

---

Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8902182**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze voor het opwerken van vetzuren en hieruit bereide esters met een laag stolpunt.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>8</sup>.: C07C 53/126, C11C 1/08, C07C 51/42.
- ⑦1 Aanvrager: Unilever N.V. te Rotterdam.
- ⑦4 Gem.: Drs. H. Wiesenhaan c.s.  
Postbus 137  
3130 AC Vlaardingen.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8902182.
- ②2 Ingediend 29 augustus 1989.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 18 maart 1991.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Korte aanduiding: Werkwijze voor het opwerken van vetzuren en hieruit bereide esters met een laag stolpunt.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze  
5 voor het opwerken van vetzuren door het uitgangsmateriaal te mengen met een water bevattende lagere alcohol en met ureum, affiltreren en zuiveren van het residu en/of het filtraat. De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een ester met een laag stolpunt uit een alcohol en een vetzuur.

10 Het gebruik van ureum bij het opwerken van vetzuren is bekend uit diverse literatuurplaatsen. Zo beschrijft de Europese octrooiaanvraag 178.442 een werkwijze voor het selectief verrijken van poly-onverzadigde vetzuren met een eerste dubbele binding op positie 6 uit een mengsel van poly-onverzadigde vetzuren met een eerste dubbele  
15 binding bij de posities 6 of 9, door het mengsel waarvan wordt uitgegaan te behandelen met een oplossing van ureum in een lagere alcohol. Uit het filtraat wordt dan het gewenste linoleenzuur gewonnen met een hogere verhouding aan een dubbele binding op positie 6.

Uit de Japanse octrooiaanvraag 84/206.870 is een werkwijze  
20 bekend voor het bereiden van een insluitverbinding van azelaïnezuur ( $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) met ureum door een warme oplossing van ureum in water te mengen met azelaïnezuur opgelost in methanol onder roeren gevolgd door afkoelen. De insluitverbinding is een wit poeder dat als cosmetisch produkt wordt gebruikt voor het reinigen van de huid. Uit de  
25 Japanse octrooiaanvraag 76/156255 (Japanse Kokai 78/82.718 is een werkwijze bekend voor het zuiveren van onverzadigde vetzuren en esters hiervan door met name decaan-1,10-dicarbonzuur en de diëthylester hiervan te mengen met een oplossing van ureum in methanol bij  $50^\circ\text{C}$  en het mengsel daarna gedurende 3 uren te bewaren bij  $20^\circ\text{C}$  zodat een  
30 insluitverbinding wordt neergeslagen ter verkrijging van het gewenste produkt met een zuiverheid van 99,5%. In een artikel: "Use of urea inclusion compounds of dimethyl esters of aliphatic dicarboxylic acids" gepubliceerd in Tr.Tallin. Politekh. Inst., Ser. A, 1967, band nr. 254 bladzijde 3-12 van A. Aarna, J. Kann en J. Mannik is een werkwijze  
35 vermeld voor het bereiden van insluitverbindingen van dimethylesters van

alifatische dicarbonsuren met 4-10 koolstofatomen in ureumcomplexen. De insluiting blijkt afhankelijk te zijn van de ketenlengte van de dicarbonsuren. Uit de Tsjechoslowaakse octrooiaanvraag 76/4064 is een werkwijze bekend voor het bereiden van een insluitverbinding van een  
5 vetzuur in ureum door het vetzuur en ureum als vaste stoffen te mengen in een molen bij een temperatuur van 40-50 °C. De toegepaste vetzuren kunnen verzadigd of onverzadigd zijn met 10-27 koolstofatomen. De verkregen insluitverbinding wordt gebruikt als additief in voedingsmiddelen. Uit de Duitse octrooiaanvraag DE 1.932.919 is een  
10 werkwijze bekend voor het scheiden van koolwaterstofmengsels onder watervrije omstandigheden met thioureum. Een dergelijke werkwijze wordt met name toegepast voor het dewaxen van een brandstof en ter verbetering van het gietpunt van de verkregen smeeroliefractie.

Uit het Indiaase octrooischrift 145.921 is een werkwijze  
15 bekend ter bereiding van insluitverbindingen uit ureum en vetzuren, waarbij de verkregen insluitverbinding wordt gebruikt voor het bereiden van zeepstaven. Ook uit de Duitse octrooiaanvraag DE 2.627.459 is een werkwijze bekend voor het bereiden van insluitverbindingen uit ureum en vetzuur ter verkrijging van een detergent, met name een zeep in  
20 tabletvorm. Een werkwijze voor het bereiden van voer voor herkauwers bestaande uit insluitverbindingen van een vetzuur met ureum is bekend uit de Duitse octrooiaanvraag DE 2.264.226 waarbij een verwarmde waterige oplossing van ureum wordt toegepast en vetzuren afkomstig uit  
aangezuurd zeepmateriaal en gehydrolyseerde visolie.

