Ir. H.H.W.J.M. Sengers

Interne Nota 429

POSITIONERING VAN PLANTAARDIGE INDUSTRIËLE OLIËN

Juli 1994

Landbouw-Economisch Instituut (LEI-DLO)
Afdeling Landbouw

INHOUD

		Blz.
WOORD VOORAF		5
1.	INLEIDING	7
	1.1 Inleiding	7
	1.2 Doelstelling	7
	1.3 Leeswijzer	8
2.	ALGEMENE POSITIONERING	9
	2.1 Inleiding	9
	2.2 Bestaande markt van de natuurlijke oliën en vetten	10
	2.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie	11
	2.4 Substitueerbaarheid van de nieuwe vetzuren	11
	2.4.1 Aan de grondstoffenkant	11
	2.4.2 Aan de toepassingskant	11
	2.5 Bio-technologisch onderzoek	12
	2.5.1 Microbiële biotechnologie	12
	2.5.2 Enzymatische biotechnologie	12
	2.5.3 Gewas biotechnologie	13
3.	HYDROXYVETZUREN	14
	Samenvatting	14
	3.1 Inleiding	14
	3.2 Bestaande hydroxyvetzuurmarkt	14
	3.2.1 Ketenlengte	15
	3.2.2 Verzadigdheidsgraad	15
	3.2.3 Relatie tussen de functionele groepen onderling	15
	3.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie	16
	3.4 Substitueerbaarheid van de nieuwe hydroxyvetzuren	16
	3.5 Bio-technologisch onderzoek	16
	3.6 Conclusies	16
	3.6.1 Conclusie dimorphecolzuur	16
	3.6.2 Conclusie lesquerolzuur	17
4.	EPOXYVETZUREN	19
	Samenvatting	19
	4.1 Inleiding	19
	4.2 Bestaande epoxyvetzuurmarkt	20
	4.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie	21
	4.4 Conclusie vernolzuur	21
5.	ONVERZADIGDE VETZUREN	23
	Samenvatting	23
	5.1 Inleiding	23
	5.2 Bestaande markt van onverzadigde vetzuren	23
	5.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie	24
	5.4 Conclusies	25
	5.4.1 Conclusie erucazuur	25
	5.4.2 Conclusie Limnanthes alba olie/vetzuurmengsel	26

Blz.

6. GECONJUGEERDE ONVERZADIGDE VETZUREN 27
Samenvatting 27
6.1 Inleiding 27
6.2 Bestaande markt van onverzadigde geconjugeerde vetzuren 28
6.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie 30
6.4 Substitueerbaarheid van onverzadigde geconjugeerde vetzuren 30
6.5 Conclusies 30
6.5.1 Conclusie calendulazuur 30
6.5.2 Conclusie alfa-parinariumzuur 31

7. PRIORITEITENBEPALING 32
7.1 Inleiding 32
7.2 Positionering 32
7.3 Succesvoorwaarden 34
7.4 Prioriteitenbepaling 35

LITERATUUR 38

BIJLAGEN 43
1. Wereldproduktie natuurlijke oliën 1993 44
2. Toepassingen van erucazuur en beheenzuur (1987-1990) 45
3. Toepassingen van Calendula officinalis 48

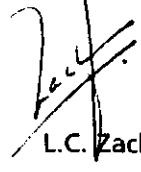
WOORD VOORAF

In het Nationaal Oliën Programma (NOP) is het LEI-DLO verantwoordelijk voor het marktonderzoek. Conform de voorgestelde werkwijze wordt het tweede rapport als interne nota beschikbaar gesteld aan alle participanten van het NOP.

De voorliggende bespreking van de onverzadigde vetzuren uit de zaadoliën van de gewassen in onderzoek is voor een belangrijk deel gebaseerd op de molecuulstructuur. De molecuulstructuur is het meest herkenbare aanknopingspunt van het vetzuur waarop een globale toewijzing naar toepassingsmogelijkheid kan plaatsvinden. Maar vanuit de molecuulstructuur van de nieuwe vetzuren kan nimmer het fysisch noch het chemisch gedrag naar specifieke toepassingen worden vertaald. De uiteindelijke waarde van de nieuwe oliën en vetzuren kan pas worden geïdentificeerd indien toepassingsgericht onderzoek heeft plaatsgevonden. Voor vele toepassingen bestaan vaak substituten, die ondanks structurele verschillen allen in een en dezelfde toepassing prima voldoen. Dit is mogelijk op basis van de gestelde fysische en chemische toepassingsspecificaties. Deze specificaties of stofeigenschappen zijn noodzakelijk bij de concretisering van de structuurtoepassingsrelatie. Voor elke nieuwe olie, elk nieuw vetzuur en alle daarvan afgeleide derivaten kunnen uiteindelijk deze specificaties met daaraan gekoppeld de positieve applicatie-testresultaten leiden tot (nieuwe) toepassingen.

In deze fase van het NOP zijn de stofeigenschappen van de nieuwe oliën in onvoldoende mate aanwezig. Beschikbare *olie*-eigenschappen uit de eerste persing zijn belangrijk bij de vergelijking van de nieuwe oliën ten opzichte van de bestaande. Hetzelfde geldt voor de *vetzuren* in de nieuwe oliën. De positionering van de nieuwe vetzuren is alleen mogelijk wanneer de specificaties van de vetzuren beschikbaar komen. Op dit moment is dit vanwege het ontbreken van deze gegevens niet mogelijk. Wel is het mogelijk aan de hand van een beschrijving van de kansen en bedreigingen van de vetzuren de grondstofperspectieven ervan te identificeren.

De directeur,



L.C. Zachariasse

Den Haag, juli 1994

1. INLEIDING

1.1 Inleiding

In deze rapportage van het LEI-DLO-marktonderzoek worden de toepassingsmogelijkheden besproken van de langketenige onverzadigde vetzuren uit de zaadoliën van de gewassen uit het Nationaal Oliën Programma: Dimorphoteca pluvialis, Lesquerella grandiflora, Calendula officinalis, Crambe abyssinica, Limnanthes alba en Euphorbia lagascae. De perspectieven van deze oliën zijn sterk gekoppeld aan de toepassingsmogelijkheden van de vetzuren. De bespreking beperkt zich daarom tot de vetzuren (zie figuur 1.1).

De vetzuren die in deze oliën worden aangetroffen onderscheiden zich in een of meerdere technische opzichten van de vetzuren uit de commercieel beschikbare plantaardige en dierlijke oliën en vetten. Het onderscheid tussen "bestaand" en "nieuw" is voor sommige vetzuren groter dan voor andere. Het vergelijken van de vetzuren maakt het mogelijk de sterke (unieke) en zwakke kanten van de nieuwe vetzuren te identificeren. De unieke eigenschap van een vetzuur komt tot uiting indien een verzameling van primaire verwerkingsopties resulteert in nieuwe verbindingen met andere afzetperspectieven. Deze nieuwe verbindingen kunnen niet verkregen worden uit conventionele grondstoffen.

Naast de bovengenoemde vergelijking zal in deze nota ook aandacht worden besteed aan de koppeling tussen het nieuwe vetzuur en de toekomstige verwerkingsmogelijkheden. Ontwikkelingen in het fundamenteel wetenschappelijke en industriële onderzoek kunnen op de langere termijn van invloed zijn op de perspectieven van de NOP-vetzuren. Indien dit het geval is, zal vanuit het programma hierop geanticipeerd moeten worden.

De resultaten van de technische beschrijvingen en marktbeschrijvingen worden gebruikt bij een prioritering van de nieuwe oliën. De prioritering geeft kwalitatief een onderlinge vergelijking van de nieuwe oliën. Dit is mogelijk door het stellen van een aantal algemene voorwaarden die hier "succesvoorwaarden" worden genoemd. Het is een hulpmiddel dat richting kan geven aan de toewijzing van het type onderzoek en de in te zetten onderzoekscapaciteit binnen het Programma.

1.2 Doelstelling

De doelstelling van deze studie is concretisering van de technische mogelijkheden van de nieuwe plantaardige oliën uit het NOP. De sterke en zwakke kanten van de oliën worden beoordeeld. Dit vindt plaats op basis van de verwerkings- en toepassingsmogelijkheden van een vetzuur. Van elke olie vindt een bespreking plaats van het vetzuur waarvan het gehalte in het vetzuurmengsel het hoogst is (zie figuur 1.1). Het uitgangspunt is de molecuulstructuur van de vetzuren.

Gewasnaam:	Vetzuurnaam:	Notatie:
Dimorphoteca pluvialis Bekergoudsbloem	dimorphecolzuur	18:2 Δ 10,12 9-OH
Lesquerella grandifl.	lesquerolzuur	20:1 Δ 11 14-OH
Euphorbia lagascae Stompe wolfsmelk	vernolzuur	18:1 Δ 9 12-EPOXY
Crambe abyssinica Afrikaanse zeekool	erucazuur	22:1 Δ 13
Limnanthes alba Akkermoerasbloem	eicoseenzuur docosadieenzuur erucazuur	20:1 Δ 5 22:2 Δ 5, 13 22:1 Δ 13
Calendula officinalis Goudsbloem	calendulazuur	18:3 Δ 8, 10, 12

Figuur 1.1 De vetzuren die met het hoogste gehalte worden aangetroffen in de desbetreffende zaadoliën

1.3 Leeswijzer

In dit verslag worden de nieuwe onverzadigde langketenige vetzuren besproken naar vetzuurtypen. De te onderscheiden typen zijn: epoxy-, hydroxy-, mono- en meervoudig onverzadigd vetzuur en geconjugeerd vetzuur. Elk vetzuurtype wordt besproken in afzonderlijke hoofdstukken.

In hoofdstuk drie worden de perspectieven van epoxyvetzuur (vernolzuur) rijke oliën uit de zaden van de gewassen Vernonia galamensis en Euphorbia lagascae besproken in relatie tot de commerciële reeds beschikbare (synthetische) geepoxideerde soja- en lijnolie.

In hoofdstuk vier worden de hydroxyvetzuren lesquerolzuur en dimorphecolzuur uit de zaadoliën van respectievelijk Lesquerella grandiflora en Dimorphoteca pluvialis vergeleken met het in de hydroxyvetzuurmarkt meest dominerende vetzuur; ricinolzuur uit Castorolie. Uit deze vergelijking komt ondermeer tot uiting hoe fundamenteel verschillend de beide nieuwe hydroxyvetzuren zijn.

In hoofdstuk vijf worden de onverzadigde vetzuren in Limnanthes alba-olie en erucazuur besproken.

In hoofdstuk zes wordt kort stilgestaan bij calendulazuur en parinariumzuur. Deze vetzuren onderscheiden zich door hun molecuulstructuur en botanische herkomst van de niet-geconjugeerde onverzadigde vetzuren.

In hoofdstuk zeven volgt een prioriteitenbepaling. Hier wordt een totaal overzicht gepresenteerd van de resultaten van deze studie. De prioritering vindt plaats op geformuleerde succesvoorwaarden. Het maakt een selectie van gewassen mogelijk.

2. ALGEMENE POSITIONERING

2.1 Inleiding

De unieke eigenschappen van de vetzuren uit de nieuwe oliën zijn geanalyseerd op basis van een viertal technische invalshoeken (zie figuur 2.1). De analyse heeft conform de doelstelling plaatsgevonden op basis van de molecuulstructuren van de bestaande vetzuren. Het resultaat van de analyse levert een plaatje op met daarin weergegeven de sterke en zwakke eigenschappen van de nieuwe vetzuren. Het is een sterk gecomprimeerd beeld, dat zeker aan veranderingen onderhevig zal zijn. Immers een aantal vetzuren staan al een geruime tijd in de belangstelling van het industrieel onderzoek en naar alle waarschijnlijkheid zal dat in de toekomst ook nog wel blijven. Deze beschrijving geeft binnen de grenzen van wat relevant is, een zo volledig mogelijk beeld van de technische potenties van de nieuwe vetzuren.

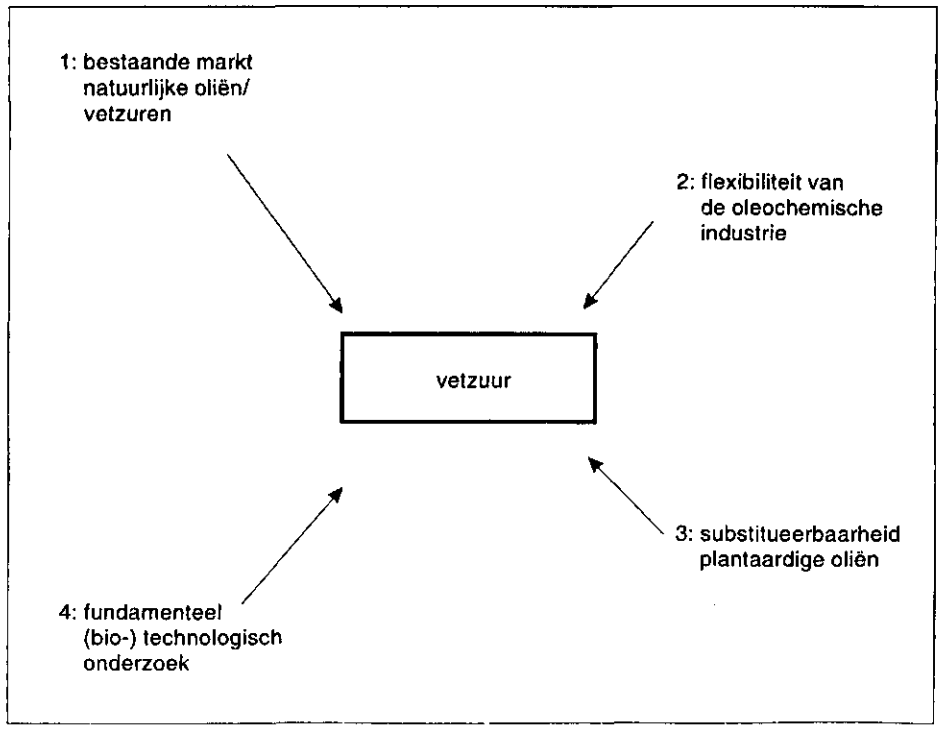
De vier technische invalshoeken zijn hieronder opgesomd. Ze komen in de volgende paragrafen uitvoerig ter sprake:

1. DE BESTAANDE MARKT VAN NATUURLIJKE OLIËN EN/OF VETZUREN
   De eigenschappen van de natuurlijke oliën worden voor een belangrijk deel bepaald door de vetzuureigenschappen. Dit geldt voor alle natuurlijke oliën: de plantaardige, dierlijke en visoliën. Dit maakt een bespreking, c.q. vergelijking, op basis van vetzuurmolecuulstructuren mogelijk. De nieuwe vetzuren worden vergeleken met de bestaande vetzuren, die uit de bovengenoemde oliën via een chemische en/of fysische stap worden verkregen.

