from lanolin by catalytic hydrogenation".

Bade, V. "Polyglicerol esters of lanolin acids,

method for their application as emulsifiers”.

Serra, P. Procedimiento para decolorar la lanolina.

Descripción de la invención

Se propone un método alternativo al fraccionamiento de los lípidos presentes en la lanolina empleando para ello dióxido de carbono (CO₂) en condiciones cercanas a su punto crítico en presencia de un cosolvente apropiado. El poder solvatante del CO₂ se modula variando la polaridad del cosolvente adicionado al CO₂ consiguiéndose con ello fracciones de lípidos de diferente composición y polaridad a partir de lanolina de calidad técnica d lana de oveja bruta.

Descripción detallada de la invención

La lana sin ningún tratamiento previo, se introduce mediante compactación en el cuerpo de extracción, de manera que se minimicen los espacios vacíos, aumentando de esta manera la cantidad de material a extraer. La lanolina técnica se mezcla con un adsorbente poroso inerte y se introduce de forma análoga al cuerpo extractor. Éste se mantiene a una temperatura de trabajo comprendida entre 40-80°C y se introduce el agente extractante (CO₂ de alta pureza cuyo contenido en agua y oxígeno sea menor o igual a 10 ppm y menor a 30 ppm de hidrocarburos) 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 MPa. La proporción de cosolvente añadido al CO₂, es función de la polaridad del mismo y de la miscibilidad en CO₂. 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 cinética extractiva es función de la polaridad y de la proporción del cosolvente. En condiciones apropiadas de presión, temperatura, tiempo de extracción y proporción de cosolvente se obtienen fracciones de composición diferenciada de componentes lipídicos presentes en la lana o lanolina utilizada en función del tiempo de extracción.

La lanolina extraída se recupera mediante una descompresión del CO₂ reduciéndose el poder solvatante del mismo. Mediante una descompresión secuencial se pueden obtener fracciones de lípidos con diferente composición. El CO₂ puede ser recirculado mediante una compresión para una posterior extracción.

Ejemplo #1

Se parte de 10-30 kg de lana de oveja previamente pesada y se transfiere al cuerpo de extracción calefactado. El sistema se presuriza con CO₂ a unas presiones y temperaturas comprendidas entre 50-400 MPa. y 323-373 K, respectivamente. El CO₂ debe mezclarse con uno o varios cosolventes polares (2-30% v/v) como etanol, acetonitrilo, éter dietílico, acetona, acetonitrilo, etc. Se efectúa una equilibración del sistema CO₂-cosolvente-lana a la temperatura y presión

de extracción durante un período comprendido entre los 5-10 min manteniendo el sistema en condiciones estáticas (caudal de fluido = 0). A continuación se inicia la extracción en el modo dinámico circulando continuamente la mezcla CO₂-cosolvente a un flujo comprendido entre 1-10 L/min como líquido durante un tiempo comprendido entre 15-60 min. El caudal 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 de descompresión realizando la descompresión del CO₂ hasta presiones comprendidas entre 30-60 MPa a temperaturas próximas a la ambiente. Se obtienen dos fracciones de lanolina. Una soluble en el cosolvente y otra insoluble separándose mediante filtración.

La fracción soluble (de color marrón), contiene los componentes lipídicos de mayor polaridad (ceramidas, glucoceramidas, sulfato de colesterol, etc.) en una concentración mucho mas elevada en comparación con la fracción insoluble (de color blanca).

La estructura de los esteroides tiene la siguiente particularidades:

- 1) Los esteroides detectados en la fracción soluble (lanolina marrón) tienen una estructura de elevada instauración (con anillos y doble enlaces) y una dispersión molecular estrecha.
- 2) En la fracción insoluble (lanolina blanca) los esteroides detectados son en mayor parte de estructura saturada y con una dispersión molecular ancha.

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 elevada polaridad de color marrón oscuro durante los primeros 5-30 min y una segunda de color blanco a más de 30 min que contiene los componentes más apolares (ésteres).

Ejemplo #3

Se parten de las condiciones descritas en el ejemplo 1 pero se utiliza CO₂ puro en lugar de la mezcla con el cosolvente. Se incrementa la proporción de cosolvente en el CO₂ de una forma paulatina con el tiempo de extracción hasta llegar a proporciones comprendidas entre el 5 al 20% en volumen. Se obtienen 2 fracciones de lanolina-cosolvente de diferente composición que se procesan de forma análoga a la descrita en el ejemplo #2.

Ejemplo #4

Se parte de una solución concentrada de lanolina de una calidad técnica y se somete a una dispersión en un adsorbente poroso. A continuación se evapora el solvente y se procesa de forma análoga al ejemplo #2.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de fracciones de lípidos a partir de lana **caracterizado** porque: se introduce la lana sin ningún tratamiento previo, mediante compactación, en el cuerpo de extracción, manteniéndose a una temperatura de trabajo comprendida entre 40-80°C. Se introduce el agente extractante, que previamente se le ha incorporado un porcentaje de un cosolvente polar al menos del 5%, a una presión de trabajo que oscila entre 50 y 300 MPa; obteniéndose lanolina mediante una descompresión del CO₂.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque la descompresión del CO₂ se reali-

za secuencialmente para obtener fracciones de lípidos con diferente composición.

3. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el CO₂ puede ser recirculado mediante una compresión para una posterior extracción.

4. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque se obtienen un número de fracciones en función del tiempo transcurrido desde el inicio de la extracción y según composición del agente extractante.

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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 204 240

② Nº de solicitud: 200101341

③ Fecha de presentación de la solicitud: 11.06.2001

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C11B 11/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ROBERTO ALZAGA et al. Development of a Novel Supercritical Fluid Extraction Procedure for Lanolin Extraction from Raw Wool. Analytical Chimica Acta. 38. (01.02.1999). Páginas 39-48.	1-4
E	ES 2161611 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.12.2001, columna 2, línea 56 - columna 3, línea 23; reivindicaciones 1-4.	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 nº:

Fecha de realización del informe

23.03.2004

Examinador

M. Ybarra Fernández

Página

1/1