

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2007 (15.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/017205 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
A61K 36/87 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007756

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. August 2006 (04.08.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 037 210.4 6. August 2005 (06.08.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Albert-Frank-Strasse 32,
83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WIESMÜLLER, Jo-
hann** [DE/DE]; Bajuwarenstr. 18, 84518 Garching (DE).
PILZ, Stephan [DE/DE]; Fellbacherstr. 86/1, 70736 Fell-
bach (DE).

(74) Anwälte: **WEICKMANN & WEICKMANN** usw.; Post-
fach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING FRUIT WAX

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR EXTRAKTION VON FRUCHTWACHSEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for obtaining fruit wax from plant constituents, said method being carried out essentially using compressed C₂-C₄ hydrocarbons. Unlike previous extraction methods with supercritical CO₂, the inventive method can be carried out at low pressures and with a reduced extraction means throughput. Residues from the fruit treatment, especially peel from the juicing process, are used as starting materials. Preferred extraction agents are ethane, propane, butane and the mixtures thereof, the extraction itself being carried out in batches at pressures of < 50 mPa and temperatures of ≤ 70 °C, with an extraction agent throughput of between 4 and 20 kg/kg of starting materials. The extracted fruit wax is outstandingly suitable for cosmetic or pharmaceutical preparations, especially for the care and treatment of the skin.

(57) **Zusammenfassung:** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Fruchtwachsen aus pflanzlichen Bestandteilen wird im Wesentlichen mit Hilfe verdichteter C₂-C₄- Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Im Gegensatz zum bisher angewandten Extraktionsverfahren mit überkritischem CO₂ kann das vorgeschlagene Verfahren bei niedrigeren Drücken und mit einem reduzierten Extraktionsmitteldurchsatz durchgeführt werden. Als Ausgangsmaterialien kommen Rückstände aus der Obstverarbeitung und insbesondere Fruchtschalen aus der Saftgewinnung in Frage. Bevorzugte Extraktionsmittel sind Ethan, Propan, Butan sowie deren Mischungen, wobei die Extraktion selbst bei Drücken von < 50 mPa und Temperaturen von ≤ 70°C bei einem Extraktionsmitteldurchsatz zwischen 4 und 20 kg/kg Ausgangsmaterial batchweise erfolgt. Die extrahierten Fruchtwachse eignen sich hervorragend für kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen und vor allem zur Pflege und Behandlung der Haut.

WO 2007/017205 A2

Verfahren zur Extraktion von Fruchtwachsen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung von Fruchtwachsen aus pflanzlichen Bestandteilen durch Extraktion mit Hilfe verdichteter Gase.

10 Fruchtwachse, insbesondere auf überwiegend natürlicher Basis, stellen zunehmend wichtige Ausgangsmaterialien zur Gewinnung von Wirkstoffen dar, die vor allem als Schutz- und Pflegewirkstoffe von der kosmetischen Industrie eingesetzt werden. Der Vorteil derartiger Komponenten ist insbesondere darin zu sehen, dass es sich dabei um nachwachsende
15 Rohstoffe handelt, was sie unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten als äußerst wertvoll erscheinen lässt. Zudem steigt durch die Anwendung natürlicher Inhaltsstoffe die Verbraucherakzeptanz deutlich an, da die Verbraucherschaft zwischenzeitlich ein ausgeprägtes ökologisches Bewusstsein besitzt und Produkte für die Körper- und
20 Gesundheitspflege äußerst kritisch auswählt.

Speziell im Bereich der Wachse und Paraffine werden Synonym unterschiedliche Begriffe eingesetzt, wobei man nach allgemein anerkannter Definition "Wachse" mit lipophilen Substanzen von plastischer Konsistenz,
25 also wachsartiger Beschaffenheit, in Beziehung bringt. Bei Wachsen handelt es sich um Fettsäureester langkettiger oder cyclischer ein- oder zweiwertiger Alkohole. Diese Wachse sind meist von pflanzlicher oder tierischer Herkunft, womit sie typische Naturprodukte darstellen. Eine strenge Abgrenzung der pflanzlichen und tierischen Wachse aufgrund der
30 an ihrem Aufbau beteiligten Fettsäuren und Fettalkoholen kann nicht vorgenommen werden. Es ist allerdings unstrittig, dass es sich bei Montansäure, Palmitinsäure und Stearinsäure um typische an diesem Naturwachsen beteiligte Fettsäuren handelt. Auf der Seite der Alkohole sind

- 2 -

hier vor allem Cetylalkohol und Cerylalkohol zu nennen.

