

194365

104365

MEMORIA DESCRIPTIVA

Don Antonio BILBENA SANZ, Don Antonio MONASTERUC SANCHEZ y Don Bernardo
MONASTERIO SANCHEZ.- B A R C E L O N A.

19 4 3 6 5



19 4 3 6 5

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de
lana" - - - - -

a favor de los Sres. Don Antonio BULBENA SANZ, Don Anto-
nio MONASTERIO SANCHEZ y Don Bernardo MONASTERIO SANCHEZ,
de nacionalidad española, domiciliados en BARCELONA, Buen-
suceso, número 13, 3ª 1ª.

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria describe un procedimiento para el
tratamiento de la grasa de la lana que consiste esencialmen-
te en la saponificación de este material por medio de los
alcalis cáusticos, tal como el hidróxido bórico, con objeto
de aislar el colesterol, esteroides y otros constituyentes.

5

El procedimiento comprende el tratamiento de la grasa
de la lana por hidróxido bórico en medio acuoso con objeto
de saponificarla, la eliminación de todas las sustancias
solubles en agua y después la separación del material sapo-
nificado del no saponificado y un posterior tratamiento de

10

194365

79 AGO



- 2 -

cada uno o de ambos materiales a la vez a fin de obtener el producto final deseado. Los jabones báricos tienen interés ya que son útiles en la producción de grasas, materias lubricantes u otros usos. Por otra parte estos jabones pueden ser tratados para transformarlos en ácidos grasos libres, que tienen valor comercial en muchos campos, tal como producción de jabones y otros.

Los materiales insaponificables recuperados en el proceso seguido contienen componentes de valor tales como colesteroi, isocolesteroi, vitaminas, alcohol cerílico e hidrocarburos, pudiéndose obtener cada uno de estos productos en diferentes grados de pureza.

Otro producto que se puede obtener en el proceso es una substancia que contiene todos los constituyentes del material de partida, pero en la cual están los esteroides hidrolizados en sus constituyentes. Tal producto tiene valor comercial en la industria cosmética.

Hasta ahora, para saponificar la grasa de lana se ha considerado necesario el uso de sosa o potasa cáustica, preferentemente en solución alcohólica. Tales soluciones fuertemente cáusticas tienden a descomponer total o parcialmente ciertos constituyentes de dicha grasa de la lana por polimerización, degradación, u otra causa. Esto sucede especialmente en los materiales inestables tales como vitaminas, hormonas, esteroides y otros. Por medio del procedimiento objeto de la patente estas destrucciones han sido prácticamente eliminadas con el resultado de obtener rendimientos mayores.



También en tal procedimiento el número de fases es inferior al de los anteriores, redundando en un ahorro de trabajo y de tiempo. Además, cada fase del procedimiento es más sencilla y práctica, particularmente las fases en que hay separaciones y extracciones, ya que no hay extracciones entre líquidos.

Al contrario de procesos anteriores, en que usando soluciones cáusticas alcohólicas se formaban emulsiones, este método usa soluciones acuosas. Esto supone una gran ventaja pues ciertas impurezas pueden ser fácilmente separadas por lavado con agua ya que no se forman emulsiones.

También se ha visto que mientras las soluciones alcohólicas de sosa y de potasa cáustica solo saponifican parcialmente la grasa de lana, el hidróxido bórico en solución acuosa prácticamente lo hace completamente. En vista de esta completa saponificación en medio acuoso, el uso de soluciones alcohólicas no solo es innecesario sino también inconveniente.

El material insaponificable obtenido mediante este procedimiento está, por lo tanto, libre de productos descompuestos y polimerizados, de tal manera que es posible por simple separación, usando disolventes ordinarios, aislar y cristalizar los constituyentes con rendimientos altos en mayor grado de pureza y con mayor facilidad que partiendo de fracciones insaponificables de grasa de lana obtenidas por otros procesos. El colesterol e isocolesterol obtenido por este proceso, por simple cristalización, es incoloro e in-



doro, y esté libre de todo producto que le haría inapto para usos farmacéuticos o cosméticos.

