
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8900539**

Nederland

⑲ **NL**

⑤4 **Geamideerde vetzuurmengsels en toepassing daarvan als verdikkingsmiddelen.**

⑤1 Int.Cl.⁵: C07C 233/18, C11D 3/32, B01F 17/00, C07C 235/08.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦4 Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag Nr. 8900539.

②2 Ingediend 4 maart 1989.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 oktober 1990.

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

STAMICARBON B.V.

Uitvinder: Jacob Kornelis Smid te Doetinchem

-1- (10)

PN 6193

GEAMIDEERDE VETZUURMENGSELS EN TOEPASSING
DAARVAN ALS VERDIKKINGSMIDDELEN

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op mengsels van geamideerde vetzuren of derivaten daarvan, op uit dergelijke mengsels bestaande of dergelijke mengsels bevattende verdikkingsmiddelen, op het gebruik van dergelijke verdikkingsmiddelen voor het "verdikken"

5 van oppervlakte-actieve en/of wasactieve stoffen bevattende produkten en op dergelijke verdikkingsmiddelen bevattende oppervlakte-actieve en/of wasactieve produkten.

Het gebruik van verdikkingsmiddelen in oppervlakte-actieve en/of wasactieve produkten, zoals shampoo's, douche- en badschuimen,

10 lotions, wasmiddelen, vaatwasmiddelen e.d. is algemeen bekend. Om uiteenlopende redenen is het gewenst dat oppervlakte-actieve en/of wasactieve produkten een zekere "substantie" bezitten en daarom worden ze zo nodig "verdikt" door er verdikkingsmiddelen aan toe te voegen. Gebruikelijke verdikkingsmiddelen zijn vetzuurdialkanolamiden, met

15 name vetzuurdiethanolamiden, die bij voorbeeld genoemd worden in een publicatie van H. Hensen et al. in de verslagen van "2nd World Surfactant Congress", georganiseerd door ASPA (Syndicat National des Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriels) 24-27 mei 1988 te Parijs, deel (Volume) II, blz. 378-398.

20 Als vetzuurdiethanolamide wordt in het bijzonder kokosvetzuurdiethanolamide gebruikt, dat onder andere onder de merknaam "Comperlan KD" in de handel is.

Het vetzuur waarvan het vetzuurdialkanolamide is afgeleid is in het algemeen een mengsel van vetzuren, waarvan de samenstelling

25 overeenkomt met de vetzuursamenstelling van een olie. De vetzuurdiethanolamiden worden in het algemeen bereid door een olie te hydrolyseren en de bij de hydrolyse gevormde vetzuren om te zetten met

8900538

diethanolamine, of in één stap door de olie om te zetten met diethanolamine, hetgeen wel "aminolyse" wordt genoemd. Het bekende kokosvetzuurdiethanolamide kan worden bereid door kokosolie met diethanolamine te aminolysen. Een vetzuurdiethanolamide in het algemeen en kokosvetzuurdiethanolamide in het bijzonder bevat meestal nog geringe hoeveelheden onomgezet diethanolamine, dat met nitroserende verbindingen N-nitrosodiethanolamine kan vormen. Voorbeelden van in dit verband nitroserend werkende verbindingen zijn: stikstofoxiden, nitrieten in waterige oplossingen bij lage pH-waarden en nitroserende konserveringsmiddelen, zoals: 2-broom-2-nitropropaan-1,3-diol en 5-broom-5-nitro-1,3-dioxaan. Gebleken is dat N-nitrosodiethanolamine carcinogene eigenschappen bezit. Er is daardoor een ontwikkeling gaande naar steeds lagere toelaatbare gehalten aan N-nitrosodiethanolamine en onlangs heeft in de Bondsrepubliek Duitsland het Bundes-
15 gezondheidsamt het gebruik van diethanolamine bij de bereiding van cosmetica e.d. ontraden. Er mag daarom worden verondersteld dat het gebruik van een verdikkingsmiddel als kokosvetzuurdiethanolamide binnen afzienbare tijd niet meer zal zijn toegestaan.

Gevonden werden nu geamideerde vetzuurmengsels, die - en dat is het kenmerk van de uitvinding - in hoofdzaak bestaan uit met gemiddeld 0,5-3 ethoxygroepen geëthoxyleerde monoalkanolamiden, en in het bijzonder monoethanolamiden of monoisopropanolamiden, van mengsels van vetzuren met 14-24 koolstofatomen, die afkomstig zijn van uit gewassen van het plantengeslacht "Brassica" gewonnen oliën.