Echte Naturwachse pflanzlicher Herkunft sind bspw. Palmblätterwachs, wie Carnaubawachs, Palmwachs, Raffiawachs, Ouricourywachs, Gräserwachs, wie z. B. Candellilawachs, Espartowachs, Fiberwachs und Zuckerrohrwachs; Beeren- und Fruchtwachse sind bspw. Japanwachs, Bayberry-Wachs und Myrthenwachs. Das bekannteste Beispiel eines echten Naturwachses tierischer Herkunft ist das Bienenwachs, welches zur Hauptsache aus Palmitinsäure-Miricylester, also einer mit Miricylalkohol veresterten Palmitinsäure, besteht. Bekannt sind auch chinesische Insektenwachs, Schellackwachs und Wollwachs, wie sie bspw. aus Schafwolle gewonnen werden können.

Fruchtwachse und insbesondere Apfelwachs werden bereits von der Kosmetikindustrie in vielfältigen Anwendungsbereichen und insbesondere in Haut- und Haarpflegeprodukten eingesetzt und schützen in Shampoos, Spülungen und Haarkuren die Haut, aber auch das Haar als dünner Film vor Trockenheit und Auslaugung. Beispielhaft sei hier die WO 03/053 394 A2 genannt.

Als Rohstoffquelle für diese Apfelwachs dienen in der Hauptsache Trester, also getrocknete Rückstände aus der Apfelsaft- bzw. Pektinfabrikation. Die in diesem Trester enthaltenen Apfelwachs entstammen den Fruchtschalen von Saftäpfeln. Nachdem diese Fruchtwachs aus dem Trester isoliert und von Chlorophyll- und Pestizidresten gereinigt worden sind, steht in der Regel ein geruchsneutraler Rohstoff zur Verfügung. Dieses Rohmaterial ist ohne weiterreichende Stoffumwandlung zugänglich, d. h. es kann durch rein physikalisch wirkende Methoden wie bspw. Adsorption, Filtration und Destillation gereinigt und gewonnen werden. Der Rückstand aus der Fruchtwachsgewinnung kann, wie der fruchtwachshaltige Trester auch, als Viehfutter eingesetzt werden.

Die bereits angesprochene Isolierung der Fruchtwachs erfolgt bislang mit

- 3 -

Hilfe von überkritischem Kohlendioxid, bei dem es sich um ein Lösemittel handelt, das seit Jahrzehnten für die Lebensmittelbehandlung unbedenklich eingesetzt werden kann. Durch die entsprechende Extraktion und/oder Reinigung mit verdichtetem Kohlendioxid erhält man Apfelwaxse in Ausbeuten von ca. 2 % in kosmetik-tauglicher Qualität.

Wie bereits angedeutet, stellen natürliche Wachse keine einheitliche Substanzklasse dar, sondern ein Gemisch verschiedener Stoffklassen. Diese Naturextrakte enthalten als Hauptkomponenten Wachsester, Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und andere Verbindungen, wie z. B. Triglyceride, Xanthophyll und Terpene.

Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung der bislang für die Fruchtwaxsgewinnung eingesetzten Naturextrakte und der bekannten unbedenklichen Eigenschaften von Kohlendioxid war der Einsatz von überkritischem CO₂ bislang das Extraktionsmittel der Wahl. Dabei hat man allerdings die geringe Selektivität billigend in Kauf genommen. Auch verlangt die CO₂-Extraktion hohe Drücke und einen hohen CO₂-Durchsatz, was derartige Verfahren teuer macht. Da die Kosmetikindustrie zunehmend unabhängig vom jeweiligen Anwendungsgebiet reinere Produkte mit definiertem Komponentenspektrum fordert, ist die Extraktion v. a. auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten mit überkritischem Kohlendioxid nicht mehr ausreichend.