Siguiendo el procedimiento objeto de la patente la grasa de lana es tratada con solución acuosa de hidróxido bórico, mezclando bien los materiales, hasta reacción completa. Después se añade agua y los jabones bóricos, junto con toda la materia insaponificable insoluble en agua, se separan en forma finamente dividida. La materia insoluble se separa del resto por filtración y se lava con agua al objeto de eliminarle el exceso de hidroxido bórico y todas las substancias solubles en agua, tales como glicerina y materias que comunican olor y color. El material lavado es luego secado. Si así se desea, para separar los jabones bóricos de la materia insaponificable insoluble en agua se puede efectuar una extracción con disolventes tales como acetona, etil-metil-cetona, etanol, metanol u otros, o en sus mezclas, en las que los jabones bóricos no son solubles, mientras que la materia insaponificable sí que lo es. Los jabones bóricos pueden ser separados de la solución por filtración o de otro modo. Esta solución se trata como luego se dirá. Los jabones bóricos separados por filtración están en un estado relativamente puro y pueden ser utilizados en la industria de grasas y jabones, por ejemplo, los jabones bóricos pueden ser hidrolizados con ácido sulfúrico, para precipitar sulfato de bario y recuperar los ácidos grasos libres, que pueden ser convertidos en jabones o usados para otros fines. El hidróxido bórico disuelto en



las aguas de lavado de la materia obtenida en la saponificación y las sales de bario obtenidas al hidrolizar los jabones pueden ser recuperados por concentración y/o precipitación a fin de recuperar el bario.

5 La solución acetónica antes citada de la materia insaponificable contiene interesantes componentes, tales como colesterol, isocolesterol, alcohol cerílico e hidrocarburos. La acetona se evapora, quedando como residuo un producto relativamente puro. Se ha visto que la proporción
10 de los componentes de interés, tales como colesterol, en dicho producto, varía según las condiciones de extracción con acetona. Si ésta es llevada a 20 grados centígrados, el contenido en colesterol del producto final será un 23 por 100 mayor que si la extracción se efectúa a 60 grados
15 centígrados. También depende dicho tanto por ciento del disolvente usado en la extracción.

Si se desea, el material lavado que se obtiene de la saponificación (materia saponificada y materia insaponificable) puede ser tratado de manera que los jabones báricos
20 contenidos sean hidrolizados, obteniéndose así los correspondientes ácidos grasos. El tratamiento consiste en el uso de ácido clorhídrico, formándose cloruro de bario, que es separado por lavado. El producto que se obtiene se diferencia del producto original en que los ésteres que hay en
25 éste están hidrolizados en sus componentes: ácidos grasos y alcoholes. También se puede usar ácido sulfúrico, formándose sulfato de bario insoluble. El producto que resul-



ta se trata con un disolvente como éter, que disuelve los ácidos grasos y la materia insaponificable, mezola útil en cosmética.

5 El material insoluble que se obtiene de la saponificación, lavado y seco, puede ser disuelto en un disolvente tal como tetracloruro de carbono, cloroformo, éter, productos del petróleo, o semejantes en los que toda la masa sea soluble, de tal manera que añadiendo después otro disolvente del tipo de la acetona, metanol, o análogo, se precipitan los jabones de bario, separándose de la materia insaponificable que ha quedado en disolución.

10 El método usado para fraccionar la materia insaponificable en sus componentes depende del disolvente usado para separar dicha materia de los jabones. Si se ha extraído con acetona la solución acetónica se enfría, precipitándose el isocolesterol, que se separa por filtración. La acetona se destila y el residuo es tratado con alcohol metílico caliente, quedando insoluble una fracción aceitosa, que se separa. Al enfriar, el colesterol y otras sustancias se precipitan de la solución de alcohol metílico. En la práctica se ha encontrado que destilando todo el metanol, disolviendo después el residuo en alcohol etílico, y enfriando, se obtienen mejores rendimientos en colesterol. El material que queda después de haber separado el colesterol y destilado el etanol, es útil en cosmética y otras industrias.