25 Gevonden werd ook - en dat is een ander kenmerk volgens de uitvinding - dat de geamideerde vetzuurmengsels volgens de uitvinding goede verdikkingsmiddelen zijn, resp. als verbindingen met een verdikkende werking tot verdikkingsmiddelen kunnen worden verwerkt.

30 De uitvinding omvat verder - en dat vormt nog een ander kenmerk van de uitvinding - oppervlakte-actieve en/of wasactieve stoffen bevattende produkten die één of meer verdikkingsmiddelen volgens de uitvinding bevatten.

35 De geamideerde vetzuurmengsels volgens de uitvinding kunnen gemakkelijk en op op zichzelf bekende wijze worden bereid door esters van de genoemde vetzuren in de vorm van een olie, die gewonnen is uit

88000139.

gewassen van het plantengeslacht "Brassica", om te zetten tot mono-alkanolamiden, in het bijzonder tot monoethanolamiden en/of monoisopropanolamiden en vervolgens de monoalkanolamiden te ethoxyleren. De monoalkanolamiden, die als tussenprodukt worden verkregen, zullen
5 meestal nog geringe hoeveelheden monoalkanolamine bevatten. Het resterende monoalkanolamine kan nog sporen dialkanolamine bevatten. Door de daarop volgende ethoxylering worden die geringe hoeveelheden monoalkanolamine en de eventuele sporen dialkanolamine volledig omgezet. Het bij de bekende vetzuurdiethanolamiden bestaande gevaar voor
10 de vorming van nitrosaminen doet zich hier in het geheel niet voor.

Eenvoudigheidshalve zullen de onderhavige monoalkanolamiden en de geëthoxyleerde monoalkanolamiden hierna wanneer daarvan in algemene zin sprake is als monoethanolamiden worden aangeduid. Andere monoalkanolamiden, met name monoisopropanolamiden, worden uitdrukke-
15 lijk geacht mede door die uitdrukking te worden omvat.

Monoethanolamiden van de volgens de onderhavige uitvinding te gebruiken vetzuurmengsels, waarvan de vetzuren in sterk overwegende mate onverzadigd zijn, zijn in het algemeen vast. Gevonden is evenwel, dat door een geringe ethoxylering, zodat gemiddeld 0,5-3 en bij
20 voorkeur 1-2 ethoxygroepen aanwezig zijn, deze monoethanolamiden pasteus of vloeibaar worden, zonder dat daarbij de verdikkende werking op onaanvaardbare wijze wordt aangetast. In het algemeen wordt door de geringe ethoxylering de verdikkende werking wel iets minder, maar bij de onderhavige verdikkingsmiddelen is die nog zeer bevredigend.

Voor de bereiding van de onderhavige verdikkingsmiddelen kan men uitgaan van mengsels van grotendeels onverzadigde vetzuren, die zijn verkregen door hydrolyse van oliën die gewonnen zijn uit gewassen van het plantengeslacht "Brassica". Dit zijn planten die behoren tot de familie der Kruisbloemen (Cruciferae). Het plantengeslacht
30 "Brassica" omvat koolsoorten, maar hiertoe worden ook mosterdrassen, waarvoor behalve de naam "Brassica" ook wel de naam "Sinapis" wordt gebruikt, gerekend. De bekendste hiertoe behorende oliën zijn raapolie en mosterdolie, die gewonnen worden uit planten, plantedelen of plantezaden. Raapolie wordt bijvoorbeeld gewonnen uit Brassicasoorten
35 zoals Brassica Rapa L., Brassica campestris (raapzaad, koolzaad);