Aufgrund dieses Nachteils des Standes der Technik hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, ein neues Verfahren zur Gewinnung von Fruchtwachsen aus pflanzlichen Bestandteilen durch Extraktion mit Hilfe verdichteter Gase bereitzustellen, welches den weiter gestiegenen Anforderungen durch die verarbeitende Industrie und durch den Verbraucher gerecht wird. Das neue Verfahren soll auf möglichst einfache Weise kommerziell durchführbar sein und Fruchtwaxse in verbesserter Qualität zur Verfügung stellen.

- 4 -

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem Verfahren, das mit Hilfe verdichteter C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird.

5 In der Praxis hat sich herausgestellt, dass mit diesem neuen Verfahren gemäß Erfindung nicht nur die Aufgabenstellung erfüllt werden konnte, sondern dass damit überraschenderweise Fruchtwachse in z. T. deutlich gesteigerten Ausbeuten gewonnen werden können. Diese Ausbeuten gehen über die Ausbeuten hinaus, wie sie mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid gemäß Stand der Technik erhältlich sind.

10

Außerdem sind die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Fruchtwachse von einer Qualität, die die Fruchtwachse neuen Anwendungsgebieten zugänglich machen.

15 Bezüglich des Ausgangsmaterials hat es sich als günstig erwiesen, Rückstände aus der Obstverarbeitung für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzen, wobei insbesondere Fruchtschalen, z.B. aus der Saftgewinnung und hier besonders bevorzugt Trester und vor allem Nasstrester geeignet sind. Besonders bevorzugt werden die Obstkerne
20 sowie ggf. Rindenstücke, Blätter, Stengel und verholztes Gewebe vor der Extraktion abgetrennt.

Trester, wie z. B. Apfeltrester, bestehen in der Regel aus 10 bis 15 Gew.-% Pektin, aus 20 bis 30 Gew.-% Zuckerstoffen (Fruktose, Glukose,
25 Saccharose) und zu 55 bis 70 Gew.-% aus Nicht-Pektinstoffen, wie z. B. Schalen, Kerne usw. Für die eigentliche Extraktion empfiehlt sich das Trocknen der Nasstrester, wodurch das eigentliche Extraktionsverfahren deutlich wirtschaftlicher durchgeführt werden kann. Vorzugsweise beträgt der Wassergehalt des Extraktionsguts ≤ 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1
30 bis 10 Gew.-%.

Als Extraktionsmittel berücksichtigt die vorliegende Erfindung Ethan, Propan und Butan sowie Mischungen daraus. Dabei können im Bedarfsfall, dem

- 5 -

jeweils als Extraktionsmittel eingesetzten verdichteten Kohlenwasserstoff (-Gemisch) auch Schleppmittel wie Dimethylether und Alkohole zugesetzt werden, wobei diese dann vorzugsweise in Anteilen von 0,5 bis 50 Gew.-% zur Anwendung gelangen.

5

Hinsichtlich der Extraktionsparameter empfiehlt die vorliegende Erfindung Drücke von < 50 MPa und Temperaturen von ≤ 70 °C, wobei ein Druckbereich zwischen 0,5 und 10 MPa und Temperaturen zwischen 20 und 35 °C als besonders bevorzugt angesehen werden.

10

In Abhängigkeit vom jeweiligen Ausgangsmaterial (bspw. dessen Feuchtigkeitsgehalt) sollte das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung mit einem Extraktionsmitteldurchsatz von 4 bis 20 kg/kg Ausgangsmaterial durchgeführt werden, wobei ein Durchsatz als bevorzugt angesehen wird, der zwischen 5 und 10 kg/kg Ausgangsmaterial liegt.

15

Zur Abscheidung des Extraktes wird üblicherweise eine Druckabsenkung auf 5 bis 10 bar bei Temperaturen zwischen 40 und 48 °C durchgeführt.