25 Bij de bereiding van smeermiddelen bestaat de behoefte aan een smeermiddel op basis van een ester van een vetzuur, die vloeibaar is bij een lage temperatuur, bij voorbeeld lager dan -10 °C. Uit het onderzoek is gebleken dat het de voorkeur verdient een dergelijke ester te bereiden door uit te gaan van een vetzuur met een laag stolpunt. Dit  
30 is mogelijk door een vetzuur te gebruiken met een gering aantal koolstofatomen en/of door iso-vetzuren te gebruiken. Een ester van een vetzuur met een gering aantal koolstofatomen heeft echter een lage smerende werking. Zo heeft stearinezuur met 18 koolstofatomen een smeltpunt van 69,9 °C terwijl caprylzuur met 8 koolstofatomen een  
35 smeltpunt heeft van 16,5 °C. Boterzuur met 4 koolstofatomen heeft een

-3-

smeltpunt van  $-4,7^{\circ}\text{C}$  terwijl isovaleriaanzuur met 5 koolstofatomen een smeltpunt heeft van  $-51^{\circ}\text{C}$  en isostearinezuur met 18 koolstofatomen, hetgeen meestal bestaat uit een mengsel van isomeren een smeltpunt heeft van ongeveer  $5^{\circ}\text{C}$  afhankelijk van de samenstelling van de isomeren. Met name is het gewenst gebleken een smeermiddel te bereiden op basis van isostearinezuur. Het is thans mogelijk gebleken een samenstelling van een vetzuur dat in hoofdzaak isostearinezuur bevat te verkrijgen met een naar verhouding laag smeltpunt of stolpunt, door het toepassen van een werkwijze volgens de uitvinding en deze werkwijze zoals in de aanhef vermeld, wordt hierdoor gekenmerkt dat het uitgangsmateriaal in hoofdzaak isostearinezuur bevat en ter verkrijging van een fractie met een stolpunt lager dan  $-10^{\circ}\text{C}$  wordt uit het filtraat de isostearinezuurfractie met het verlaagde stolpunt gewonnen.

Het is verrassend dat uit een in de handel verkrijgbaar mengsel van isostearinezuurisomeren het mogelijk is gebleken door het toepassen van een eenvoudige werkwijze een produkt te verkrijgen dat voldoet aan de gestelde eisen te weten een produkt met een laag stolpunt. Uit de bekende literatuur waarbij vetzuren worden opgewerkt met ureum ter vorming van insluitverbindingen is het wel bekend scheidingen uit te voeren tussen verzadigde en onverzadigde vetzuren of tussen het zuren met verschillende ketenlengten, doch het is uit deze literatuur niet bekend isostearinezuren te scheiden in afhankelijkheid van de mate van vertakking en de plaats van de vertakking ter verkrijging van een mengsel met een verlaagd stolpunt. Nu het mogelijk is gebleken een vetzuur te verkrijgen met een sterk verlaagd stolpunt is het ook mogelijk smeermiddelen of esters hieruit te bereiden die vloeibaar zijn bij lage temperaturen, bijvoorbeeld zelfs vloeibaar zijn bij temperaturen die lager zijn dan  $-50^{\circ}\text{C}$ . De bereiding van esters uit deze vetzuren is algemeen bekend en zal daarom niet nader worden toegelicht. Wel wordt de uitvinding nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden waarin de bereiding is aangegeven van isostearinezuur met een laag stolpunt.

Voorbeeld I

Onder zacht koken onder terugvloeiing van methanol (bij 68 °C) wordt 300 g ureum en 100 g isostearinezuur opgelost. Als isostearinezuur wordt een in de handel verkrijgbaar produkt gebruikt, 5 bekend onder de aanduiding Prisorine 3505, hetgeen een mengsel is van isostearinezuren in de handel gebracht door Unichema International. In de methanol is een kleine hoeveelheid water (10 gew.% berekend op basis van de hoeveelheid methanol) aanwezig om de vorming van de methylester van isostearinezuur te voorkomen. De toegepaste hoeveelheid oplosmiddel 10 is 545 g methanol en 55 g water. Wanneer de ureum is opgelost, hetgeen blijkt uit het ontstaan van een heldere oplossing, wordt het mengsel afgekoeld tot omgevingstemperatuur en ureum kristalliseert uit de oververzadigde vloeistof, waarbij een deel van het isostearinezuur zich bevindt in de kristalstructuur van ureum. Vervolgens worden de ontstane 15 kristallen afgefiltreerd en het filtraat wordt opgevangen en hieruit worden de vluchtige stoffen afgedestilleerd en de opgeloste ureum wordt verwijderd door wassen met aangezuurd warm water. Het daarna verkregen materiaal wordt gezuiverd door destillatie en van het gezuiverde produkt wordt het stolpunt bepaald.