2. DE FLEXIBILITEIT VAN DE OLEOCHEMISCHE INDUSTRIE
   De oleochemische industrie wordt gekarakteriseerd door twee eigenschappen: substitueerbaarheid aan de grondstoffenkant en flexibiliteit in de procesvoering. De flexibiliteit is voor het Programma een belangrijk aandachtspunt omdat het zowel ten positieve als ten negatieve aangewend kan worden. Het kan positief aangewend worden bij een verdere verwerking van NOP-vetzuren, maar kan ook leiden tot substitutie.

3. DE SUBSTITUEERBAARHEID VAN DE NIEUWE VETZUREN
   De tweede eigenschap van de oleochemische industrie speelt vooral aan de grondstofkant. De directe substitutie aan de grondstoffenkant heeft consequenties voor de prijs van de nieuwe grondstof. Maar ook aan de toepassingenkant is substitutie op basis van specificatie mogelijk. Beide aspecten spelen een rol wanneer de nieuwe vetzuren worden vergeleken met bestaande. Maar het is ook mogelijk dat binnen het Programma substitutie optreedt. Voor een evenwichtige opbouw van het Programma is het van belang te weten wat de onderlinge relatie is tussen de nieuwe vetzuren.

4. FUNDAMENTEEL (BIO-)TECHNOLOGISCH ONDERZOEK
   Resultaten van het technologisch onderzoek leveren op termijn nieuwe produktietechnieken. Deze technologieën kunnen van invloed zijn op grondstofkeuzen. In de gehele verwerkingsketen van oliën en vetzuren vinden ontwikkelingen plaats. De meest relevante relaties worden per vetzuur besproken. Over het algemeen ligt het accent bij bio-technologische processen.
   Bij deze bespreking werd gebruik gemaakt van gegevens verkregen uit literatuur- en patentonderzoek en interviews met producenten uit de intermediaire vetchemische industrie en eindgebruikers van oleochemische produkten.



Figuur 2.1 Positionering van een vetzuur op basis van vier invalshoeken

2.2 Bestaande markt van de natuurlijke oliën en vetten

De markt van de natuurlijke oliën en vetten is globaal in twee delen opgesplitst: een markt voor food toepassingen en non-food toepassingen (zie bijlage 1). De non-food toepassingen van natuurlijke oliën en vetten zijn weer globaal onder te verdelen in enerzijds de directe toepassingen van de oliën en anderzijds de toepassingen van oliederivaten, vetzuur en vetzuurderivaten. De bespreking van de markt van natuurlijke oliën en vetten heeft reeds uitvoerig de aandacht gehad (Koster, 1992). In de voorliggende bespreking staat centraal de relatie tussen de nieuwe vetzuren en de bestaande vetzuren met hun vetzuurtoepassingen.

In de oleochemische industrie worden criteria gehanteerd bij de aankoop van grondstoffen. Deze aankoopcriteria zullen ook van toepassing zijn op de nieuwe oliën en/of vetzuren uit het NOP-programma. De criteria zijn: vetzuurtype (welke vetzuurtypen zijn aanwezig: epoxy, hydroxy, enzovoort), beschikbaarheid, toepassingen en prijs. De nieuwe vetzuren worden op elk van de genoemde overwegingen vergeleken met de belangrijkste bestaande vetzuren.

De vergelijking geeft meer inzicht in de marktplaats van de nieuwe vetzuren. Deze vergelijking tussen "nieuw" en "bestaand" leidt tot een betere kennis van de (on-)mogelijkheden van de NOP-vetzuren. De bestaande vetzuurmarkt heeft de huidige omvang gekregen door afstemming van vetzuureigenschap en toepassing. Dit is het resultaat van een vaak langdurig ontwikkelingsproces op vele verschillende toepassingsvelden. Indien het nieuwe vetzuur een eigenschap heeft die sterke overeenkomsten vertoont met een vetzuur dat reeds jaren het onderwerp is van toegepast onderzoek, dan kan deze kennis aangewend worden voor de positionering ervan in de toepassingsvelden. Het voert te ver om dan reeds te spreken over de concurrentiepositie van de bestaande grondstof. Daarvoor ontbreekt het binnen het NOP aan resultaten van toegepast onderzoek.

2.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie

De meest kenmerkende eigenschap van de oleochemische industrie is de flexibiliteit. De oleochemische industrie is zodanig ingericht dat zij op basis van een beperkte set aan natuurlijke oliën, vetten en/of vetzuren vele verschillende intermediaire- en eindprodukten kan maken (Beckmann, 1990). Flexibiliteit is mogelijk omdat de oleochemische industrie beschikt over een groot aantal goed op elkaar afgestemde chemische processen. Deze eigenschap heeft twee kanten ten aanzien van het NOP. De positieve kanten zijn, dat het de voorwaarde levert om van de NOP-vetzuren nieuwe vetzuurderivaten te maken met nieuwe toepassingsmogelijkheden en dat de nieuwe vetzuren als intermediaire verbindingen economischer verwerkt kunnen worden tot bestaande vetzuurderivaten.

De negatieve kant is, dat flexibiliteit tevens een bedreiging vormt vanwege substitutie. Bestaande vetzuren zouden langs chemische weg kunnen worden omgezet tot een NOP-vetzuur of een vetzuur met overeenkomende eigenschappen.

Naast de flexibiliteit wordt ook stilgestaan bij relevante technische ontwikkelingen binnen de oleochemie. Vanuit het fundamenteel wetenschappelijke en industriële oleochemische onderzoek kunnen nieuwe oleochemische synthesen uiteindelijk leiden tot een nog grotere flexibiliteit. Nieuwe oleochemische processen kunnen een rol spelen bij de toekomstige be- en verwerking van NOP-vetzuren. In het kader van deze bespreking zal een relatie worden gelegd tussen een nieuw vetzuur en relevante oleochemische ontwikkelingen.

2.4 Substitueerbaarheid van de nieuwe vetzuren

De substitueerbaarheid van de nieuwe vetzuren heeft een aantal verschillende kanten. Het kan plaatsvinden aan de grondstoffenkant bij vergelijking met de bestaande vetzuren en vetzuurderivaten, maar ook binnen het Programma zelf. Door de uitgebreidheid aan nieuwe vetzuren is substitutie tussen die vetzuren mogelijk. Anderzijds is substitutie mogelijk aan de toepassingenkant.

2.4.1 Aan de grondstoffenkant

Substitueerbaarheid aan de grondstoffenkant en flexibiliteit in de procesvoering zijn beiden belangrijke eigenschappen van de oleochemische industrie. Beide eigenschappen overlappen elkaar. De mate waarin dat gebeurt zal hier niet verder ter sprake komen. Een nieuw vetzuur kan door een bestaand vetzuur via een chemische omweg aan de grondstoffenkant gesubstitueerd worden.

Onderlinge substitueerbaarheid van de nieuwe vetzuren kan op twee manieren plaatsvinden: direct of via een chemische omweg. Beiden hebben invloed op de effectiviteit van het Programma. Een zo groot mogelijke diversiteit aan vetzuren met een lage substitutiegraad wordt binnen het Programma nagestreefd. In deze (eind-)fase van het onderzoek kan vanwege de beschikbare kennis de substitutiegraad tussen de nieuwe potentiële grondstoffen worden geïdentificeerd.

2.4.2 Aan de toepassingskant

Voor een specifieke toepassing kunnen zowel bestaande vetzuren als een nieuw vetzuur in aanmerking komen. Hoewel er ogenschijnlijk verschillen bestaan tussen de molecuulstructuren van de verbindingen is substitutie mogelijk vanwege overeenkomende specificaties. De uitspraken hierover zijn risicovol. Ze worden gedaan zonder dat resultaten uit het toegepast onderzoek eraan ten grondslag liggen Vanwege de enorme uitgebreidheid aan kennis over de bestaande vetzuren kan (en wordt) vanuit specifieke vakkennis of expertise richting gegeven worden aan toepassingsmogelijkheden van de nieuwe vetzuren. Dit betekent con-

creet, dat bijvoorbeeld aan meerdere nieuwe vetzuren hetzelfde toepassingsveld kan worden toegekend.

2.5 Bio-technologisch onderzoek

Nieuwe technologieën die van invloed zijn op de kwaliteit en beschikbaarheid van specifieke vetzuren zijn momenteel in ontwikkeling. Enerzijds worden de prestaties van conventionele processen steeds beter door implementatie van hogere kwaliteitseisen. Uit patent en literatuuronderzoek blijkt dat de ontwikkeling zich onder andere richt op specifieke scheidingsprocessen (Makoto, 1992) en deodorizatie- en stabilisatieprocessen (Lindsay, 1990) bij meervoudig onverzadigde vetzuren uit onder andere visoliën en soja-olie.

Anderzijds genieten biotechnologische processen steeds vaker de aandacht binnen de oleochemische industrie en geur- en smaakstoffenindustrie. De biotechnologieën van belang zijn: microbiële biotechnologie, enzymatische biotechnologie en gewas biotechnologie. De belangrijkste zullen hier heel algemeen worden besproken. In het kader van de bespreking van de potenties van de nieuwe vetzuren zal niet worden stilgestaan bij de verwerking van het trigliceride uit de olie zoals die nu plaatsvindt in het Programma.

2.5.1 Microbiële biotechnologie

Microbiële biotechnologie maakt gebruik van levende organismen op substraten ter modificering van verbindingen. De toename in gebruik ervan hangt af van de identificatie van goedkope substraten, de ontwikkeling van genetisch gemodificeerde microben en effectieve "downstream" processen (Krishnamurthy, 1992).

De belangstelling in microbiële produktie van oliën en vetten is gedurende de laatste twintig jaren om drie redenen toegenomen:

1. de internationale marktprijzen van oliën en vetten die gebruikt worden in de voedingsmiddelen- en zeepindustrie zijn de laatste vijftien tot twintig jaren zeer variabel en onvoorspelbaar gebleken;
2. de technologie voor het kweken van micro-organismen op grote schaal is aanzienlijk verbeterd en
3. voor vele natuurlijke afvalprodukten, die in sommige delen van de wereld een probleem voor het milieu vormen, is aangetoond dat het een uitstekend substraat is voor micro-organismen (Ykema, 1989). Om het proces van de microbiële olie- en vetproduktie economisch aantrekkelijk te maken moet dit proces kunnen concurreren met lipideproduktie door planten.

2.5.2 Enzymatische biotechnologie

Enzymatische biotechnologie maakt gebruik van biokatalysatoren: enzymen. Deze technologie kan:

1. oliën produceren met een specifieke vetzuursamenstelling;
2. vrije vetzuren produceren;
3. vetzuren modificeren.

Aan de enzymatische biotechnologie kleven een aantal problemen die van invloed zijn op de toekomstige ontwikkeling ervan. Het toekomstige gebruik in de oliën en vetten hangt af van de kostenreductie van de enzymen, betere kennis over het immobilisatie proces, ontwikkeling van economische processen voor de verdere verwerking van produkt- en reststromen, verbetering van de enzymstabiliteit en -activiteit en van de ontwikkeling van enzymen met een tolerantie voor substraatonzuiverheden.

2.5.3 Gewas biotechnologie

Gewas biotechnologie kan de fysiologie van de plant wijzigen ter verhoging van de opbrengst of verandering in het gehalte aan olie of proteïne, of andere componenten teweegbrengen.

3. HYDROXYVETZUREN

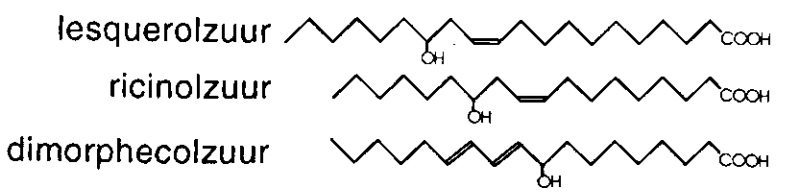
Samenvatting

De hydroxyvetzuren dimorphecolzuur en lesquerolzuur worden gepositioneerd in een hydroxyvetzuurmarkt, die wordt gedomineerd door ricinolzuur. Lesquerolzuur en ricinolzuur lijken, wat de chemie betreft, veel op elkaar. De marktmogelijkheden voor lesquerolzuur en -derivaten liggen in die toepassingen, waar de langere koolstofstaart tot betere eind-produkteigenschappen leidt. Van dimorphecolzuur en ricinolzuur zijn de chemische en fysische eigenschappen totaal verschillend. Een veel belovende (unieke) toepassing van dimorphecolzuur is de biotechnologische omzetting tot een δ-lacton.

3.1 Inleiding

Hydroxyvetzuren spelen een belangrijke rol in uiteenlopende commerciële toepassingen zoals smeermiddelen en cosmetica. Ze worden aangetroffen in slechts een beperkt aantal plantaardige oliën waaronder Castorolie en oliën uit een aantal "nieuwe" gewassen zoals Lesquerella fendleri en Dimorphoteca pluvialis. De zaadolie van de castorplant speelt als hydroxyolieleverancier de belangrijkste rol.