mosterdolie wordt gewonnen uit bijvoorbeeld *Brassica hirta*. Het zal duidelijk zijn dat de te gebruiken oliën niet daartoe zijn beperkt. Ook uit andere variëteiten van Brassicasoorten gewonnen oliën kunnen worden gebruikt. Dergelijke oliën kunnen nu op bekende wijze worden gehydrolyseerd. Voor de bereiding van de monoethanolamiden kan men het o.a. glycerol bevattende hydrolysaat zonder zuivering of concentratie van de daarin aanwezige vetzuren gebruiken, maar men kan evenzeer de vetzuren in het hydrolysaat concentreren en/of zuiveren resp. scheiden van glycerol en het zo verkregen produkt gebruiken. Men kan ook de ethanolamiden bereiden door een hiervoor bedoelde olie rechtstreeks te "aminolysen" in aanwezigheid van monoethanolamine als base. Men kan zowel het in twee stappen bereide produkt als het in een stap door aminolyse verkregen produkt rechtstreeks verder verwerken door het te ethoxyleren of uit dat produkt eerst glycerol en/of andere verontreinigen geheel of gedeeltelijk verwijderen en het zo geconcentreerde resp. gezuiverde produkt ethoxyleren. Eventueel kan ook achteraf het geëthoxyleerde glycerine van het geëthoxyleerde vetzuuramide worden afgescheiden.

De uitvinding wordt verder verduidelijkt door de volgende voorbeelden, zonder evenwel daardoor te worden beperkt.

Voorbeeld I

a) Aminolyse van raapolie met monoethanolamine (MEA)

In een 2 l bekerglas, voorzien van een propellerroerder en thermometer werd 883 gram raapolie (Mw 900) gemengd met 176 gram MEA (98,0 %). Het mengsel werd opgewarmd tot 50°C. Daarna werd 8,4 gram van een 30 %'s oplossing van natriummethylaate in methanol toegevoegd. Door vrijkomende reactiewarmte steeg de temperatuur tot 70°C en werd het reactiemengsel helder. Na ca. 30 minuten was de temperatuur 80°C. Het reactiemengsel werd gedurende een nacht in een oven op 80°C gehouden, waarna de omzetting 93 % bedroeg.

b) Ethoxylering van geamideerde raapolievetzuren

In een autoclaaf werd 517 gram van de volgens a) verkregen geamideerde vetzuren gebracht. Door spoelen met stikstof werd de lucht

verwijderd, waarna onder vacuum 197 gram ethyleenoxide werd ingeleid. De druk liep daarbij op tot 2,5-2,8 bar. Na 20 minuten was de toevoer van ethyleenoxide voltooid. Door inleiden van stikstof werd de druk op 2,0 bar gehouden, waarna nog 30 minuten werd geroerd.

- 5 Vervolgens werd het reactiemengsel uit de autoclaaf afgelaten. De opbrengst bedroeg 714 gram. De geëthoxyleerde geamideerde raapolievetzuren bevatten gemiddeld 1,6 ethyleenoxideresten.

Voorbeeld II

a) Aminolyse van raapolie met monoethanolamine

- 10 In een bekerglas van 5 l dat voorzien was van een roerder en een thermometer werden 3330 gram raapolie (Mw 893) en 703 gram MEA (103 eq. %) gebracht waarna het mengsel onder roeren op 50°C werd verwarmd. Dan werden 40 gram van een 30-%'s oplossing van NaOCH₃ in methanol toegevoegd. Na 15 min werd de oplossing helder en was de tem-
15 peratuur gestegen tot 70°C. Na 50 min was de temperatuur opgelopen tot 90°C. Het reactiemengsel werd vervolgens in een oven op 70°C gehouden. Na 60 uren was de omzetting 98,6 % (berekend op MEA).

b) Ethoxylering van geamideerde raapolievetzuren

- 2681 gram volgens a) verkregen geamideerde raapolie werd in
20 een autoclaaf bij 125°C en onder een druk van ten hoogste 3,0 bar geëthoxyleerd met 813 gram ethyleenoxide. Nadat alle ethyleenoxide was toegevoegd werd nog 30 min geroerd. De opbrengst was 3494 gram. Deze geëthoxyleerde, geamideerde raapolievetzuren bevatten gemiddeld 1,3 ethyleenoxideresten.

25 Voorbeeld III

Ethoxylering van geamideerde raapolie

- 2121 gram van een volgens in voorbeeld IIa) beschreven werkwijze geamideerde raapolievetzuren werd geëthoxyleerd met 1038 gram ethyleenoxide. De ethoxylering werd uitgevoerd bij ca. 125°C onder een
30 druk van 2,0-3,0 bar. De opbrengst was 3159 gram geëthoxyleerde geamideerde raapolie. Deze geëthoxyleerde geamideerde raapolievetzuren bevatten gemiddeld 2,1 ethyleenoxideresten.

66.0000.