20 Het op het filter achtergebleven vaste materiaal wordt opgelost in aangezuurd, warm water en de vetzuren, aanwezig in de ureumroosters worden vrijgemaakt. Het zo verkregen vetzuur wordt afgescheiden met behulp van een scheidtrechter, gewassen met water ter verwijdering van sporen, mineraal zuur en methanol. Het uit de 25 insluitverbinding verkregen produkt wordt gedroogd en ook hiervan wordt het stolpunt bepaald.

Op basis van de uitgevoerde analyses worden de volgende gegevens verkregen. In het filtraat is 55 gew.% aanwezig van het uitgangsmateriaal.

30 Het stolpunt van het Prisorine-uitgangsmateriaal is +1 °C, het stolpunt van het isostearinezuur verkregen uit de insluitverbinding met ureum is +26 °C en het stolpunt van de fractie van het isostearinezuur verkregen uit het filtraat is -54 °C. Hieruit blijkt de verrassend goede werking voor het verlagen van het stolpunt voor de 35 fractie van isostearinezuur bereid volgens de werkwijze van de uitvinding.

-5-

Ten aanzien van de samenstelling van het uitgangsmateriaal en de twee fracties zijn de gegevens samengevat in tabel A.

Tabel A

5 Samenstelling en stolpunt van isostearinezuur bevattend vetzuur						
	< C <sub>16</sub>	palmiti- nezuur	isostea- rinezuur	stearine- zuur	> C <sub>18</sub>	stolpunt ( °C )
10 uitgangsmateriaal (Prisorine)	4,8	5,0	71,8	1,6	16,7	+1
15 hoofdprodukt uit filtraat	11,8	1,3	63,7	1,0	22,2	-54
bijprodukt uit insluit(ureum)- verbinding	4,4	11,9	70,0	3,6	10,1	+26

20

Voorbeeld II

De werkwijze volgens voorbeeld I wordt herhaald, waarbij thans echter wordt uitgegaan van 7000 g Prisorine 3505 en 7000 g ureum opgelost in 12700 g methanol en 1300 g water. Uit het filtraat wordt 70% van het uitgangsmateriaal gewonnen. De via het filtraat gewonnen isostearinezuurfractie had een stolpunt van -29 °C en de samenstelling van het hoofdprodukt is weergegeven in tabel B. Over het produkt verkregen via de insluitverbinding zijn geen gegevens beschikbaar.

Voorbeeld III

30 Van het podukt verkregen via het filtraat van voorbeeld II wordt 1800 g isostearinezuur gemengd met 1800 g ureum en 3600 g 10 gew.% water in methanol. Zodoende wordt het produkt uit voorbeeld II onderworpen aan een tweestapsbewerking. Uit het filtraat wordt 70% van het uitgangsmateriaal voor dit voorbeeld gewonnen. Het stolpunt van de  
35 isostearinezuurfractie verkregen uit het filtraat is -39 °C en van isostearinezuur verkregen via de insluitverbinding +4 °C.

-6-

De verdere gegevens met betrekking tot de samenstelling zijn ook samengevat in tabel B.

Tabel B

	$<C_{16}$	palmiti- nezuur	isostea- rinezuur	stearine- zuur	$>C_{18}$	stolpunt ( °C )	
5 10	uitgangsmateriaal (Prisorine)	4,8	5,0	71,8	1,6	16,7	+1
10	hoofdprodukt uit het filtraat						
	voorbeeld II	8,1	1,0	76,6	0,7	13,6	-29
	voorbeeld III	8,7	1,1	72,5	0,6	17,1	-39
15	bijprodukt uit insluitver- binding						
20	voorbeeld III	2,2	0,2	87,9	0,0	9,9	+4

Voorbeeld IV

Op semi-technische schaal werd een tweestapsbewerking uitgevoerd waarbij men uitging van 14 kg Prisorine 3505, 14 kg ureum, 25,2 kg methanol en 2,8 kg water. Dit mengsel werd in een reactor onder roeren verwarmd tot 68 °C. Na het handhaven van deze temperatuur gedurende 30 minuten was ureum opgelost en werd het mengsel afgekoeld tot 20 °C onder langzaam roeren. Zodra de temperatuur van 20 °C was bereikt werd het roeren gestopt en kristalliseerde ureum als insluitverbinding uit. Nadat men het mengsel had bewaard tot de volgende dag werd de inhoud van de reactor afgefiltreerd en 30 l filtraat opgevangen als uitgangsmateriaal voor het gewenste produkt.