In dit hoofdstuk worden de unieke vetzuur karakteristieken van de hydroxyvetzuren 9-hydroxytrans, trans-10,12-octadecadieenzuur (dimorphecolzuur) en 14-hydroxycis-11-eikoseenzuur (lesquerolzuur) geïdentificeerd. Hoewel beide vetzuren ogenschijnlijke overeenkomsten bezitten, een hydroxygroep en onverzadigd zijn, hebben ze totaal verschillende chemische en fysische eigenschappen. De structurele overeenkomst tussen lesquerolzuur en ricinolzuur levert voor lesquerolzuur specifieke aanknopingspunten met betrekking tot de structuur-applicatierelatie.



Figuur 3.1 Hydroxyvetzuren

3.2 Bestaande hydroxyvetzuurmarkt

De hydroxyvetzuurmarkt wordt volledig gedomineerd door 12-hydroxy 9c-octadeceenzuur afkomstig uit de zaadolie van Ricinus communis L. (ook wel ricinusolie, oil of Palma Christi, tangantanganolie en neoloid genoemd) uit de familie der Euphorbiaceae. Jaarlijkse zaadproduktie wordt geschat op 1 miljoen kT. De gemiddelde wereldzaadpersopbrengst van de olie is 41-42%. Uit de olie wordt in zeer hoog gehalte (89,5%) ricinolzuur gewonnen (Schwitzer, 1990).

De hydroxyvetzuurmarkt is een onderdeel van de totale vetzuurmarkt. Het kan uitgaande van de molecuulstructuur worden opgesplitst naar structurele kenmerken zoals ketenlengte, verzadigde en onverzadigde hydroxyvetzuren en de positie van de dubbele banden en hydroxygroep. De chemische eigenschappen worden onder meer sterk bepaald door de positie van de hydroxygroep ten op-

zichte van de dubbele band: wel of niet allylische hydroxygroep. De verschillende kenmerken worden hieronder besproken.

De kennis over specifieke hydroxyvetzuren neemt de laatste jaren steeds toe. De lokalisering van nieuwe gewassen en de voortschrijdende biotechnologische ontwikkelingen geven aanleiding tot een diversificatie van het aanbod. Hoewel er (nog) geen commerciële produkties bekend zijn, krijgen nieuwe hydroxyvetzuren momenteel steeds meer aandacht in het innovatieve applicatieonderzoek.

3.2.1 Ketenlengte

De totale vetzuurmarkt kent een brede ketenlengtespreiding vanaf C-8 tot C-24. De hydroxyvetzuren vormen een subgroep binnen deze markt. De ketenlengtespreiding voor hydroxyvetzuren is slechts beperkt. De bestaande hydroxyvetzuurmarkt wordt opgesplitst in C-18 en C-20 vetzuren. Het enige C-20 hydroxyvetzuur dat momenteel op zeer beperkte schaal commercieel beschikbaar is, is lesquerolzuur. Het belangrijkste hydroxyvetzuur ricinolzuur heeft een koolstoflengte van 18 atomen.

3.2.2 Verzadigdheidsgraad

De C-18 hydroxyvetzuurmarkt kan worden opgesplitst naar verzadigdheidsgraad. 12-Hydroxy 9c-octadeceenzuur (ricinolzuur) en 12-hydroxystearinezuur (hydrogeneringsprodukt van ricinolzuur) zijn hierin de belangrijkste componenten. De jaarlijkse produktie van gehydrogeneerde castorolie en gehydrogeneerde ricinolzuur wordt geschat op 10% (40-45 kT) van de castorolie produktie (Schwitzer, 1990).

3.2.3 Relatie tussen de functionele groepen onderling

De toepasbaarheid van het hydroxyvetzuur hangt sterk af van de chemische en fysische eigenschappen. De sinds de tweede oorlog opgebouwde kennis over de chemische en fysische eigenschappen van Castorolie, ricinolzuur en hun derivaten is groot (Naughton et al., 1979). Lesquerolzuur behoort tot dezelfde homologenreeks (zie figuur 3.2) waartoe ook ricinolzuur is ingedeeld. Het kan vanwege de overeenkomende chemische eigenschappen, naar specifieke toepassingen toe, een snel leertraject doormaken.

Voor dimorphecolzuur bestaat geen vergelijkbare relatie. Vanwege de allylische hydroxyfunctie heeft dit vetzuur sterk afwijkende eigenschappen in vergelijking met ricinolzuurhomologen (Diamond, 1964). Door dit onderscheid biedt dimorphecolzuur nieuwe aangrijpingspunten voor het industriële innovatieve onderzoek.

$HCOH.CH_2.CH{=}CH.(CH_2)_7.COOH$	onbekend
$CH_3.CH_2.HCOH.CH_2.CH{=}CH.(CH_2)_7.COOH$	onbekend
$CH_3.(CH_2)_3.HCOH.CH_2.CH{=}CH.(CH_2)_7.COOH$	onbekend
$CH_3.(CH_2)_5.HCOH.CH_2.CH{=}CH.(CH_2)_7.COOH$	onbekend
$CH_3.(CH_2)_7.HCOH.CH_2.CH{=}CH.(CH_2)_7.COOH$	Ricinolzuur
$CH_3.(CH_2)_9.HCOH.CH_2.CH{=}CH.(CH_2)_7.COOH$	Lesquerolzuur
$CH_3.(CH_2)_{11}.HCOH.CH_2.CH{=}CH.(CH_2)_7.COOH$	onbekend

Figuur 3.2 De reeks homologen van ricinolzuur

3.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie

De competitiviteit van de intermediaire industrie is onder meer gelegen in de flexibiliteit van de procesvoering. De produktie van intermediaire en eindprodukten uitgaande van C-18 verzadigde en onverzadigde vetzuren is zeer groot. De produktie van de C-18 hydroxyvetzuren; 6-hydroxystearinezuur (Kanchenko, 1988), 9-hydroxystearinezuur (Habib et al., 1991; Koizumi en Matsuzawa, 1991; Matsumoto, 1988) en 12-hydroxystearinezuur (Ohashi et al., 1990; Virnig, 1990; Mader en Grun, 1990; Newsoroff, 1990; Schofield, 1991; Ciaudelli, 1987; Trout, 1988) is mogelijk langs oleochemische weg. Hydrogenering van dimorphecolzuur (momenteel niet mogelijk) zou een bestaand produkt, 9-hydroxystearinezuur, opleveren waarvan de synthese gekoppeld is aan die van keton stearines (Von Stoll, 1992). Dehydrering van methyl-dimorphecolaat levert een alle trans-geconjugeerd trieen (Smith et al., 1960). De filmvormende eigenschappen van houtolie en dimorphotheca-olie in vergelijkbare phenolische harsvernissen vertonen marginale verschillen (Rheineck en Sobol, 1962).

Produktie van C-20 verzadigde en onverzadigde hydroxyvetzuren langs oleochemische weg is niet bekend. Chemische processen op laboratorium schaal worden ingezet bij het verwerkingsonderzoek van lesquerolzuur. Pyrolyse onder basische omstandigheden levert afhankelijk van de gekozen temperatuur (180°C-250°C) 10-hydroxdecaanzuur en 2-octanon of (250°C) sebasinezuur en 2-octanol. In afwezigheid van een zuur of base wordt in hoofdzaak 12-trideceenzuur gevormd.

3.4 Substitueerbaarheid van de nieuwe hydroxyvetzuren

Dimorphecolzuur kan als methylester, triglyceride of in andere veresterde vorm op laboratorium schaal worden gedehydrateerd tot het desbetreffende trieen (Rheineck, 1962). Dit trieen is een calendulazuur isomeer. Toepassingsvelden van grondstof en produkt overlappen elkaar. Zowel calendulazuur als dimorphecolzuur zijn toepasbaar in verven en coatings. Vanwege specifieke karakteristieken van Calendula officinalis ten aanzien van medicinale eigenschappen, is het niet zinvol dehydratatie van dimorphecolzuur in overweging te nemen.

3.5 Bio-technologisch onderzoek

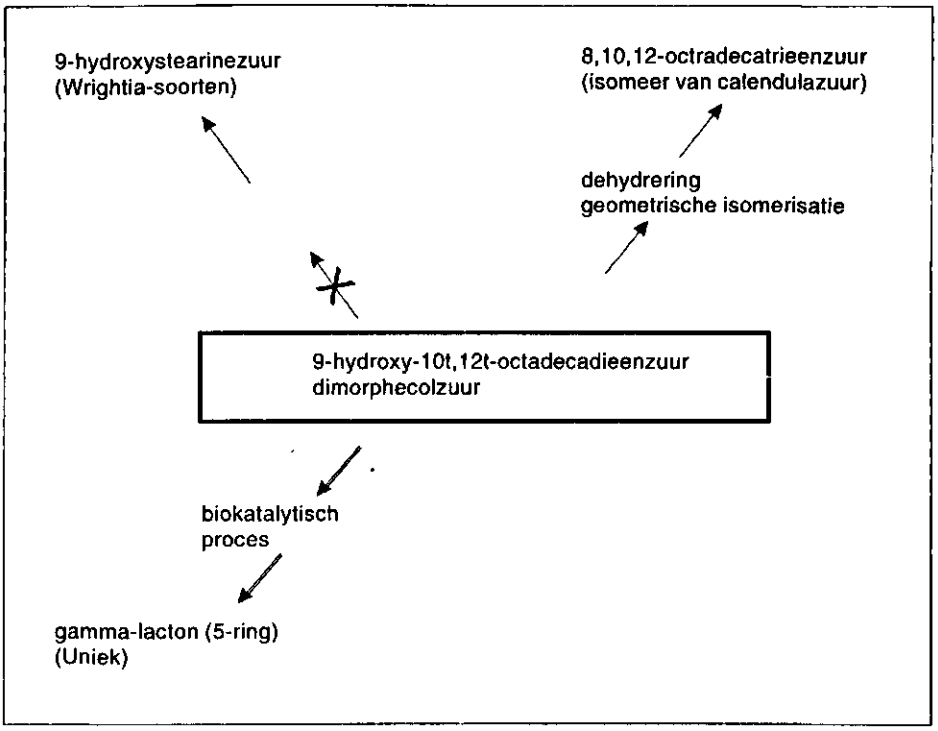
Bio-technologische processen zijn beschikbaar om enerzijds, uitgaande van bestaande oliën en vetzuren, hydroxyvetzuren te produceren. Koritala en Bagby (1992) bestudeerden de conversie van olie-, linol-, linoleenzuur tot respectievelijk 10-hydroxystearinezuur, 10-hydroxy 12c-octadeceenzuur en 10-hydroxy 12c, 15c-octadecadieenzuur door Nocardia cholesterolicum.

Anderzijds zijn biotechnologische processen beschikbaar voor de modificatie van hydroxyvetzuren. Voor de biosynthese van lactonen uit hydroxyvetzuren is een scala aan micro-organismen (onder andere Candida lipolitica) geïdentificeerd. Langs microbiële weg kunnen de hydroxyvetzuren ricinolzuur en lesquerolzuur worden omgezet in γ-decalactonen. Dimorphecolzuur kan door micro-organismen een beta-oxidatie ondergaan tot een specifiek δ-lacton (Koster, 1992).

3.6 Conclusies

3.6.1 Conclusie dimorphecolzuur

Dimorphecolzuur onderscheidt zich van ricinolzuur en lesquerolzuur zowel wat betreft de fysische als de chemische eigenschappen. De verwerking van de



Figuur 3.3 Toepassingsmogelijkheden van dimorphecolzuur

Dimorphoteca-olie met bestaande oleochemische processen is niet mogelijk. Nieuwe technologieën zijn nodig voor de verwerking onder mildere omstandigheden. Enzymatische processen die per definitie aansluiten bij deze wens zijn momenteel in onderzoek.

De toepassingsmogelijkheden van dimorphecolzuur zijn divers. Enerzijds kan de hoge reactiviteit van het allylisch systeem nuttig zijn in verven en coatings. Anderzijds bestaat de mogelijkheid tot enzymatische modificatie. Een biokatalytische omzetting van dimorphecolzuur levert een specifiek γ-lacton op (figuur 3.3). Van de genoemde mogelijkheden is vooral de laatste zeer bijzonder te noemen.

3.6.2 Conclusie lesquerolzuur

C-20 hydroxyvetzuren spelen in het veld van de hydroxyvetzuren nauwelijks een rol. Het aantal toepassingen is gering. De bestaande toepassingen zijn daarbij zeer specifiek. Het wetenschappelijk onderzoek is gericht op die gewassen die een hoog gehalte aan hydroxyvetzuren bezitten. Lesquerolzuur krijgt veel aandacht als ricinolzuursubstituut in de USA. Vanwege de vrij "jonge" interesse in dit vetzuur, is het aantal toepassingen in vergelijking met ricinolzuur nog zeer gering. De voordelen van lesquerolzuur liggen in die toepassingen waar een langere koolstofketen gewenst is.

