

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81107591.0

51 Int. Cl.³: C 11 B 11/00

22 Anmeldetag: 23.09.81

30 Priorität: 03.10.80 DE 3037525

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.05.82 Patentblatt 82/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Füssener Textil AG
D-8958 Füssen/Ostallgäu(DE)

72 Erfinder: Stüber, Siegfried, Dr.
Drehergasse 46
D-8958 Füssen/Ostallgäu(DE)

74 Vertreter: Berg, Wilhelm, Dr. et al,
Dr. Berg, Dipl.-Ing. Stapf, Dipl.-Ing. Schwabe, Dr. Dr.
Sandmair Mauerkircherstrasse 45
D-8000 München 80(DE)

54 Ölartiges Stoffgemisch aus Flachs.

57 Die Erfindung betrifft ein Stoffgemisch ölartiger Konsistenz erhältlich (a) durch Wasserdampfdestillation von flachswachshaltigem Rohmaterial oder von aus solchem Rohmaterial durch Lösungsmittlextraktion, gegebenenfalls nach Abtreiben des Lösungsmittels, gewonnenem Rohflachswachs und Isolierung der bei der Wasserdampfdestillation in der Vorlage anfallenden spezifisch leichteren Phase, schwereren Phase und/oder wäßrigen Phase und deren Entwässerung oder Entwässerung des Gemischs der Phasen oder (b) durch Behandlung von flachswachshaltigem Rohmaterial oder von aus solchem Rohmaterial durch Lösungsmittlextraktion, gegebenenfalls nach Abtreiben des Lösungsmittels, gewonnenem Rohflachswachs, mit wäßrigen Säuren, Extraktion der dann alkalisch eingestellten wäßrigen Phase mit organischen, polaren Lösungsmitteln und Gewinnung daraus des lösungsmittelfreien Extrakts oder (c) durch fraktionierte Destillation flachswachshaltiger Lösungen in organischen Lösungsmitteln unter Gewinnung der Fraktion von 90 - 150° C/96 kPa.

EP 0 052 203 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Flachsöle, und zwar aus Flachswachs oder flachswachshaltigem Material erhaltliche ölartige Stoffgemische.

Flachswachs, welches in der Rindenschicht des Flachses zu etwa 10 % enthalten ist, wurde in der Literatur schon beschrieben. Es soll im wesentlichen aus Fettsäureestern langkettiger Alkohole und Kohlenwasserstoffen bestehen (Technologie der Textilfasern, "Der Flachs", Band V, 1,1,1930, 129 - 141 und 283; Hofmeister Ber. 1903, 1047; Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 18. Band, 1967, 287). Ein flachswachshaltiges Material fällt bei der Flachsaufbereitung, insbesondere beim Knicken und Schwingen des Röststrohs, beim Grünflachsknicken, bei der Verbaumwollung und auch noch in weiteren Stufen bis einschließlich dem Verspinnen an in mehr oder weniger feinteiliger Form. Der grobe, Scheben und kurze Wergteile enthaltende Staub enthält Flachswachs in einer Menge bis zu etwa 10 Gew.% und der feine und feinste Staub, wie er beispielsweise in der Spinnerei anfällt, in einer Menge bis zu etwa 25 Gew.%. Das Flachswachs kann durch Extraktion daraus, beispielsweise in kontinuierlicher Weise mit

Lösungsmitteln, wie Aceton, Äthanol, Benzol und anschließendem Abtreiben des Lösungsmittels gewonnen werden (GB-PS 630 274). Der Extraktion können z.B. auch Gemische der vorgenannten Stäube mit geringeren Mengen Hanfstaub unterworfen werden. Auch ist ein vorheriger Aufschluß der Flachsabfälle mit Wasser und Dampf bekannt (DE-PS 817 335). Es wurde nun gefunden, daß aus Flachswachs erhältliche Produkte wertvolle Eigenschaften aufweisen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind danach Stoffgemische ölartiger Konsistenz, erhältlich

- a) durch Wasserdampfdestillation von flachswachshaltigem Rohmaterial oder von aus solchem Rohmaterial durch Lösungsmittlextraktion und, gegebenenfalls nach Abtreiben des Lösungsmittels, gewonnenem Rohflachswachs und Isolierung der bei der Wasserdampfdestillation in der Vorlage anfallenden spezifisch leichteren Phase, schwereren Phase und/oder wäßrigen Phase und deren Entwässerung oder Entwässerung des Gemischs der Phasen

- b) durch Behandlung von flachswachshaltigem Rohmaterial oder von aus solchem Rohmaterial durch Lösungsmittlextraktion, gegebenenfalls nach Abtreiben des Lösungsmittels, gewonnenem Rohflachswachs, gegebenenfalls nachdem das Rohmaterial oder das Rohflachswachs zuvor

der Wasserdampfdestillation unterworfen waren, mittels wäßriger Säuren, Extraktion der dann alkalisch gemachten wäßrigen Lösung mit organischen, polaren Lösungsmitteln, insbesondere eines Siedepunktes bis zu etwa 80 - 85°C/96 kPa und Gewinnung daraus des lösungsmittelfreien Extrakts oder

- c) durch fraktionierte Destillation flachwachshaltiger Lösungen in organischen Lösungsmitteln unter Gewinnung der Fraktion von 90 - 150°C/96 kPa.