-7-

Het filtraat werd teruggevoerd naar de met heet water schoongemaakte reactor en aan het filtraat werd 11 kg ureum toegevoegd. Dit mengsel werd opnieuw onder roeren verwarmd tot 68 °C en op deze temperatuur gedurende 30 minuten gehandhaafd. Daarna bleek alle ureum te zijn opgelost en het mengsel werd afgekoeld onder langzaam roeren tot 20 °C. Bij het bereiken van deze temperatuur werd het roeren gestopt en men liet het ureumaddukt uitkristalliseren

De volgende dag werd de inhoud van de reactor afgefiltreerd en het filtraat opgevangen in een houder.

Van het verkregen filtraat (ongeveer 25 l) werd methanol/water verwijderd door indampen bij 71-72 °C. Toen ongeveer 10 l methanol was verwijderd werd de resterende methanol verwijderd onder een verlaagde druk te weten een onderdruk van 200 mm kwik. Na verwijdering van de methanol werd het mengsel geroerd en afgekoeld tot 50 °C. Het verkregen mengsel werd drie keer gewassen met 25 liter water van 99 °C, waarbij het water dat is gebruikt voor de eerste wassing 10 gew.% HCl bevat. Na drie keer wassen werd 7 kg eindproduct verkregen met een stolpunt van -40 °C.

Na de eerste stap was de opbrengst 70% berekend op de hoeveelheid isostearinezuur bevattend uitgangsmateriaal en uit het filtraat verkregen uit de eerste stap werd na het opwerken in de tweede stap opnieuw een hoeveelheid verkregen van 70% zodat de totale opbrengst ongeveer 49% bedroeg.

Het residu verkregen na de eerste en tweede stap werd gezuiverd door wassen met kokend heet water waarin de ureumkristallen oplossen. De opbrengst aan residu na de eerste stap en na de tweede stap bedroeg telkens 30%. Het stolpunt van de fractie van isostearinezuur verkregen via het residu was +4 °C.

Hoewel de uitvinding niet is beperkt tot een bepaalde theoretische uiteenzetting ten aanzien van het verkregen resultaat kan worden aangenomen dat het lage stolpunt wordt veroorzaakt door een bepaalde fractie van het isostearinezuur (iso-C<sub>17</sub>) met een bepaalde mate van vertakking. Deze bepaalde vertakking van het isostearinezuur is waarschijnlijk van meer invloed dan het hoge gehalte aan producten met

meer dat 18 koolstofatomen en het lage gehalte aan verbindingen zonder vertakkingen.

Uit de gegevens van tabel A en B blijkt dat het resultaat van  
5 voorbeeld I het meest gewenst is wat betreft het lage stolpunt te weten  
-54 °C, hoewel daarbij een lagere opbrengst is verkregen dan bij  
voorbeeld II. Verder is af te leiden dat bij de twee-stapsbewerking  
zoals weergegeven in voorbeeld III een beter resultaat wordt verkregen  
dan in voorbeeld II omdat het stolpunt van isostearinezuur is verlaagd  
10 tot -39 °C door het uitvoeren van de tweestapsbewerking waarbij het  
produkt uit voorbeeld II (met een stolpunt van -29 °C) werd  
onderworpen aan een tweede bewerking. De analyses werden gaschromato-  
grafisch uitgevoerd.

## Conclusies.

1. Werkwijze voor het opwerken van vetzuren door het uitgangsmateriaal te mengen met een water bevattende lagere alcohol en met ureum, affiltreren en zuiveren van het residu en/of het filtraat, met het kenmerk, dat het uitgangsmateriaal in hoofdzaak isostearinezuur bevat en ter verkrijging van een fractie met een stolpunt lager dan  $-10^{\circ}\text{C}$  uit het filtraat de isostearinezuurfractie met het verlaagde stolpunt wordt gewonnen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het opwerken wordt uitgevoerd in één stap.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het opwerken wordt uitgevoerd in meerdere stappen, afhankelijk van het uitgangsmateriaal, de gewenste opbrengst en het gewenste stolpunt.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het uitgangsmateriaal wordt opgelost in water bevattende methanol.
5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding isostearinezuur tot ureum is als 1:4 tot 4:1.
6. Werkwijze volgens conclusies 4-5, met het kenmerk, dat het oplossen van isostearinezuur en het mengen met ureum gebeurt bij verhoogde temperatuur en voor het vormen van de insluitverbinding in ureum de temperatuur wordt verlaagd tot omgevingstemperatuur.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat uit het filtraat isostearinezuur wordt gewonnen door het oplosmiddel te verdampen.
8. Werkwijze voor het bereiden van een ester met een laag stolpunt uit een alcohol en een vetzuur volgens een op zich bekende wijze, met het kenmerk, dat als vetzuur een vetzuurfractie van isostearinezuur wordt gebruikt, bereid volgens een van de werkwijzen beschreven conclusies 1-7.