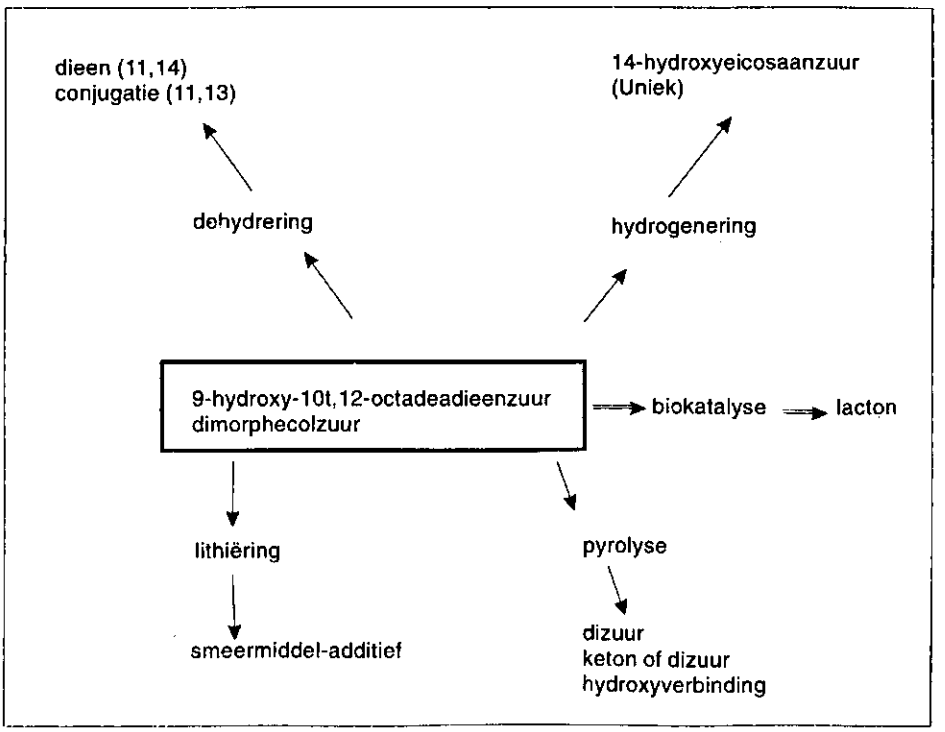
Een toepassing als smeermiddeladditief lijkt interessant in verband met een gunstige moleculaire stapeling van het lithiumzout. Hydrogenering levert een verzadigd 14-OH C20:0 vetzuur. Dit gehydrogeneerde hydroxyvetzuur staat momenteel niet in de belangstelling althans hierover is niets in de literatuur aangetroffen.

Pyrolyse van lesqerolzuur (maar ook van ricinolzuur) levert opnieuw een reeks aan nieuwe verbindingen. Het proces levert onder specifieke procesomstandigheden verschillende produkten: tussen 180°C-250°C worden een dizuur en een

ketonverbinding gevormd, terwijl bij 250°C ook het dizuur wordt gevormd naast een hydroxyverbinding.

Een ander chemisch proces onttrekt water van het molecuul. Dit dehydreringsproces levert een mengsel van vetzuren met twee dubbele bindingen. Een vetzuur met de dubbele bindingen op C-11, en C-14 en een geconjugeerd dieen met een dubbele binding op C-11en C-13 (figuur 3.4).

Biokatalytische omzetting van lesquerolzuur tot een specifiek lacton behoort tot de mogelijkheid. De chemische eigenschappen van lesquerolzuur lijken volledig op die van ricinolzuur. Dit geldt ook voor de biokatalytische omzetting ervan. Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat een langere koolstofstaart hierin problemen zal veroorzaken.



Figuur 3.4 Toepassingsmogelijkheden van lesquerolzuur

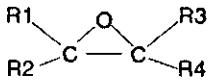
4. EPOXYVETZUREN

Samenvatting

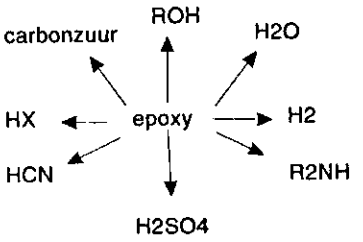
De epoxyoliën en -vetzuren, die momenteel commercieel verkrijgbaar zijn, worden langs chemisch synthetische weg bereid. De plantaardige oliën van de gewassen Vernonia galamensis en Euphorbia lagascae bevatten van nature een hoog gehalte aan epoxygroepen. Door de aanwezigheid van additionele onverzadigde groepen kunnen deze oliën langs chemische weg worden omgezet in epoxyoliën met een veel hoger epoxygehalte dan de bestaande geëpoxideerde oliën: geëpoxideerde soja- en lijnolie.

4.1 Inleiding

Epoxides zijn organische verbindingen welke een cyclische ether bevatten bestaande uit twee koolstofatomen en een zuurstofatoom (figuur 4.1). De reactiviteit van deze verbindingen wordt bepaald door de ringspanning en de ringbasiciteit (McMurry, 1984; Hassner et al., 1985). De meest voorkomende reacties van epoxides zijn de additie van een actieve waterstofverbinding zoals water, alcoholen, zuren en ammonia (Kirk-Othmer, 1980; McGraw-Hill, 1977). Ze vinden plaats via een heterolitische opening van de C-O binding geïnduceerd door een electrofiel. Op deze wijze worden 1,2 diolen, 2-hydroxyethers, halohydrins en vele andere 1,2-difunctionele verbindingen verkregen (figuur 4.2).



Figuur 4.1 Structuur van de epoxygroep



Figuur 4.2 Chemische transformaties van epoxygroepen

Epoxiden kunnen verschillende herschikkingen ("rearrangements") ondergaan. De belangrijkste voorbeelden zijn de base gekatalyseerde herschikking tot allyl-alcoholderivaten, en de isomerisatie tot carbonylverbindingen gekatalyseerd door zowel Brönsted- als Lewis-zuren (Hassner et al., 1985).

Door de relatief eenvoudige bereidingswijze en de hoge reactiviteit zijn verbindingen met een epoxidegroep commercieel van grote betekenis. Ze spelen een rol in de synthese van insekticiden en acarocides, smaakstoffen, plasticizers voor rubbers en verven, smeermiddelen, wassen, emulsifiers, detergenten en harsen. In dit hoofdstuk zullen de potenties van de olie- en vetzuurepoxides centraal staan. Deze vetzuurepoxides zijn verkregen langs synthetische en natuurlijke weg.

4.2 Bestaande epoxyvetzuurmarkt

Als grondstof voor de epoxidatie worden natuurlijke vetten en oliën toegepast waarvan het vetzuur op zijn minst één dubbele binding bezit. Soja-olie dat voor 30% oliezuur en meer dan 50% linolzuur bevat wordt het meest gebruikt. Andere oliën zijn potentiële bronnen voor epoxidatie, bijvoorbeeld katoenzaadolie, olijfolie, sesamolie, lijnolie en zonnebloemolie. Ze bevatten meer dan 80% onverzadigde vetzuren. Het grondstofgebruik wordt doorgaans bepaald door de beschikbaarheid en economische factoren.

Drie basisgroepen van geëpoxideerde produkten worden gemaakt van plantaardige oliën (Carlson, 1985): geëpoxideerde triglyceride oliën, gemengde epoxyvetzuuresters en specifieke epoxyvetzuren. In de USA werd in 1982 de markt van geëpoxideerde oliën voornamelijk ingenomen door geëpoxideerde soja-olie (40kT) dit was ongeveer 70-76% van de totale geëpoxideerde ester produktie. De rest werd ingenomen door gemengde epoxyesters en geëpoxideerde lijnolie.

De aanwezige epoxygroepen geven de oliën de mogelijkheid een reeks aan chemische transformaties te ondergaan. Van de diverse mogelijke reactietypen (zie figuur 4.2) zijn de belangrijkste die een bijdrage leveren als PVC-weekmaker (Carlson, 1985) (Ashcraft, 1989) en als PVC-warmte- en -lichtstabilator (Wypych, 1986). Vanwege goede adhesie eigenschappen van onverzadigde plantaardige oliën aan metaaloppervlakten, worden commercieel beschikbare geëpoxideerde oliën als additieven toegepast in epoxyadhesives (Ranney, 1971).

Als alternatief van de synthetische epoxyoliën wordt momenteel de plantaardige epoxyzaadoliën uit Vernonia galamensis en Euphorbia lagascae op toepassingsmogelijkheden onderzocht. Deze oliën bevatten een hoog gehalte (achtereenvolgens 79-81% (Ayorinde, 1990) en 64-65% (Derksen, 1993)) aan cis-12,13-epoxycis-9,10-octadeceenzuur (vernolzuur). In de USA vindt reeds een tiental jaren toepassingsgericht onderzoek plaats met Vernonia galamensisolie.

Uit de publikaties van onder andere K.D. Carlson et al. (1985), F.O. Ayorinde (1990), en L.W. Barrett (1993) blijken substitutiemogelijkheden en innovatieve toepassingsmogelijkheden van deze olie. Vernonia galamensisolie is een potentiële reactieve verdunner voor coatings vanwege de combinatie van de eigenschappen lage viscositeit met een hoge epoxide concentratie. Het kan worden toegepast in PVC als weekmaker en licht- en warmtestabilisator vanwege gunstige fysische eigenschappen in vergelijking met commerciële geëpoxideerde soja- en lijnolie (Carlson et al., 1985).

Vernonia galamensisolie is een rijke bron van zowel geëpoxideerde vetzuren als synthetische dizuren; opbrengsten aan subarinezuur en azelainezuur zijn hoog (respectievelijk 15% en 11%) in vergelijking met opbrengsten uit castorolie (respectievelijk 8,8% en een mengsel van beiden) (Ayorinde, 1988) de enige commerciële bron. Deze zuren kunnen vervolgens met de olie worden toegepast in "Inter penetrating Polymer Networks" (IPN's) (Barrett, 1993). Het rubberachtige gedrag van de gepolimeriseerde olie kan tevens worden benut in de verbetering van mechanische eigenschappen van brosse epoxymaterialen (Frischinger, 1991).

Hoewel de resultaten van het toegepast onderzoek vaak tot hoge verwachtingen leiden, hebben ze tot op heden niet tot commerciële toepassingen geleid.

Type epoxyolie	Commerciële toepassing	Applicatie-onderzoek
Geëpoxideerde plantaardige oliën	stabiliserende weekmaker voor PVC	
Natuurlijke epoxyolie (Vernonia galamensis)	geen	Kunststoffen (IPN) Coatings, produktie van dizuren, epoxyvetzuur als chemische bouwsteen

Figuur 4.3 Belangrijkste aandachtsgebieden van epoxyoliën

4.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie

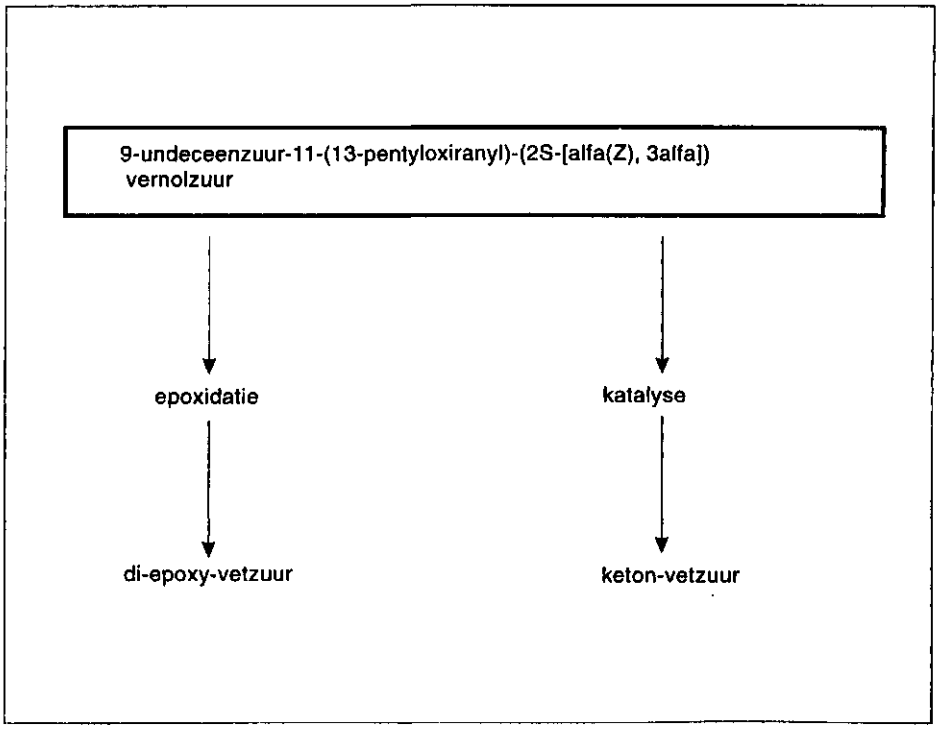
De oleochemie produceert geëpoxideerde oliën op grond van een aantal overwegingen ten aanzien van de toegepaste grondstof, zoals ruime beschikbaarheid en gunstige prijs. De belangrijkste concurrenten van Vernonia galamensisolie en Euphorbia lagascae-olie zijn de op commodity oliën gebaseerde epoxyoliën. Geëpoxideerde Vernonia-olie is in vergelijking met deze synthetische epoxyoliën een superieure grondstof voor een zuiverder epoxytriglyceride met een hoog oxiraanwaarde (Carlson et al., 1985) en C-18 di-epoxyvetzuurester. Het lijkt dat deze olie goede toepassingskansen heeft, maar aan de door de intermediaire industrie geopperde overwegingen is nog niet tegemoet gekomen.

Voor specifieke toepassingen kan een ketongroep verkozen worden boven een epoxy en een hydroxygroep. Bijvoorbeeld: isomeriserende herschikking van geëpoxideerde zonnebloemolie tot 9(10)-keto-stearinezuurtrigliceride geeft een betere transparante PVC-filmvorming dan de geharde ricinusolie (Von Stoll, 1992). Deze kwaliteit neemt af van 12- tot 6(7)-ketostearinezuur trigliceride.

4.4 Conclusie vernolzuur

Vernolzuur bezit naast een epoxygroep op de C-12 positie tevens een dubbele binding op de C-9 positie aan de koolstofketen. Hierdoor is het mogelijk een di-epoxyvetzuur te synthetiseren.

Het vetzuurmengsel dat verkregen wordt na hydrolyse bestaat uit een hoog gehalte aan vernolzuur en een lager gehalte aan onverzadigde vetzuren. Hierdoor is een na epoxydatie een hoge oxiraanwaarde te behalen. Daarbij is in vergelijking met geëpoxideerde soja- en lijnolie het di-epoxyvetzuurprodukt redelijk zuiver. Commercieel beschikbare geëpoxideerde soja- en lijnolie zijn complexe mengsels van niet geëpoxideerde-, mono-, di- en in geval van lijnolie ook tri-epoxyvetzuren.