Als flachwachshaltiges Rohmaterial kann z.B. das zuvor schon genannte, bei der Flachsaufbereitung, insbesondere beim Knicken und Schwingen des Röststrohs oder beim Grünflachsknicken, bei der Verbaumwollung und auch noch in weiteren Stufen, wie dem Spinnen, anfallende mehr oder weniger feinteilige Material verwendet werden. Als Rohflachswachs kann das in bekannter Weise durch Extraktion gewonnene Flachswachs eingesetzt werden. Bevorzugt werden aber für die Extraktion, wegen der besseren Abtrennbarkeit, mit Wasser nicht mischbare, organische, polare Lösungsmittel, insbesondere Halogenkohlenwasserstoffe, wie 1,1,1-Trichloräthan, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff benutzt, wenn auch Äthanol und Methanol sowie Ketone, wie

Aceton, nicht ausgeschlossen sind. Ganz allgemein sind mit Wasser nicht mischbare, polare Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von kleiner als etwa 80 - 85°C bevorzugt. Regelmäßig erfolgt die Gewinnung des Rohflachswaxes aus diesen Lösungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels, gegebenenfalls unter vermindertem Druck.

Die Wasserdampfdestillation, insbesondere im Temperaturbereich um oder unter 100°C, vorzugsweise zwischen 95 und 100°C, sollte an einem neutralen bzw. schwach basischen Material, was gegebenenfalls durch entsprechende pH-Einstellung erfolgen kann, durchgeführt werden. Bei der Wasserdampfdestillation fallen in der Vorlage insgesamt drei Phasen an, nämlich eine obere (spezifisch leichtere), eine mittlere (wäßrige) und eine untere (spezifisch schwerere) Phase. Bevorzugt sind die Flachsöle der spezifisch schwersten, unteren Phase und die aus der darüber angeordneten wäßrigen Phase durch Entwässerung gewonnenen Flachsöle. Die Stoffe der oberen, spezifisch leichteren Phase riechen terpenartig. Weiter beinhaltet die Erfindung die aus diesen Phasen durch übliche Reinigung erhältlichen Konzentrate. Zu den Reinigungsverfahren gehören beispielsweise Adsorptionsmethoden, wie säulenchromatographische Behandlung, Destillationsmethoden, wie beispielsweise die Feindestillation, Extraktion der Phasen

mit Lösungsmitteln, insbesondere der vorgenannten, und Gewinnung des lösungsmittelfreien Extrakts durch Destillation.

Für die Säureextraktion von flachwachshaltigem Rohmaterial oder Rohflachswachs empfehlen sich insbesondere verdünnte Mineralsäuren oder niedrige aliphatische Säuren, wie 0,1 - 1 n Salzsäure bzw. wäßrige Essigsäure. Für die Extraktion der durch Säurebehandlung, vorzugsweise von unlöslichen Bestandteilen befreien und dann alkalisch, insbesondere pH 7,5 - 11, gemachten Lösung sind vor allem die gleichen Lösungsmittel geeignet, wie sie bei der Extraktion des Rohflachswaxes aus flachwachshaltigem Rohmaterial zuvor schon genannt sind.

Der fraktionierten Destillation werden vorzugsweise flachwachshaltige Lösungen in wiederum solchen organischen Lösungsmitteln unterworfen, wie sie zuvor für die Gewinnung von Rohflachswachs bereits genannt sind, also mit einem Siedepunkt außerhalb etwa 90 - 150°C/96 kPa. Als Lösungsmittel kann beispielsweise auch Dibutylketon ($K_p < 150^\circ\text{C}$) verwendet werden. Die Erfindung beinhaltet auch die durch übliche Reinigungs- und Trennungsvorgänge isolierbaren Anteile. Zu solchen Verfahren gehören u.a. Adsorptionsverfahren, Feindestillation, Extraktionsverfahren, Ausfrieren usw.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Stoffe zeichnen sich durch biologisch vorteilhafte Eigenschaften aus. So können sie in Salbengrundlagen zur Herstellung pharmazeutischer und kosmetischer Produkte verwendet werden. Sie wirken insbesondere im Sinne einer Förderung der Durchblutung und wirken schmerzlindernd bei Erkrankungen des rheumatischen Formenkreises, Muskelverspannungen und dergleichen. Sie können auch in Vitaminfeuchtigkeitscremes und -fetten verwendet werden. Auch als Zusätze zu Poliermitteln wie beispielsweise für Möbelpflegemittel, haben sie sich geeignet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen erläutert:

Beispiel 1

100 g Flachsstaub (nasser Flachsstaub, pH 8) werden 3 Stunden der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei fallen etwa 1,5 Liter wäßriges Destillat an, aus dem etwa 2 g Extrakt (Flachsöl) mittels mehrmaliger Extraktion (5-mal) mit Äther und Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer gewonnen werden. Die Entwässerung bzw. Abtrennung von Wasser kann auch mit 1,1,1-Trichloräthan oder den anderen zuvor zur Flachswachsextraktion genannten,

mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln erfolgen.

Beispiel 2

100 g Flachsstaub werden mit 500 ml 0,6 n HCl versetzt, 1/2 Stunde stengelassen und abfiltriert. Es wird noch zweimal mit je 200 ml heißem (80°C) Wasser versetzt und abfiltriert. Die Lösung wird mit 0,6 n NaOH alkalisch gemacht (pH 9) und mit Methylenchlorid oder Äther extrahiert (5-mal). Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden etwa 4 g Flachsöl erhalten.

Beispiel 3

Zur kontinuierlichen Extraktion werden 100 g Flachsstaub mit 400 ml Lösungsmittel (1,1,1-Trichloräthan) behandelt. Die Entfernung des größten Teils des Lösungsmittels erfolgt am Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur 25°C). Beim Ausfallen des Flachswachses wird die Badtemperatur auf 85°C gesteigert und es geht öliges Produkt mit etwas Lösungsmittel über. Die Destillation wird bis zum Schmelzen des Wachses fortgesetzt. Das restliche Lösungsmittel in der Vorlage wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 25°C abgezogen. Es werden 2,5 g Flachsöl erhalten.

Beispiel 4

Zur Herstellung einer fettenden Hautcreme wird Flachsöl in Vaseline im Volumenverhältnis 1 : 25 eingearbeitet unter Bildung einer stabilen Hautcreme hohen Emulgiervermögens für Wasser.

Beispiel 5

Zur Herstellung einer nichtfettenden Hautcreme wird Flachsöl in ein Celluloseestergel im Volumenverhältnis 1 : 25 eingearbeitet.

Anwaltsakte .50 188

23. September 1981

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Stoffgemisch ölartiger Konsistenz erhältlich

- a) durch Wasserdampfdestillation von flachwachshaltigem Rohmaterial oder von aus solchem Rohmaterial durch Lösungsmittlextraktion, gegebenenfalls nach Abtreiben des Lösungsmittels, gewonnenem Rohflachswachs und Isolierung der bei der Wasserdampfdestillation in der Vorlage anfallenden spezifisch leichteren Phase, schwereren Phase und/oder wäßrigen Phase und deren Entwässerung oder Entwässerung des Gemischs der Phasen

oder

- b) durch Behandlung von flachwachshaltigem Rohmaterial oder von aus solchem Rohmaterial durch Lösungsmittlextraktion, gegebenenfalls nach Abtreiben des Lösungsmittels, gewonnenem Rohflachswachs, mit wäßrigen

Säuren, Extraktion der dann alkalisch eingestellten, wäßrigen Phase mit organischen, polaren Lösungsmitteln und Gewinnung daraus des lösungsmittelfreien Extrakts oder

c) durch fraktionierte Destillation flachwachshaltiger Lösungen in organischen Lösungsmitteln unter Gewinnung der Fraktion von 90 - 150°C/96 kPa.

2. Stoffgemisch nach Patentanspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Rohmaterial oder Rohflachswachs der Variante b) zuvor der Wasserdampfdestillation unterworfen war.
3. Stoffgemisch erhältlich durch Reinigung der nach Patentanspruch 1 erhältlichen Flachsöle insbesondere durch Adsorptionsverfahren, Feindestillation und/oder Extraktion.

Beschreibung:



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0052203

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 759 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	DE - C - 817 335 (W. SIMMLER) * Anspruch 1; Seite 1, Spalte 1, Zeilen 1-10 *	1,3	C 11 B 11/00
	--		
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 55, 1961, Spalte 4015h Columbus, Ohio, U.S.A. & PL - A - 42 681 (M. HRYCHOROWICZ AND A. WIELOPOLSKI) 09-01-1960 * Zusammenfassung *	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
	--		
Y	GB - A - 459 540 (I.C.I.) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1,3	C 11 B

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	11-02-1982	J. C. PEETERS	