20

Zwar kann das vorgeschlagene Verfahren auch kontinuierlich durchgeführt werden; aus praktischen Gründen sieht die Erfindung allerdings vor, das Verfahren batchweise durchzuführen, da so in leicht nachvollziehbarer Weise die Verfahrensparameter auf das jeweilige Ausgangsmaterial, dessen Beschaffenheit und Zusammensetzung abgestimmt werden können.

25

30

Neben dem eigentlichen Verfahren selbst beansprucht die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines mit dem vorgeschlagenen Verfahren extrahierten Fruchtwaxes in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen und insbesondere zur Pflege und Behandlung der Haut und deren Anhangsgebilden, worunter vor allen Dingen Haare und Fuß- sowie Fingernägel zu verstehen sind. Unter dem Begriff "Haut" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung natürlich zunächst die Haut selbst, aber auch Schleimhäute sowie die Hautanhangsgebilde zu verstehen, sofern diese

lebende Zellen umfassen. Hier sind insbesondere Haarfollikel, Haarwurzel, Haarzwiebel sowie das ventrale Epithel des Nagelbetts, Talgdrüsen und Schweißdrüsen zu verstehen. Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst die Pflege sowie die therapeutische und nicht-therapeutische Behandlung.

5

Mit dem neuen Verfahren zur Extraktion von Fruchtwachsen mit Hilfe von C₂-C₄-Kohlenwasserstoffen können natürliche Fruchtwachse in verbesserter Qualität und gesteigerten Ausbeuten unter äußerst wirtschaftlichen Bedingungen aus Ausgangsmaterialien erhalten werden, die üblicherweise
10 Abfallstoffe darstellen und nun als sekundäre Rohstoffe ihre Anwendung finden.

Das nachfolgende Beispiel belegt die Vorteile des beanspruchten Verfahrens.

15

Beispiel

Bei der Herstellung von Apfelsaft aus Saftäpfeln fällt Apfeltrester an, in dem
20 sich auch die Reste der Apfelwachs-haltigen Fruchtschalen befinden.

Nach dem Trocknen des Apfeltresters auf Feuchtigkeitsgehalte von < 15 Gew.-% wurden die Bestandteile wie Kerne, Stängel und Blätter entfernt. Der verbliebene Rest wurde in einem Autoklaven bei 30 bar und
25 35 °C mit flüssigem Propan extrahiert, wobei der Extraktionsmitteldurchsatz durchschnittlich 7,3 kg/kg Ausgangsmaterial betrug. Der so erhaltene Extrakt wurde nach erfolgter Druckabsenkung bei 8 bar und 46 °C abgeschieden.

Auf diese Weise erhielt man einen gelben, geruchsneutralen
30 Apfelwachsextrakt mit einer Ausbeute von etwa 2,5 %.

Ansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Fruchtwachsen aus pflanzlichen Bestandteilen durch Extraktion mit Hilfe verdichteter Gase, dadurch gekennzeichnet, dass es mit Hilfe verdichteter C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial Rückstände aus der Obstverarbeitung, insbesondere Fruchtschalen aus der Saftgewinnung, bevorzugt Trester und insbesondere Nasstrester, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Extraktionsmittel Ethan, Propan und Butan sowie Mischungen daraus eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion bei Drücken von < 50 MPa und Temperaturen von ≤ 70 °C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck auf 0,5 bis 10 MPa und die Temperatur auf 20 bis 35 °C eingestellt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dem verdichteten Kohlenwasserstoff-Gemisch Schleppmittel wie Dimethylether und Alkohole, vorzugsweise in Anteilen von 0,5 bis 50 Gew.-%, zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion mit einem Extraktionsmitteldurchsatz von 4 bis 20 kg/kg Ausgangsmaterial und bevorzugt 5 bis 10 kg/kg durchgeführt wird.

- 8 -

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es batchweise durchgeführt wird.
- 5 9. Verwendung eines nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 8 extrahierten Fruchtwaxes in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen, insbesondere zur Pflege und Behandlung der Haut und deren Anhangsgebilden.