Figuur 4.4 Toepassingsmogelijkheden van vernolzuur

5. ONVERZADIGDE VETZUREN

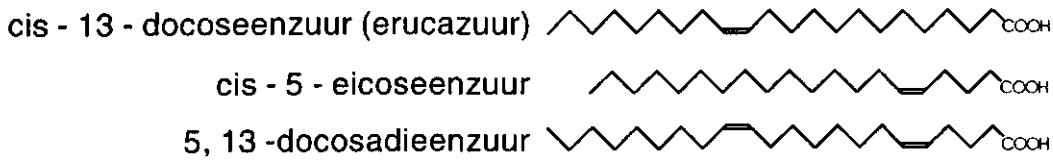
Samenvatting

De markt van de natuurlijke onverzadigde vetzuren bestaat bijna hoofdzakelijk uit C-18 onverzadigde vetzuren. De zaadoliën van de gewassen Crambe abbysinica en Limnanthes alba bevatten uitsluitend C-22 en een mengsel van C-20 en C-22 onverzadigde vetzuren. Deze nieuwe grondstoffen bieden de oleochemische industrie nieuwe aangrijpingspunten voor de produktie van langketenige vetzuren en -derivaten.

5.1 Inleiding

Onverzadigde vetzuren zijn een belangrijk bestanddeel van natuurlijke oliën en vetten. Met uitzondering van visoliën komen ze alleen voor in ketenlengten vanaf C-18 (Dieckelmann et al., 1988). Na dierlijke vetten zijn de belangrijkste bronnen van mono- en meervoudig onverzadigde vetzuren de oliën uit de sojaboon, zonnebloempit, raapzaad, katoenzaad, grondnoot, lijnzaad, sesamzaad en maiskiemen. Van de totale consumptie natuurlijke oliën en vetten (80 miljoen ton) wordt ongeveer 20% gebruikt voor non-food doeleinden. Het totaal aan non-food toepassingen van de bestaande onverzadigde oliën en vetzuren vormt het gegeven bij de toewijzing van de potenties van de nieuwe onverzadigde plantaardige
oliën.

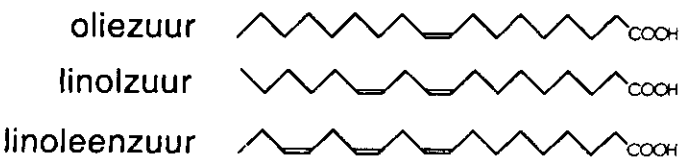
In dit hoofdstuk worden relaties gelegd tussen enerzijds nieuwe onverzadigde vetzuren uit de zaadoliën van Limnanthes alba en Crambe abyssinica (figuur 5.1) en anderzijds de markt van bestaande onverzadigde vetzuren. De unieke vetzuurkarakteristieken van cis-5-eicoseenzuur en 5,13-docosadieenzuur uit Limnanthes alba en cis-13-docoseenzuur (erucazuur) uit Crambe abyssinica worden geïdentificeerd. Het belangrijke verschil met de bestaande onverzadigde vetzuren is de grotere ketenlengte en de positie van de dubbele bindingen. Deze nieuwe bouwstenen kunnen zowel vanwege hun fysische als chemische eigenschappen een bijdrage leveren aan het indrukwekkende oleochemische bouwwerk.



Figuur 5.1 Onverzadigde vetzuren uit Limnanthes alba olie

5.2 Bestaande markt van onverzadigde vetzuren

Twee derde van alle vetzuren die in natuurlijke oliën en vetten voorkomen, dus inclusief die voor voedingsdoeleinden, zijn C-18 vetzuren. De onverzadigde vetzuren vormen hierin de belangrijkste subgroep. Van deze subgroep maken de volgende vetzuren deel uit: oliezuur (50%), linolzuur (40%) en linoleenzuur (3%) (Stein, 1982) (figuur 5.2). De toepassingen voor voedingsdoeleinden en de industriële toepassingen van de vetzuren en oorspronkelijke oliën zijn zeer divers. De



Figuur 5.2 Commerciële onverzadigde vetzuren

belangrijkste trend ten aanzien van de non-food applicaties is nog altijd continuerende industriële en wetenschappelijke oleochemische interesse voor deze in ruime mate beschikbare vetzuren. Met als gevolg een ongekende stroom aan nieuwe vetzuurderivaten waarvan er slechts enkele toepassingen hebben.

Hoog-erucazuur raapzaad (HEAR) is momenteel de belangrijkste plantaardige bron van erucazuur en het hydrogeneringsprodukt beheenzuur. HEAR-produktiecentra liggen in de EG, Chili, Argentinië, Pakistan, India, China en Canada. Toepassingsmogelijkheden van erucazuur en beheenzuur zijn veelzijdig. Momenteel is de applicatiereeks al indrukwekkend (Sonntag, 1991). Honderden toepassingen van erucazuur, beheenzuur en derivaten zijn reeds gepubliceerd (bijlage 2).

De applicaties van de vetzuren uit Limnanthes alba zaadolie zijn vooralsnog beperkt. Het mengsel bevat een hoog gehalte aan onverzadigde vetzuren met ketenlengte van C-20 en C-22 (95%). Momenteel zijn de belangrijkste chemische en fysische eigenschappen van deze olie beschikbaar (Purdy en Craig, 1987). Amidering is een tussenstap bij de zuivering van 5,13-docosadieenzuur en 5-eicoseenzuur (Burg en Kleiman, 1991). Factice eigenschappen zijn vergelijkbaar met de uitstekende eigenschappen van gevulcaniseerde hoog-eruca raapzaadolie (Erhan en Kleiman, 1990). Het dimeerprodukt bevat meer acyclische dimeren en heeft vergelijkbare eigenschappen met een commercieel produkt op basis van mono-onverzadigde tallowvetzuren (Douglas en Kleiman, 1991). De smeereigenschappen blijken goed bij vergelijking met bestaande stoffen. De belangrijkste algemene eigenschappen van de olie zijn een hoge oxidatieve stabiliteit, lage toxiciteit en lage huidirritatie.

5.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie

De ketenlengteverdeling is smal bij onverzadigde vetzuren in bestaande oleochemische toepassingen. Substitueerbaarheid aan de grondstofkant was en is noodzakelijk om een constante stroom aan eindprodukten te garanderen. Om dit te bewerkstelligen beschikt de oleochemische industrie over passende chemische processen die uitgaande van verschillende grondstoffen dezelfde produkten kan maken. Dit maakt deze industrie, die uit een beperkte set aan bouwstenen een bijzonder grote variatie aan produkten produceert door de afstemming van grondstofbeschikbaarheid en flexibele procesvoering op de markteisen, weinig toegankelijk voor nieuwe grondstoffen. De intermediaire industrie is in staat oplossingen aan te dragen voor de verwerking van nieuwe oliën. Maar de koppeling van de nieuwe vetzuren met de eindmarkten is afwezig.

De nieuwe oliën van Limnanthes alba en Crambe abbysinica zijn potentiële industriële grondstofbronnen van eicosaanzuur (C20:0) en docosaanzuur (beheenzuur) (C22:0). De verzadigde vetzuren met een ketenlengte vanaf C-20 zijn momenteel alleen uit de visoliën en hoog-erucazuur raapzaad te vervaardigen na een aantal standaardeenheidoperaties: hydrogenering, hydrolyse en fractionering. Aangezien visoliën een steeds belangrijker rol spelen als bron voor de zeer aan-

trekkelijke meervoudige onverzadigde vetzuren (PUFA's) zoals eicosapentaeenzuur (EPA)(C20:5) en docosahexaeenzuur (DHA)(C22:6) limiteert dat het gebruik van visoliën voor de produktie van verzadigde C-20 en C-22 vetzuren. Het voordeel van het gebruik van Crambe-olie boven HEAR is het hogere gehalte aan erucazuur. Als nadeel geldt voor beiden, dat naast het erucazuur grote hoeveelheden minder waardevolle C-18 vetzuren worden aangetroffen. Genetisch en agronomisch onderzoek is er dan ook op gericht het C-22 gehalte van Crucifereae te verhogen.

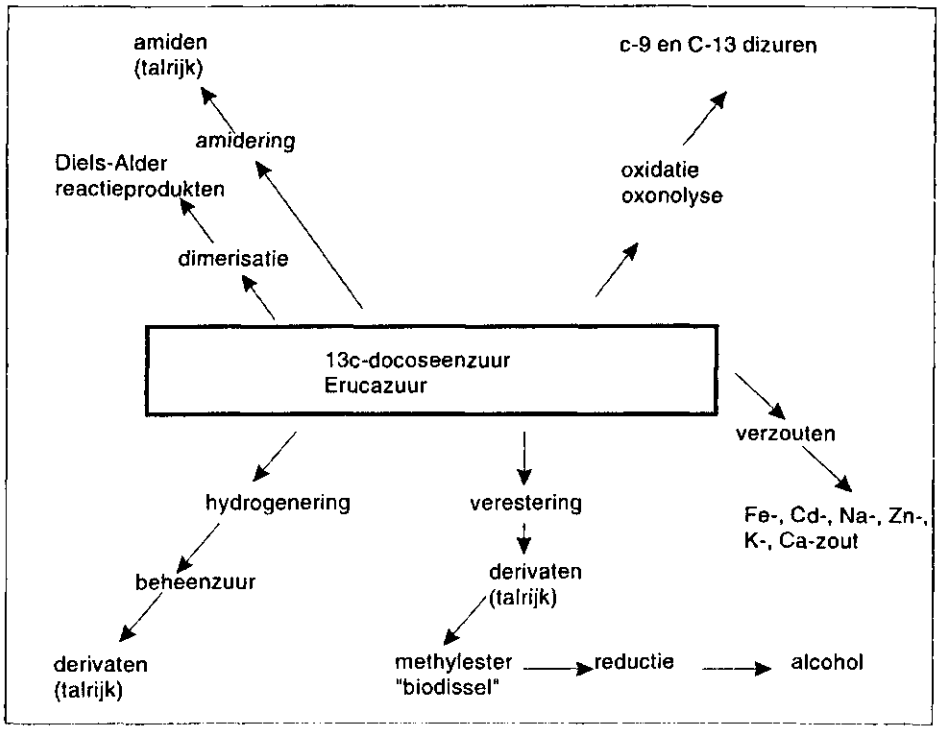
5.4 Conclusies

5.4.1 Conclusie erucazuur

Erucazuur is het enige commercieel beschikbare mono-onverzadigde C-22 vetzuur. Van de beschikbare "erucazuur-rijke" gewassen bevat Crambe abyssinca het hoogste zaadoliegehalte. De zaadolie bevat bovendien het hoogste erucazuurgehalte.

De fysische en chemische eigenschappen van erucazuur zijn bekend. Op basis van de uitgebreide beschikbaarheid aan literatuurgegevens en patenten kan worden geconcludeerd dat de vetzuureigenschappen goed aansluiten bij de industriële behoefte. Dit geldt evenzo voor het hydrogeneringsprodukt van erucazuur: beheenzuur.

De toepassingsmogelijkheden van erucazuur en erucazuurderivaten zijn veelzijdig (figuur 5.3 en bijlage 1). Een vergelijkbare brede verscheidenheid aan toepassingen wordt ook aangetroffen voor beheenzuur en beheenzuurderivaten.



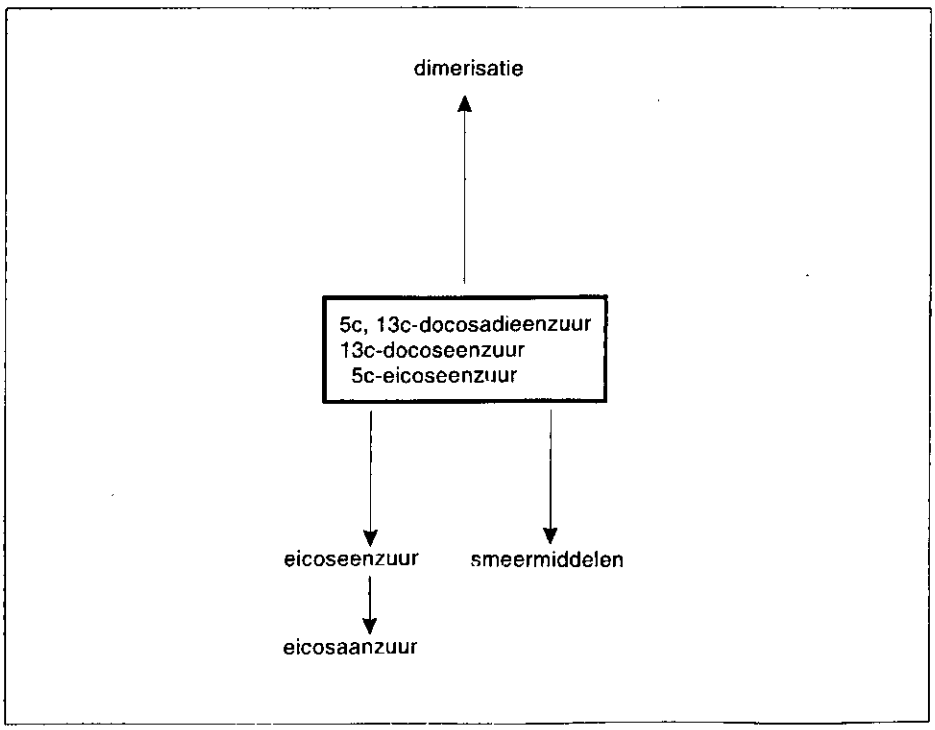
Figuur 5.3 Toepassingsmogelijkheden van erucazuur

5.4.2 Conclusie Limnanthes alba olie/vetzuurmengsel

Het vetzuurmengsel uit de zaadolie van Limnanthes alba bestaat uit een hoog gehalte (95%) aan langketenige onverzadigde vetzuren. Een aantal toepassingen zijn in samenwerking met Amerikaanse bedrijven ontwikkeld en de resultaten zijn veelbelovend. De Limnanthes alba olie/vetzuureigenschappen zijn geschikt voor toepassingen in cosmetische produkten en smeermiddelen.