Voorbeeld IVa) Aminolyse van raapolie met monoisopropylamine (MIPA)

In een 3 l bekerglas voorzien van een propellerroerder en thermometer werd 1313 gram raapolie (Mw 885,5) gebracht. Hieraan werd
5 monoisopropylamine (337 gram, 102 eq.%) toegevoegd. Het mengsel werd opgewarmd tot 70°C en bij deze temperatuur werd 13,1 gram van een 30 gew.-%'s oplossing van natriummethylaat in methanol toegevoegd. Na ongeveer 10 minuten was de temperatuur opgelopen tot 75°C en werd de troebele oplossing helder. Na 45 min was de temperatuur 85°C. Het
10 reactiemengsel werd vervolgens 24 uur op 80°C gehouden waarna 78 % amine was omgezet. Door het reactiemengsel nog 3 dagen op 80°C te houden nam de conversie van het amine toe tot 91 %.

b) Ethoxylering van de geamideerde raapolievetzuren

In een autoclaaf werden 897 gram van de volgens voorbeeld
15 IVa) verkregen geamideerde raapolievetzuren gebracht. Door spoelen met stikstof werd lucht uit de autoclaaf verwijderd waarna onder vacuum bij een temperatuur van 125°C langzaam 259 gram ethyleenoxide werden ingeleid. De druk liep daarbij op tot 3,0 bar. Het reactiemengsel werd daarna nog 30 min geroerd teneinde een volledige omzetting van het
20 ethyleenoxide te verzekeren. Deze geëthoxyleerde geamideerde raapolievetzuren bevatten gemiddeld 0,9 ethyleenoxideresten.

Voorbeeld V

In dit voorbeeld en de volgende voorbeelden VI en VII wordt
25 de verdikkende werking van een aantal verdikkingsmiddelen volgens de uitvinding overeenkomstig de door Hensen et al. (loc.cit.; in het bij- zonder blz. 380) beschreven methode beoordeeld. Uit Hensen et al. (loc.cit.) is bekend dat de viscositeit van een verdikkingsmiddel bevattende oppervlakte-actieve en/of wasactieve samenstelling sterk
30 door het gehalte aan NaCl wordt beïnvloed. Bij toenemend NaCl gehalte stijgt de viscositeit, bereikt een maximum en neemt dan weer af.

De verdikkende werking werd onderzocht aan een wasactieve samenstelling van 26,5 gew.% laurylsulfaat-monoethanolaminezout, 7,0

gew.% van een door aminolysen, vervolgens ethoxyleren en daarna carboxymethyleren van kokosolie verkregen produkt, dat na oplossen in water tot 34% droge stof als Akyposoft KA 250 BV in de handel verkrijgbaar is, 2,0 gew.% verdikkingsmiddel; rest gedemineraliseerd water en NaCl tot 100%. De maximale viscositeit en het daarbij behorende percentage NaCl werden bepaald bij 20°C.

De raapolievetzuurmonoethanolamiden van voorbeeld I en II, die geëthoxyleerd zijn met 1,6 resp. 1,3 ethoxygroepen, werden in deze samenstellingen als het verdikkingsmiddel toegepast. De maximale viscositeit wordt met beide produkten bereikt bij een NaCl-concentratie van 3,0 gew.%. Met het geëthoxyleerde raapolievetzuurmonoethanolamideprodukt van voorbeeld I (1,6 ethoxygroepen) is de maximale viscositeit 3950 mPa.s; met het geëthoxyleerde raapolievetzuurmonoethanolamideprodukt van voorbeeld II (1,3 ethoxygroepen) 6500 mPa.s. Bij een NaCl-concentratie van 3,0 gew.% bedraagt de viscositeit van de samenstelling zonder de verdikker 725 mPa.s.

Voorbeeld VI

Voorbeeld V werd herhaald met een wasactieve samenstelling van 42 gew.% van een 28 gew.%'s oplossing van lauryl-diethoxy-ethersulfaatnatriumzout, dat als Akyposal E0 20cP in de handel is, 2 gew.% verdikker, rest NaCl en water tot 100 gew.%.