25 Cuando en lugar de acetona se usan otros disolventes



para la separación de la materia insaponificable de los jabones, hay que introducir modificaciones para fraccionar esta materia en sus componentes. Por ejemplo, cuando se usa alcohol metílico, la materia insaponificable se trata con acetona para separar el isocolesterol y después con etanol para cristalizar el colesterol.

Los ejemplos siguientes muestran claramente el proceso de que se trata.

EJEMPLO I.

10 partes de cera de lana o grasa de lana se calientan alrededor de 87°5 grados centígrados en un recipiente apto para calentarlo indirectamente. Entonces, se añade a la grasa fundida una solución de 7'5 partes de hidróxido bórico, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ en 5 partes de agua a 100 grados centígrados, y el conjunto es mezclado, alrededor de media hora, manteniendo la temperatura a unos 87 grados centígrados. También se pueden mezclar ambos materiales a la temperatura especificada y agitar hasta enfriamiento. Asimismo puede añadirse a la mezcla una pequeña cantidad (alrededor de 1:50 parte) de un antioxidante tal como hidroquinina. La saponificación puede ser efectuada en contacto del aire, bajo vacío o en una atmósfera inerte (de nitrógeno, por ejemplo).

Cuando la saponificación se ha efectuado, se añaden alrededor de 10 partes de agua continuando la mezcla hasta que el total de la masa se ha disgregado en finas particu-



las. Estas partículas se separan del líquido, se lavan con agua, hasta que no tengan olor ni color y no se detecte el ion bario en las aguas de lavado. Entonces se procede a la desecación del material en corriente de aire caliente, material que una vez seco se trata con acetona a 60 grados centigrados. Los jabones bóricos que no se han disuelto se separan de la disolución acetónica en la que está disuelta la materia insaponificable, por filtración o por otros medios. La acetona se destila entonces, dejando como residuo la fracción insaponificable de la cera original. El rendimiento es alrededor del 53 por 100 con una riqueza en colesterol libre del 30 por 100. Los jabones bóricos se separan de la acetona por destilación o por mera exposición al aire. En el ejemplo anterior si la saponificación se ha efectuado a 50 grados centigrados, el rendimiento será del 67 por 100 con una riqueza en colesterol libre del 14 por 100; si ha sido efectuada a 100 grados centigrados, el rendimiento será del 49 por 100 con una riqueza en colesterol libre del 25 por 100.

Se ha encontrado que si las partículas secas que se obtienen después de la saponificación son tratadas con acetona a 20 grados centigrados en lugar de 60 grados centigrados, el rendimiento final es de un 35 por 100 aproximadamente, con una riqueza de colesterol de 37 por 100.

La tabla siguiente demuestra los rendimientos y riqueza en colesterol cuando se usan disolventes diferentes de la acetona.



<u>Disolvente</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Rendimiento</u> %	<u>Colesterol libre</u> <u>encontrado</u>
Alcohol metílico	20° C	25	40
idem.	64° C P.M.	56	28
Alcohol etílico	20° C	28	38
idem.	78° C P.M.	65	25
Etil-metil-cetona	ebullición	60	28
Acetona y alcohol metílico (partes iguales)	idem.	52	28

Las partículas secas que se obtienen después de la saponificación pueden ser disueltas en 15 partes de tetracloruro de carbono, añadiendo después 20 partes de acetona con el fin de que precipiten los jabones bóricos, que pueden ser separados por filtración, obteniendo la materia insaponificable y separando la mezcla disolvente por destilación. Bajo estas condiciones se obtiene un rendimiento del 63 por 100 con una riqueza de colesterol libre del 25 por 100.

En lugar de separar los jabones bóricos de la materia insaponificable por medio de extracción con disolventes, puede hacerse por destilación de la misma sin previa desecación, bajo un alto vacío; de esta manera el rendimiento obtenido es alrededor del 40 por 100 con una riqueza de colesterol libre del 30 por 100.

Si se usa la destilación con vapor, el rendimiento es del 52 por 100 con una riqueza de colesterol libre del 20 por 100.