Het vetzuurmengsel bevat een hoog gehalte (63%; Purdy en Craig, 1987) aan 5c-eicoseenzuur (C20:1) een 9c-eicoseenzuur isomeer. Het is binnen de oleochemie een C20-vetzuur aanvulling op de reeds bekende grondstofsets: oliezuur (C18:1) en stearinezuur (C18:0), erucazuur (C22:1) en beheenzuur (C22:0) (figuur 5.4).

De Limnanthes alba zaadolie is uniek vanwege het mengsel van langketenige C20- en C22-vetzuren. Het unieke karakter van de vetzuren naar specifieke toepassingen toe in vergelijking met de bestaande commodities is nog onvoldoende aangetoond. De olie wordt op de markt aangeboden door "Aarhus oliefabrik".



Figuur 5.4 Toepassingsmogelijkheden van vetzuren uit zaadolie van Limnanthes alba

6. GECONJUGEERDE ONVERZADIGDE VETZUREN

Samenvatting

Historisch gezien worden de geconjugeerde oliën c.q. vetzuren geklassificeerd naar hun drogende eigenschap. De toepassing in verven en coatings is een duidelijke optie maar met betrekking tot calendulazuur en parinariumzuur niet de enige. Zowel direct als indirect spelen (n-6) en (n-3) onverzadigde vetzuren een rol in een aantal fysiologische processen in de mens. De toepassingsmogelijkheden van beide vetzuren zijn hierdoor breder dan van andere geconjugeerde onverzadigde vetzuren.

6.1 Inleiding

Geconjugeerde onverzadigde vetzuren verschillen in een aantal punten van de bestaande onverzadigde vetzuurcommodities. Enerzijds met betrekking tot de molecuulstructurele kenmerken: vanwege de geschakelde dubbele bindingen bezitten de geconjugeerde vetzuren typische chemische en fysische eigenschappen. Anderzijds ligt een verschil aan de bron van herkomst. De commodities kennen uiteenlopende microbiële, plantaardige en dierlijke produktiebronnen. De produktie van geconjugeerde vetzuren vindt voornamelijk plaats in één botanische familie.

Het belangrijkste molecuulstructurele kenmerk van de geconjugeerde vetzuren is de koppeling van minimaal twee dubbele bindingen in de koolstofketen. Hiermee verschillen deze vetzuren met de commerciële meervoudig-onverzadigde vetzuren, waarbij de dubbele bindingen zijn gescheiden door een of meerdere methyleen(-CH_2-)groepen. Dit onderscheid vormt de basis waarop de specifieke chemische en fysische eigenschappen van de verschillende verbindingen verklaard kunnen worden namelijk ketenflexibiliteit en reactiviteit. Een geconjugeerd systeem is star door het onvermogen rotaties uit te voeren. Dubbele bindingen gescheiden door methyleengroepen kunnen wel rotatie ten opzichte van elkaar uitvoeren. De reactiviteit van het geconjugeerd systeem neemt toe met de uitgebreidheid ervan (Leonard, 1975).

Een andere molecuulstructurele kenmerk is de typische vetzuurketenlengte. In tegenstelling tot de meervoudig onverzadigde vetzuren, die vanaf een ketenlengte van C-18 worden aangetroffen, kan bij geconjugeerde vetzuren niet meer gesproken worden over een koolstofketenlengtespreiding. Geconjugeerdheid is gekoppeld aan één koolstofketenlengte van 18 atomen. De specificiteit van deze vetzuren wordt nog eens versterkt door het feit dat de biosynthetische produktie voor een belangrijk deel gekoppeld is aan slechts één familie, de Compositeae. Hiertoe behoren onder andere Calendula officinalis en Impatients balsamina (Röbbelen, 1989; Mulder, 1992). Deze gewassen zijn de producenten van achtereenvolgens trans-8,10 cis-12 octadecatrieenzuur (calendulazuur) en cis-9,15 trans-11,13 octadecatetraeenzuur (alfa-parinariumzuur). Het laatste vetzuur is vernoemd naar een andere natuurlijke bron, Parinarium laurinum, een boom uit de familie der Rosaceae (Boekenoogen, 1948).

In dit hoofdstuk worden de unieke vetzuurkarakteristieken van calendulazuur en alfa-parinariumzuur geïdentificeerd.

6.2 Bestaande markt van onverzadigde geconjugeerde vetzuren

Commercieel beschikbare triglyceride oliën rijk aan geconjugeerde vetzuren worden toegepast als drogende oliën in verven. De drogende oliën kunnen worden ingedeeld (tabel 6.1) naar de aanwezigheid van linoleenzuur en vetzuren (figuur 6.1). De keuze van drogende olie is voor verschillende toepassingen van groot belang. Zo geeft linoleenzuur een snellere droging dan linolzuur maar veroorzaakt ook verkleuring. De eigenschap is ongewenst in witte en licht gekleurde topcoats waar verkleuring bij blootstelling moet worden geminimaliseerd. Linoleenzuur-houdende drogende oliën zijn perilla-olie, hevea-olie en soja-olie. Linoleenzuur-vrije drogende oliën zijn papaverolie, saffloerolie en zonnebloemolie. Andere drogende oliën die vetzuren met geconjugeerde systemen bevatten zijn houtolie, oiticica-olie en synthetische olie (Synourin). Tall olie is in de praktijk van groot belang (tabel 6.2) maar wordt als drogende olie hier niet genoemd omdat het geen triglyceride olie is. Het wordt vanwege het lage gehalte aan linoleenzuur naast soja-olie en saffloerolie toegepast in alkyden (Nicks, 1990).

Tabel 6.1 Drogende oliën

	Onverzadigde vetzuren (%)				
	olie-zuur	linol-zuur	linoleen-zuur	eleaostearine-zuur	couepine-zuur
Perilla-olie	8	40	45		
Hevea-olie	30	33	20		
Soja-olie	30	50	7		
Papaverolie	29	63			
Saffloerolie	20	70			
Zonnebloemolie	35	55			
Houtolie			15-18	80	
Oiticica-olie		10-15			75-80
Synthetische olie	8-11	76-90 *)			

Houtolie bevat 15 tot 18% linol- en linoleenzuur, oiticica-olie bevat 10 tot 15% olie- en linolzuur.
*) Synthetische olie bevat 9,12-linolzuur (59-64%) en 9,11-linolzuur (17-26%)
(Bron: Gemodificeerde weergave uit Boekenoogen, 1948).

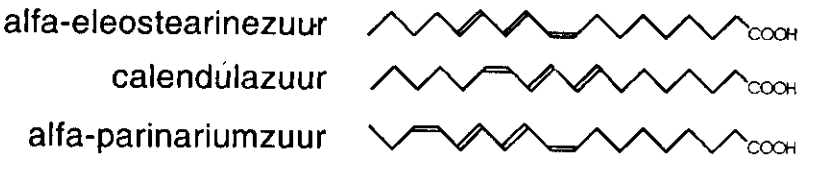
Tabel 6.2 Gebruik plantaardige oliën in de Westeuropese coatings industrie, 1986

Grondstof		Consumptie kT
Oliën:	lijn	45
	saffloer	28
	soja	8
	castor	6
	vis	3
Vetzuren:	tallolie	45
	synthetische olie	7
	kokos	3
	lijn	3
	soja	4
	talg	3

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

Een belangrijke commerciële bron van geconjugeerde vetzuren is houtolie ook wel Chinese houtolie (Eng.: Tung oil) genoemd (Boekenoogen, 1948). De naam is verwarrend omdat de olie niet uit hout wordt gewonnen maar afkomstig is uit de zaden van Aleuritessoorten behorende tot de familie der Euphorbiaceen. De belangrijkste component van deze olie is alfa-elaeostearinezuur. De olie droogt in een kortere tijd dan lijnolie tot een sterk gerimpelde film.

De gedehydrateerde ricinusolie ook wel Synourin, Ricineenolie, Dienol of Isoline genoemd is ontstaan uit het idee, dat een geconjugeerd dieen betere eigenschappen zou hebben dan linolzuur of alfa-eleaostearinezuur. Aangezien een geconjugeerd dieen niet in de natuur voorkomt was men aangewezen deze verbinding langs synthetische weg te bereiden. Ontwatering van ricinusolie leidt tot een mengsel van vetzuren waarin zowel 9,12-linolzuur als 9,11-linolzuur voorkomen. De drogende eigenschappen van deze olie liggen tussen lijnolie en houtolie.



Figuur 6.1 Geconjugeerde onverzadigde vetzuren

Calendula officinalis olie bevat ongeveer 61% calendulazuur en heeft vanwege het geconjugeerde trieen goede toepassingsmogelijkheden als droogmiddel in verven en coatings (Meier zu Beerentrup en Röbbelen, 1987). Calendulazuur is een (n-6) vetzuur. Daarmee is het een precursor van de eisosanoïden: thromboxanen en prostaglandines. Een van de effecten van deze stoffen is de beïnvloeding van de doorbloeding van ingesmeerd huidweefsel (Röbbelen, 1989). Toch speelt calendulazuur evenals andere (n-6) en (n-3) meervoudig onverzadigde vetzuren geen rol van betekenis in de cosmetica. De houdbaarheidseis van een toepassing van tenminste drie jaren wordt naar verwachting niet gehaald. De instabiliteit van deze produkten is te hoog. Toepassingsmogelijkheden van deze zogenaamde PUFA's in de voedingssector zijn wel bekend.

Calendula officinalis kruidextracten kennen een lange geschiedenis in medisch gebruik (Scheffer, 1979; Bomme et al., 1990; Atiq-ur-Rahman et al., 1990). Ze werden toegepast in de oosterse geneeswijze en in de homeopathie. Het gebruik bracht verbeteringen bij epileptische aanvallen, koorts, nieraandoeningen, spierpijn, in kalmerende middelen, in kanker chemotherapie, als astringent en als ontstekingsremmend middel. Calendula officinalis extract wordt toegepast in de homeopathie voor het herstellen van de "Urtinktur" en bij de behandeling van wonden met een slechte genezingstendens.

De Calendula plant wordt door een aantal producenten aangekocht vanuit onder andere Hongarije en verwerkt tot olieachtig extract (niet te verwarren met triglyceride oliën). Dit extract bevat een hoog gehalte aan Calendula (20%) wat hoger is dan de tincturen die over het algemeen een laag Calendulagehalte (5-6%) hebben. De olie en tincturen worden toegepast in cosmetica en homeopathische en fytofarmaceutische geneesmiddelen. De eindprodukten zijn talrijk (zie bijlage 2). Een aantal Nederlandse producenten van Calendula cosmetica zijn VSM, Cosmara, Weleba en Kernpharm.

De eigenschappen van alfa-parinariumzuur zijn gekoppeld aan de vier geconjugeerde dubbele bindingen. De hoge reactiviteit van dit geconjugeerd systeem kan kwalitatief worden afgeleid uit de relatieve thermische polymerisatiesnelheden van de verbindingen in tabel 6.3 (Leonard, 1975). In de vetzuurreeks van de drogende oliën; oliezuur, linolzuur, linoleenzuur, eleostearinezuur en calendulazuur, parinariumzuur, heeft parinariumzuur de laagste molecuulmassa.

Tabel 6.3 Relatieve thermische polymerisatie snelheden van dieen en trieen C-18 methylesters

Verbinding	Conjugatie	Configuratie	Relatieve Snelheid
9,12-linolaat	nee	cis, trans	0,74
9,12-linolaat	nee	cis, cis	1,0
9,12-linolaat	nee	trans, trans	1,2
9,12,15-linolenaat	nee	cis, cis, cis	2,4
9,11- en 10,12-linolaat	ja	cis, trans	5,8
10,12-linolaat	ja	trans, trans	26,0
9,11,13-alfa-eleostearaat	ja	cis, trans, trans	170,0
9,11,13-beta-eleostearaat	ja	trans, trans, trans	340,0

Bron: Leonard, (1975).

Parinariumzuur is een (n-3) vetzuur. (n-3) Onverzadigde vetzuren beschikken over fysiologische eigenschappen (Horrobin, meerdere patenten). Er zijn geen literatuurgegevens bekend over toepassingen van parinariumzuur als (n-3) vetzuur.

6.3 Flexibiliteit van de oleochemische industrie

In de toepassingen waar droogeigenschappen van essentieel belang zijn, ontmoet calendulazuur de competitie van de reeds beschikbare drogende oliën. Bij marktprijsvergelijking is Calendula officinalis olie interessant indien de prijs in de buurt van houtolie ligt.

6.4 Substitueerbaarheid van onverzadigde geconjugeerde vetzuren

Zie paragraaf 3.4.1. Verder kan hieraan nog worden toegevoegd, dat naar de toepassing in de verven en coatings parinariumzuur, calendulazuur, alfa-eleostearinezuur substitueerbaar zijn.