Met het geëthoxyleerde raapolievetzuurmonoethanolamideprodukt van voorbeeld I (1,6 ethoxygroepen) was bij een NaCl-concentratie van 2,5 gew.% de viscositeit 7500 mPa.s. Met het geëthoxyleerde raapolievetzuurmonoethanolamideprodukt van voorbeeld III (2,1 ethoxygroepen) was bij een NaCl-concentratie van 2,5 gew.% de viscositeit 6100 mPa.s en bij een NaCl-concentratie van 3,0 gew.% de viscositeit 11000 mPa.s. De viscositeit zonder verdikker is bij 2,5 gew.% NaCl 60 mPa.s, en bij 3,0 gew.% NaCl 200 mPa.s.

Voorbeeld VII

Voorbeeld V werd herhaald met een wasactieve samenstelling van 30 gew.% van een 28 gew.%'s oplossing van lauryl-diethoxy-ethersulfaatnatriumzout, die als Akyposal E0 20 cP in de handel is, 7

88 00 00 00

gew.%, Akyposoft KA 250 BV, 2 gew.% verdikker, rest NaCl en water tot 100 gew.%.

Met het geëthoxyleerde raapolievetzuurmonoethanolamideprodukt van voorbeeld I (1,6 ethoxygroepen) was bij een NaCl-concentratie van
5 3,0 gew.% de viscositeit 6700 mPa.s en bij een NaCl-concentratie van 3,5 gew.% was de viscositeit 11000 mPa.s. Met het geëthoxyleerde raapolievetzuurmonoethanolamideprodukt van voorbeeld III (2,1 ethoxy-
groepen) als verdikker was de viscositeit bij een NaCl-concentratie van 3,0 gew.% 6000 mPa.s en bij een NaCl-concentratie van 3,5 gew.%
10 was de viscositeit 8500 mPa.s.
Zonder verdikker bedraagt de viscositeit van de samenstelling bij 3,0 gew.% NaCl 70 mPa.s.

C O N C L U S I E S

1. Mengsel van geamideerde vetzuren of derivaten daarvan, met het kenmerk, dat het in hoofdzaak bestaat uit met gemiddeld 0,5-3 ethoxygroepen geëthoxyleerde monoalkanolamiden van een mengsel van vetzuren met 14-24 koolstofatomen, die afkomstig zijn van uit
5 gewassen van het plantengeslacht "Brassica" gewonnen oliën.
2. Mengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de geëthoxyleerde monoalkanolamiden monoethanolamiden en/of monoisopropanolamiden zijn.
3. Mengsel volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de
10 monoalkanolamiden geëthoxyleerd zijn met gemiddeld 1-2 ethoxygroepen.
4. Mengsel volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het geëthoxyleerde geamideerde vetzuurmengsel afkomstig is van raapolie.
- 15 5. Verdikkingsmiddel bestaande uit een mengsel van geamideerde vetzuren, met het kenmerk, dat het verdikkingsmiddel in hoofdzaak bestaat uit met gemiddeld 0,5-3 ethoxygroepen geëthoxyleerde monoalkanolamiden van een mengsel van vetzuren met 14-24 koolstofatomen, dat afkomstig is van uit gewassen van het plantengeslacht
20 "Brassica" gewonnen oliën.
6. Verdikkingsmiddel volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de monoalkanolamiden monoethanolamiden en/of monoisopropanolamiden zijn.
7. Verdikkingsmiddel volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat
25 de monoalkanolamiden geëthoxyleerd zijn met gemiddeld 1-2 ethoxygroepen.
8. Verdikkingsmiddel volgens één der conclusies 5-7, met het kenmerk, dat de vetzuurmengsels, die geamideerd en geëthoxyleerd zijn, afkomstig zijn van raapolie.
- 30 9. Oppervlakte-actieve en/of wasactieve stof of één of meer dergelijke stoffen bevattende samenstelling, met het kenmerk, dat die stof of die samenstelling één of meer verdikkingsmiddelen volgens een der conclusies 5-8 bevat.

U I T T R E K S E L

De uitvinding heeft betrekking op monoalkanolamiden, in het bijzonder monoethanolamiden of monoisopropanolamiden van mengsels van vetzuren die afkomstig zijn van uit gewassen van het plantengeslacht "Brassica" gewonnen oliën, die geëthoxyleerd zijn met gemiddeld 0,5-3
5 ethoxygroepen. Die produkten zijn goede verdikkingsmiddelen voor oppervlakteactieve en/of wasactieve samenstellingen. In de onderhavige verdikkingsmiddelen ontstaan geen nitrosoverbindingen van (di)alkanolaminen, die schadelijk voor de gezondheid zouden kunnen zijn.