Si en el ejemplo de que se trata la concentración del hidróxido bárico se baja usando 5 partes de hidróxido bárico para 10 de agua, o sea, si la concentración de hidróxido bárico, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, se reduce al 20 por 100 con relación a la mezcla, el rendimiento obtenido será del 50 por 100 con una riqueza de colesterol libre del 18 por 100. Estos resultados enseñan que para obtener máximos rendimientos en este proceso la concentración del hidróxido bárico empleado no ha de ser prácticamente inferior al 20 por 100 en peso, con relación a la mezcla, basándose en el peso de los equivalentes de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, en la mezcla así como que la saponificación no se ha de efectuar a temperatura superior a 100 grados centígrados.

Otra manera de operar con la materia lavada obtenida después de la saponificación consiste en el tratamiento de dicha materia por la solución acuosa de ácido clorhídrico al 10 por 100 agitando bien. El cloruro de bario obtenido es separado por lavado, procediendo luego a secar en aire caliente la materia que no se ha disuelto. Esta materia seca es luego tratada de la manera ya fijada, obteniéndose un rendimiento del 98 por 100 con una riqueza de colesterol del 16'5 por 100.

Si los jabones báricos se obtienen en un estado relativamente puro, de la manera ya descrita, pueden tratarse con una solución acuosa de ácido clorhídrico al 20 por 100, separándose el cloruro de bario formado por lavado, dejando solo los ácidos grasos que pueden ser desecados y recuperados.



Otra modificación en el proceso descrito consiste en hacer pasar corriente de anhídrido carbónico por la mezcla de materiales inmediatamente después de la saponificación con objeto de precipitar el exceso de bario al estado de carbonato de bario. Luego se trata el material de la manera ya citada, separándose así al carbonato de bario con los jabones báricos. Los compuestos de bario pueden después ser tratados para recuperar el bario, por ejemplo por ignición.

EJEMPLO II.

Aislamiento del isocolesterol.

La grasa de lana se saponifica de acuerdo con el ejemplo I. La materia insaponificable se extrae con acetona caliente en la proporción de 5 partes de acetona por una de materia insaponificable. La solución acetónica se enfría alrededor de 10 grados centígrados precipitándose isocolesterol (6 por 100 en peso con relación a la grasa de lana) que es filtrado y lavado.

EJEMPLO III.

Aislamiento del colesterol.

El filtrado que se obtiene en el ejemplo II, después de haber separado el isocolesterol, se destila hasta sequedad y extrae con metanol en la proporción de 6 partes de éste por 1 parte de materia insaponificable. La solución en el alcohol metílico obtenida se seca por destilación, disolviendo el residuo en alcohol etílico calentado a 95 grados centígrados. Por enfriamiento, el colesterol cristaliza; se se-



para por filtración y lava obteniéndose rendimientos 12-15 por 100 en peso con relación a la grasa de lana. Después de haber separado el colesterol, se evapora el alcohol etílico hasta sequedad del residuo, que aún contiene pequeñas cantidades de colesterol, alcohol cerílico y ciertos hidrocarburos, siendo útil en las industrias farmacéuticas, cosméticas, de cueros y otras. Rendimiento del residuo es de 25 por 100 con relación a la grasa de lana. El alcohol cerílico se aísla del residuo por cristalización en alcohol metílico o éter de petróleo. Rendimiento 8 por 100 con relación a la grasa de lana.

En el transcurso de la descripción del procedimiento se ha hecho mención de porcentajes y proporciones de hidróxido bórico, sin puntualizar la fórmula. Nos hemos referido a la siguiente $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Naturalmente que se pueden usar cantidades equivalentes de hidróxido bórico anhídrido o bien de óxido bórico que se disuelve como hidróxido.

Con la indicación de grasa de lana nos referimos también a la cera de lana y la lanolina.

Toda la descripción que antecede no se ha de interpretar como una limitación de las formas y características esenciales del objeto de la patente, el cual quedará esencialmente definido por los puntos que a continuación son reivindicados.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación ex-



clusiva de:

1.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana que comprende la saponificación de tal materia con hidróxido bórico en medio acuoso, y extracción del residuo insoluble en agua con un disolvente orgánico a fin de separar la materia insaponificable que contiene los esteroides, de los jabones resultantes de la saponificación, no siendo la temperatura empleada durante dicho tratamiento superior a los 100 grados centígrados a fin de evitar la destrucción de los esteroides.