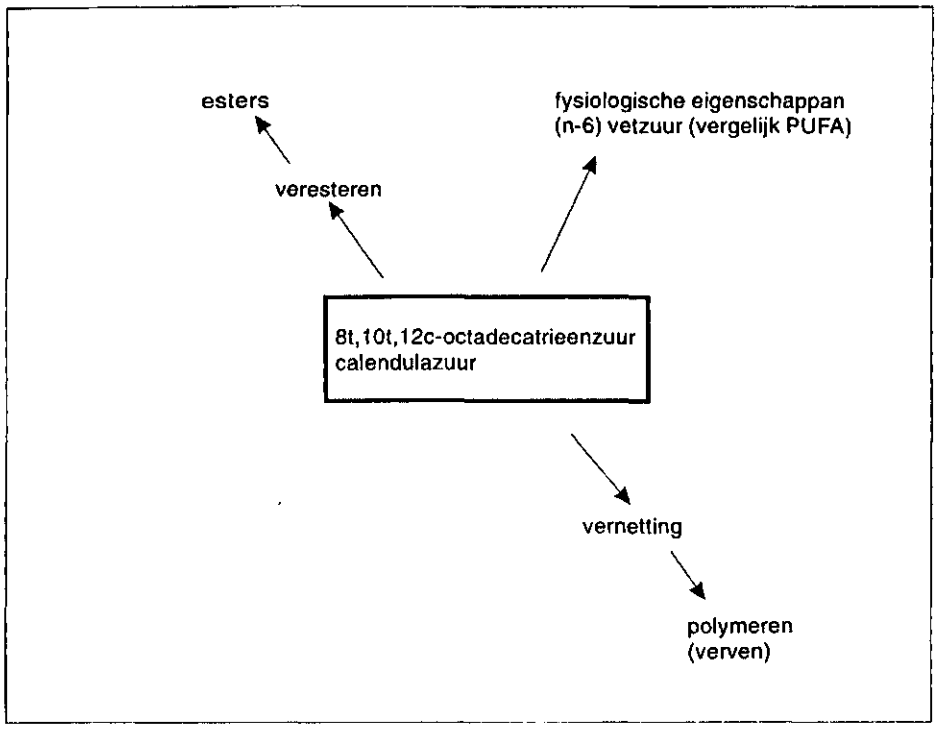
6.5 Conclusies

6.5.1 Conclusie calendulazuur

De toepassingsmogelijkheden van calendulazuur zijn tweeledig: enerzijds sluit het als isomeer van eleostearinezuur aan in de rij van componenten met drogende eigenschappen. Bij vergelijkbare chemische eigenschappen van calendula en eleostearinezuur, is calendula-olie naar houtolie- en eleostearinezuurtoepassingen toe substitueerbaar. Een reële marktprijs voor calendula-olie ligt in de buurt van de houtolieprijs.

Anderzijds beschikt het als (n-6) vetzuur over fysiologische eigenschappen. Door deze eigenschap sluit het aan in de rij van de meervoudig onverzadigde vetzuren, PUFA's genaamd. Voor specifieke toepassingen in de cosmetica zou calendulavetzuur zeker geschikt zijn, maar door de geringe stabiliteit wordt het niet toegepast.

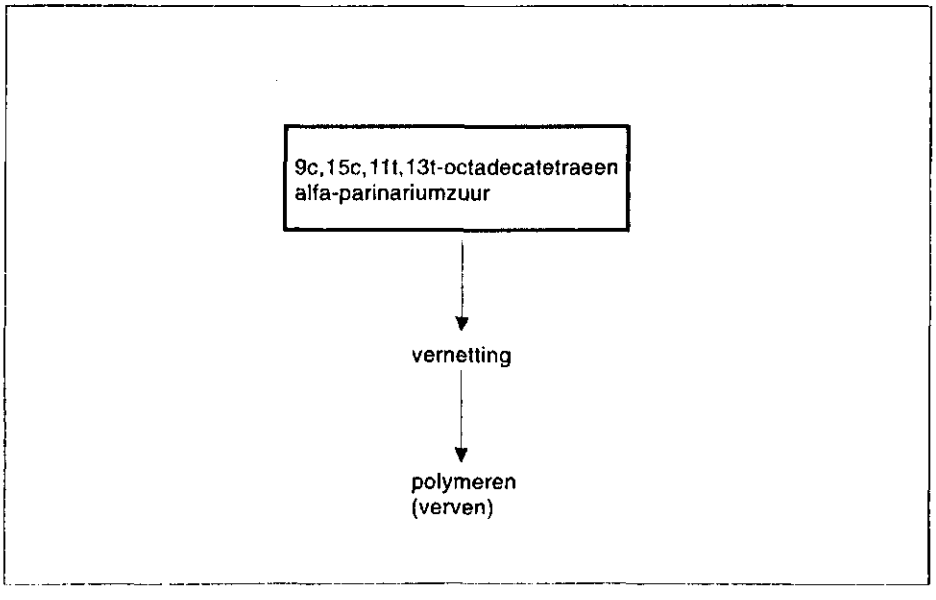
Naast de zaadolie kent het gewas-als-geheel aantrekkelijke geneeskrachtige eigenschappen, die onder meer worden toegepast in de alternatieve geneeskunst.



Figuur 6.2 Toepassingsmogelijkheden van calendulazuur

6.5.2 Conclusie alfa-parinariumzuur

Alfa-Parinariumzuur heeft in de reeks van de C-18 geconjugeerde poly-enen, als tetra-een vetzuur een hoge relatieve thermische polymerisatiesnelheid. Deze reactiviteit blijkt gewenst in een specifieke toepassing als drogende olie. De combinatie van de parinariumzuureigenschappen (zowel alfa- als beta-) hoge reactiviteit en laag molecuulgewicht is uniek (Zonje, 1992).



Figuur 6.3 Toepassingsmogelijkheid van alfa-parinariumzuur

7. PRIORITEITENBEPALING

7.1 Inleiding

Prioriteitenbepaling maakt het mogelijk te komen tot een gewasselectie binnen het Programma. De prioriteitenbepaling komt tot stand door de integratie van beschikbare marktgegevens en de kwalitatieve beoordeling op grond van technische succesvoorwaarden. Deze bepaling staat los van resultaten uit het teeltkundig- en verwerkingsonderzoek. Een uiteindelijke selectie wordt gemaakt nadat de resultaten uit het teelt- en verwerkingsonderzoek bekend zijn.

7.2 Positionering

De positionering van de nieuwe vetzuren uit de zaadoliën van de gewassen uit het Nationale Oliën Programma heeft per vetzuur een gedetailleerde beschrijving opgeleverd van de technische mogelijkheden. Een uitgebreide weergave hiervan staat in de hoofdstukken 3 t/m 6. De belangrijkste conclusies zullen worden gebruikt bij de prioritering van de gewassen. Een overzicht van de gebruikte gegevens staat in figuur 7.1. Dit zijn de resultaten die betrekking hebben op de relatie tussen het nieuwe vetzuur, het meest perspectiefvolle toepassingsveld en de substitutie van beschikbare vetzuren. In de getoonde toepassingsvelden is aangegeven welke rol het nieuwe vetzuur kan vervullen in de grondstoffenmarkt: als uitbreiding van het bestaande grondstoffenpakket (uniek) of als substituut. Hierbij zal nog even kort worden stilgestaan. De gehanteerde begrippen "uniek" en "te substitueren" zullen aan de hand van een illustratie worden toegelicht.

Over het algemeen gesteld zijn de vetzuren in het Programma alle nieuw met uitzondering van erucazuur. De nieuwe vetzuren voegen iets toe aan de bestaande set van commerciële vetzuren. Uit de figuur blijkt dat elk vetzuur dit op geheel unieke wijze doet. Het begrip "uniek" betekent hier: het vetzuur en de produkten die worden gevormd na verwerking, zijn nieuwe verbindingen die niet te substitueren zijn door commercieel beschikbare vetzuren. Ter illustratie: dimorphecolzuur wordt via een bio-technologische stap omgezet in een lacton. Het kan worden toegepast in de geur- en smaakstoffenindustrie. Dimorphecolzuur en dit lacton kunnen niet via de commerciële grondstoffen verkregen worden. Dimorphecolzuur is dus een uniek vetzuur, het lacton een uniek produkt. Dit geldt evenzo voor het vetzuur lesquerolzuur.

Indien er sprake is van substitutie van commerciële vetzuren door nieuwe vetzuren dan staat in de figuur achter de mogelijke toepassing het te substitueren vetzuur. Deze relatie is van groot belang omdat het direct van invloed is op een mogelijk marktprijs van de nieuwe olie. Bij substitutie van vetzuren/oliën is de marktprijs volledig gekoppeld (Koster en Sengers, 1992). Ter illustratie: substitueert de zaadolie uit dimorphoteca pluvialis houtolie volledig, dan is de prijs ervan gekoppeld aan, in dit geval, houtolie (gemiddeld *f* 5.000 per ton). Voor Dimorphoteca-olie bestaat er dus een richtprijs naar die specifieke toepassing toe. De prijs van dimorphecolzuur blijft in dit geval speculatief omdat onder andere de kosten van de enzymatische hydrolyse niet bekend zijn. Het zal beslist ver boven dat gemiddelde liggen. De marktprijs van ricinolzuur (*f* 3.000 per ton) is hier indicatief. In verven en coatings wordt ricineenzuur gebruikt. De prijs van dit ricinolzuurdehydratieprodukt bedroeg *f* 4.400 per ton in 1993. Het dehydratieprodukt van lesquerolzuur ontmoet bij substitutie de marktprijs van ricineenzuur.

Vetzuur	Toepassing	Substituut	Marktgegevens	
			omvang [a]	prijs
Dimorphecolzuur	geur- en smaakstoffen verven en coatings	UNIEK eleostearinezuur (houtolie) calendulazuur	kl	5000 b)
Lesquerolzuur	geur- en smaakstoffen verven en coatings smeermiddelen pyrolyse produkten	UNIEK ricinolzuur ricinolzuur UNIEK	kl	3000 c)
14-OH-eicosaanzuur	onbekend	UNIEK		
Vernolzuur	kunststoffen (PVC) coatings	geëpoxideerde soja-olie	gr	3000 d)
Geëpoxideerde epoxy zaadolie c.q. vetzuur	idem	UNIEK		
Erucazuur/ beheenzuur	surfactant detergent kunststofadditief fotografisch materiaal opnamemateriaal voedingsadditief cosmetica pharmaceutica verzorgingsprodukt inktadditief textieladditief smeermiddeladditief brandstofadditief	UNIEKE erucazuur- en beheenzuur-derivaten	mi	4000 e)
Limnanthes alba-vetzuren	cosmetische produkten smeermiddelen	bestaande vetzuren	--	--
5c-eicoseenzuur	onbekend	9c-eicoseenzuur	--	--
Eicosaanzuur	onbekend			
Calendulazuur	verven en coatings	eleostearinezuur (houtolie)	kl	5000 b)
Calendula officinalis extract	homeopathie cosmetica fyto-farmacy	UNIEK UNIEK onbekend		
Parinariumzuur	verven en coatings	UNIEK	--	--

Figuur 7.1 Positionering van de vetzuren in de bestaande markt

a) De bestaande marktomvang in West-Europa is opgedeeld in blokken: t/m 10kT: klein (kl), van 10kT tot 100kT: middel groot (mi), vanaf 100kT: groot (gr); b) De marktprijs van houtolie (Bron: AKZO Coatings); c) De marktprijs van ricinolzuur. (Bron: AKZO Coatings); d) De marktprijs van geëpoxideerde soja-olie (Bron: AKZO Chemicals); e) De marktprijs van erucazuur en beheenzuur (Bron: Unichema International).

7.3 Succesvoorwaarden

De prioritering vindt plaats op basis van een aantal specifieke voorwaarden en beschikbare marktgegevens. De succesvoorwaarden zijn geformuleerd om de prioriteitenbepaling inzichtelijk te maken. De voorwaarden zijn in principe vrij te kiezen. De enige eis die bij de totstandkoming ervan hier werd gesteld is, dat de reeks een objectieve differentiëring mogelijk maakt. In het kader van deze publikatie is bij de formulering ervan sterk rekening gehouden met de potenties in de bestaande keten. Kernbegrippen zijn: beschikbaarheid verwerkingsketen, uniekheid van het vetzuur, toepassingsmogelijkheid en additionele bijprodukten in het gewas.

Het is moeilijk om een gewasselectie te baseren op de beschikbare marktgegevens. Het probleem waarmee het marktonderzoek te maken heeft, is dat de toewijzing van de vetzuren naar specifieke markten alleen op molecuulstructuur heeft plaatsgevonden. De globale koppeling tussen vetzuurstructuur en de vetzuurmarkt is een belangrijke stap naar de identificatie van de perspectieven. Maar het gebrek aan karakteriserings- en applicatie-onderzoek maakt marktsegmentatie nagenoeg onmogelijk.

De succesvoorwaarden worden op elk vetzuur "losgelaten". De weging vindt plaats vanuit het oogpunt van verdere continuïteit binnen het Programma. Bij elke voorwaarde zal worden afgevraagd of voortzetting van onderzoek zinvol is. Het belang van de eerste twee voorwaarden is groot vanwege de instroomkansen naar een succesvolle keten. Het belang van de andere vier is minder groot.

De geformuleerde succesvoorwaarden zijn hieronder weergegeven.

1. *Er bestaat een eenduidige relatie tussen vetzuur, technologie en eindtoepassing.*
   Het vetzuur kan worden verwerkt omdat een verwerkingsproces voorhanden is en een toepassing gedefinieerd. Een onderscheid wordt gemaakt tussen een operationele verwerkingsmogelijkheid en een verwerkingsmogelijkheid op grond van onderzoeksresultaten. Hoog scoort het vetzuur dat langs conventionele processen kan worden verwerkt.

2. *Het vetzuur levert tijdens de verwerking nieuwe uitgangsposities op.*
   Een sterke kant van een vetzuur is, dat het langs bestaande oleochemische weg nieuwe moleculen kan opleveren. Een verscheidenheid aan modificatiemogelijkheden zullen de praktische waarde van een nieuw vetzuur doen toenemen.

3. *Het vetzuur heeft een toegevoegde waarde ten aanzien van bestaande vetzuren.*
   De bestaande commerciële vetzuren beschikken met uitzondering van ricinolzuur niet over specifieke functionaliteiten. Plantaardige C18-vetzuren met een hoge functionaliseringsgraad hebben een potentiële meerwaarde. Met andere woorden vetzuren met een epoxy, hydroxy of andere functionele groep krijgen hier een hoge prioriteit. De aanwezigheid van een of meerdere dubbele bindingen heeft een lagere prioriteit. De positie van deze groepen aan de koolstofketen is ondergeschikt.