2.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, caracterizado por que el residuo insoluble en agua es tratado con un disolvente en el cual toda la masa es soluble (tanto la materia insaponificable como los jabones de bario, formados en la saponificación), formándose una disolución de la que se separan los jabones de bario mediante la adición de un disolvente, en el que dichos jabones son insolubles, de manera que se logre la separación de la materia insaponificable de los jabones bóricos.

3.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, caracterizado por que los productos de la reacción insolubles en agua son sometidos a destilación con vapor a fin de separar la materia insaponificable, la cual se recupera del destilado.

4.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, caracterizado por el



hecho de que el residuo insoluble en el agua es sometido a destilación al vacío y la materia insaponificable recuperada en el destilado.

5 5.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de realizar una posterior fase que consiste en el tratamiento del residuo insoluble después de haber separado la materia insaponificable, por medio de un ácido con objeto de obtener los ácidos grasos libres.

10 6.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, empleado para el aislamiento del isocolesterol de la grasa de lana caracterizado por realizar la saponificación de la lana con hidróxido bórico en medio acuoso a una temperatura no superior a 100 grados centígrados (a fin de evitar la destrucción del isocolesterol presente, el lavado del producto resultante con agua, la desecación del residuo y la extracción con un disolvente caliente, formándose una solución de la cual precipita el isocolesterol al enfriar.

20 7.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, empleado para el aislamiento del colesterol de la grasa de la lana, caracterizado por realizar la saponificación de ésta con hidróxido bórico en medio acuoso, el lavado y la desecación del residuo resultante insoluble en agua, la separación del isocolesterol y de todos los materiales insolubles en alcohol metílico, la extracción con alcohol etílico y la cristaliza-

25

19 4 3 6 5

19 AGO



- 15 -

ción del colesterol libre a partir de la disolución alcohólica.

8.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, caracterizado por que comprende el tratamiento de la grasa de lana por una solución acuosa de hidróxido bórico, la separación de los productos de la reacción insolubles en agua, del licor acuoso, el tratamiento de dichos productos con un ácido con objeto de producir la hidrólisis de los jabones presentes y precipitación de una sal de bario insoluble, y finalmente la separación de la citada sal de los ácidos grasos formados y la materia insaponificable por medio de extracción con éter.

9.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, caracterizado por que comprende la saponificación de la grasa de lana con hidróxido bórico en medio acuoso no siendo la concentración del hidróxido bórico inferior al 20 por 100 con relación al peso de la mezcla ni la temperatura superior a 100 grados centígrados y el tratamiento de la solución acuosa resultante por medio de anhídrido carbónico, con objeto de precipitar el exceso de hidróxido bórico, la separación de los productos de la reacción insolubles en agua del licor acuoso y la separación de la materia insaponificable de dichos productos de reacción por extracción.

10.- Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de lana tal como el especificado en 1, empleado en la pro-

194365



- 16 -

ducción de concentrados de grasa de lana que contienen
colesterol libre y otros alcoholes, caracterizado por
realizarse la saponificación de la grasa de lana en medio
acuoso que contenga no menos del 20 por 100 en peso de
5 Ba (OH)₂ · 8H₂O con relación a mezcla, y no siendo la tempe-
ratura superior a 100 grados centigrados.

11.- La explotación exclusiva del objeto de la paten-
te, sean cuales fueren las circunstancias que concurren
con su esencialidad definida en las anteriores reivindica-
10 ciones, cual objeto es:

"Un procedimiento para el tratamiento de la grasa de
lana".

Consta la presente memoria de dieciseis hojas, folia-
das, escritas por una sola cara.

Barcelona, 19 de Agosto de 1950.

P. p. de los Sres. Don Antonio BULBENA SANZ,
Don Antonio MONASTERIO SÁNCHEZ y
Don Bernardo MONASTERIO SÁNCHEZ,