4. *Het vetzuur substitueert een bestaande stof aan de toepassingskant.*
   Het nieuwe vetzuur kan in de vetzuurmarkt twee rollen vervullen: het is uniek of substitueert een commercieel vetzuur. In het kader van continuïteit van het onderzoek scoort het unieke karakter van een vetzuur hoog. Vetzuren die naar verwachting een bestaande verbinding substitueren scoren laag.

5. *Het vetzuur is commercieel beschikbaar op de Westeuropese vetzuurmarkt.*
Een nieuwe gewas dat een zaadolie produceert waarin als belangrijkste component een reeds bestaand vetzuur wordt gevonden, is van ondergeschikt belang. Dit gewas, of het vetzuur zal een lage score krijgen.

6. *Het vetzuur c.q. de zaadolie is het hoofdprodukt van het gewas dat daarnaast een of meerdere waardevolle bijprodukten oplevert.*
Als bijprodukten worden genoemd: het schroot, specifieke eiwitten en laagmoleculaire verbindingen. In deze overweging staat dus voorop dat het hoofdprodukt de zaadolie is. Waardevolle nevenprodukten geven een meerwaarde aan het gewas. Continuering van het onderzoek binnen het Programma is van groot belang.

Vetzuur	Succesvoorwaardennummer					
	1	2	3	4	5	6
Dimorphecolzuur	+	0	+	++	+	?
Lesquerolzuur	+	+	+	+	+	?
Vernolzuur	+	++	+	+	+	?
Erucazuur	++	++	+	++	0	+
Limnanthes alba vetzuren	0	+	+	++	+	?
Calendulazuur	++	0	+	0	0	?

Figuur 7.2 Beoordeling van de vetzuren
0 = voortzetting onderzoek niet zinvol
+, ++ = voortzetting onderzoek is zinvol c.q. zeer zinvol
? = momenteel geen gegevens beschikbaar.

7.4 Prioriteitenbepaling

Het samenvoegen van de vetzuurpositionering (figuur 7.1) en vetzuurbeoordeling (figuur 7.2) leidt tot de strategische beschrijvingen van de vetzuren. Deze beschrijvingen bevatten de motivering tot de prioriteitenbepaling zoals die beknopt is weergegeven in figuur 7.3. Bij de inrichting van een vervolg van het Programma wordt uiteindelijk bepaald welke gewassen zullen worden uitgesloten dan wel meegenomen. Immers resultaten van het teeltkundig en verwerkingsonderzoek zullen dan van invloed zijn op de keuze. Het marktonderzoek geeft hiermee een voorlopig advies.

Vetzuur	Prioriteit
Dimorphecolzuur	4
Lesquerolzuur	3
Vernolzuur	2
Erucazuur	1
Limnanthes alba vetzuren	5
Calendulazuur	6
Parinariumzuur	7

Figuur 7.3 Prioriteitenbepaling

Dimorphecolzuur

Dit vetzuur is afkomstig uit de zaadolie van Dimorphoteca pluvialis. Er zijn twee toepassingen geïdentificeerd. De olie kan op basis van de aanwezigheid van het vetzuur direct worden omgezet in een lacton. Dit lacton vindt toepassing in de geur- en smaakstoffenindustrie. Een realistische produktie-omvang zal naar verwachting maximaal enkele tonnen bedragen. De marktprijs is onbekend. De geur- en smaakstoffenindustrie stelt vast, dat de marktprijs voor de zaadolie uit Dimorphoteca pluvialis ondergeschikt zal zijn aan de produktiekosten van het lacton.

Dimorphecolzuur heeft drogende eigenschappen. De prestaties van dit vetzuur in relatie met de bestaande drogende vetzuren zijn nog onduidelijk. Het applicatie-onderzoek bevindt zich nog in een beginfase. Bij vergelijkbare prestaties met bestaande vetzuren is er sprake van substitutie. Hierdoor zal de marktprijs van de zaadolie in deze toepassing niet ver uiteenlopen van de te substitueren drogende oliën.

Lesquerolzuur

Dit vetzuur is afkomstig uit de zaadolie van Lesquerella grandiflora. Het vetzuur kent, evenals dimorphecolzuur, eenzelfde relatie met de biotechnologie en de geur- en smaakstoffenmarkt. Ook hier geldt dezelfde overweging ten aanzien van een mogelijke marktprijs als bij dimorphecolzuur.

De overlappende technische eigenschappen met ricinolzuur maken het snel doorlopen van een leertraject mogelijk. Bij vergelijkbare toepassingen zullen de grondstoffenprijzen van Castorolie en de zaadolie van Lesquerella grandiflora gelijkwaardig zijn.

Vernolzuur

Dit vetzuur is afkomstig uit de zaadolie van Euphorbia lagascae. Vernolzuur is het enige epoxyvetzuur in het Programma. Het sluit aan bij het belangrijkste applicatieveld van geëpoxideerde oliën en esters, namelijk PVC-stabilisator. Het is nog onduidelijk hoe het vetzuur past in het bestaande verwerkings(epoxidatie)proces. Het zuiverdere epoxide kan na formulering eindprodukten opleveren die overeenkomen met bestaande synthetische produkten, maar tegen lagere produktiekosten. De nieuwe epoxygrondstof zal een lage acceptatiedrempel kennen wanneer in vergelijking met de commodities het economisch voordeel bij de industrie zal komen te liggen. De huidige markt voor geëpoxideerde oliën ligt boven de honderdduizend ton. Maatschappelijke bezwaren tegen het gebruik van halogeenhoudende kunststoffen zullen geleidelijk wegebben vanwege de resultaten van nieuw technisch onderzoek: de veronderstelde relatie tussen PVC en de vorming van dioxine tijdens het verbrandingsproces in huisvuilcineratoren is niet aangetoond.

Erucazuur

Dit vetzuur is afkomstig uit de zaadolie van Crambe abyssinica. Erucazuur uit hoog-erucazuurrijk koolzaad is commercieel beschikbaar. Het vetzuur kent sinds een aantal jaren een toenemende belangstelling. Dit wordt afgeleid uit de vele patenten van erucazuur, beheenzuur en derivaten. Een produktieketen is voorhanden. Het industrieel applicatie-onderzoek is in volle gang. De prijs van erucazuur uit Crambe is gekoppeld aan die van erucazuur uit koolzaad. De grondstofkeuze wordt bepaald door additionele vetzuren in de olie. Zo is het hoge gehalte aan laagwaardige vetzuren of juist het lage gehalte van specifieke vetzuren minder gewenst.

Limnanthes alba vetzuren

Het unieke vetzuurmengsel kent nog geen concrete toepassingen. In een aantal opzichten passen de fysische eigenschappen van het 5c-eicoseenzuur tussen oliezuur en erucazuur. Het hydrogeneringsprodukt eicosaanzuur past tussen stea-

rinezuur en beheenzuur. Het mengsel heeft specifieke eigenschappen maar het is niet bekend of deze aantrekkelijk genoeg zijn voor de cosmetische industrie. Applicatie-onderzoek zal dit, en de toepassingsmogelijkheden op andere toepassingsvelden aantonen. Limnanthes alba olie (Eng.: Meadowfoam oil) is commercieel beschikbaar. De marktprijs is onbekend.

Calendulazuur

Dit vetzuur is afkomstig uit de zaadolie van Calendula officinalis. Het heeft twee uiteenlopende eigenschappen namelijk drogende eigenschappen en fysiologische eigenschappen.

Calendulazuur is een eleostearinezuur-isomeer. Eleostearinezuur is het belangrijkste bestanddeel van houtolie. Houtolie is een bekende drogende olie. Calendula officinalis olie is een uniek substituut voor houtolie. De drogende prestaties ervan in relatie tot houtolie zijn nog niet bekend. Dit wordt momenteel onderzocht. Bij gelijkwaardigheid zal Calendulaolie de marktprijs van houtolie volgen.

Calendulazuur is fysiologisch actief. Door deze eigenschap is het bijzonder geschikt in specifieke cosmetische artikelen. Maar vanwege de eisen die gesteld worden aan de houdbaarheid van eindprodukten zal het geen toepassing hierin vinden. Het onverzadigd systeem is naar verwachting te onstabiel.

Parinariumzuur

Een gewaskeuze heeft nog niet plaatsgehad. Dit tetracenvetzuur heeft een toepassingsmogelijkheid in verband met een unieke combinatie van eigenschappen: zijn drogende eigenschappen en het lage molecuulgewicht. Momenteel is het niet mogelijk om tot een diepgaandere marktanalyse van dit vetzuur te komen, vanwege het gebrek aan technische gegevens.

LITERATUUR

Ashcraft, Dr Arnold C. (1989)
Cycloaliphatic epoxides: unique products for specialty applications; presentation at the Fall conference, called:"the Use of Epoxy Raw Materials for High Tech Markets", The epoxy resin formulators division, of the society of the Plastic Industry, Inc.

Atiq-ur-Rahman, Zakir-ur-Rahman, S. Ahmed, S. Qureshi, I.H. Qureshi (1990)
Toxicological evaluation of Calendula officinalis - Linn.; Pakistan Journal of Science and Industrial Research (Pakistan). V. 33(8) pp. 329-332

Ayorinde, F.O. (1988)
Synthesis of Azelaic Acid and Suberic Acid from Vernonia galamensis Oil; Journal of the American Oil Chemists' Society, 65, 11, pp. 1.774-1.777

Ayorinde, F.O. (1990)
Vernonia galamensis: A Rich Source of Epoxy Acid; Journal of the American Oil Chemists' Society, 67, 11, pp. 844-845

Barrett, L.W. Sperling, L.H., Murphy, C.J.
Naturally Functionalized Triglycinde Oils in Interpenetrating Polymer Networks, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 70, no. 5, pp. 523-534

Beckmann, H.J. (1990)
A Road Map Through the Oleochemical Jungle; proceedings, World Conference on Oleochemicals, Into the 21st Century, by Thomas H. Applewhite, American Oil Chemists' Society Champaign, Illinois, pp. 137-141

Boekenoogen, H.A. (1948)
De scheikunde der oliën en vetten; chemische monographieën, deel I

Bomme, U., J. Hölzl, E. Schneider (1990)
Wie beeinflusst die Sorte Wirkstoffgehalt und Ertrag von Gingelblume (Calendula Officinalis L.) im Hinblick auf eine pharmaceutische Nutzung; Herba Hungarica Tom. 29, No 1-2

Brouwer, W.G.J. (1991)
Plantaardige grondstoffen voor de industrie; Stichting Toekomstbeeld der Techniek; 51, Alphen aan de Rijn, pp. 133

Burg, D.A., R. Kleiman (1991)
Meadowfoam fatty amides: Preparation, Purification, and Use in Enrichment of 5,13-Docosadienoic Acid and 5-Eicosenoic Acid; Journal of the American Oil Chemists' Society 68, no. 3, p. 190, March

Carlson, K.D. and S.P. Chang (1985)
Chemical epoxidation of a Natural Unsaturated Epoxy Seed Oil from Vernonia galamensis and a look at Epoxy Oil Markets; Journal of the American Oil Chemists' Society 62, pp. 934-939

Ciaudelli, J.P. (1987)
Higher acyl lower alkyl hydroxystearates useful in cosmetics; patent US 4 639 369

Derksen, J.T.P. (1993)
New seed oil for oleochemical industry: evaluation and enzyme-bioreactor mediated processing; Industrial Crops and Products, 1, pp. 133-139

Diamond, M.J., R.E. Knowles, R.G. Binder, L.A. Goldblatt (1964)
Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 41, no. 6, pp. 430-433

Dieckelmann, G., H.J. Heinz (1988)
The basics of industrial oleochemistry; a comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats, Chemical Consulting International, Mülheim pp. 18, 30

Douglas, A.B., R. Kleiman (1991)
Preparation of Meadowfoam Dimer Acids and Dimer Esters, and their use as Lubricants; Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 68, no. 8, p. 600, August

Erhan, M.S., R. Kleiman (1990)
Vulcanized Meadowfoam Oil; Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 67, no. 10, p. 670, October

Frischinger, I. (1991)
Polym. Mat. Sci.; Eng. 65, p. 178

Habib, N.A., et al. (1991)
Secondary alcohols and compositions containing fatty acids or esters; patent GB 2 237 018 A

Hassner, A., M. Bartok and K.L. Lang (1985)
The chemistry of heterocyclic compounds; Part 3, "Small Ring Heterocycles", John Wiley & Sons, New York, pp. 1-196

Horrobin, D.F. (1988)
Compositions and methods for treatment of peptic ulcers; patent EP 283 140

Horrobin, D.F. (1988)
Essential fatty acid composition; patent EP 296 751

Horrobin, D.F. (1989)
A method of treatment of amenable pre-menstrual syndrome; patent AU 587 625

Horrobin, D.F. (1991)
Pharmaceutical and dietary uses of fatty acids; patent EP 409 559

Horrobin, D.F. (1991)
A method of preparing a medicament for treating or preventing skin damage in patients undergoing radio-therapy; patent EP 416 855

Kanchenko, (1988)
Khim Technol. Topl. Masel (10), p. 34-36, (russ.)

Kirk-Othmer, (1980)
Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, Vol. 9, pp. 251-266

Koizumi, T., H. Matsuzawa (1991)
Lubricating grease; patent EP 244 043 B1

Koritala, S., M.O. Bagby (1992)
Microbial Conversion of Linoleic and Linolenic Acids to Unsaturated Hydroxy Fatty Acids; Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 69, no. 6, June

Koster, R.A.C. en H.H.W.J.M. Sengers (1992)
Eerste rapportage marktonderzoek het nationale oliën programma; Landbouw-Economisch Instituut (LEI-DLO), Den Haag, Interne Nota 403

Krishnamurthy, R.G. (1992a)
Inform; Vol. 3, no. 10, pp. 1130-1135

Krishnamurthy, R.G. (1992b)
Inform; Vol. 3, no. 4, pp. 457-459

Leonard, E.C. (1975)
The Dimer Acids; Humko Sheffield Operation of Kraftco Corporation, Connecticut, p. 10

Lindsay, R.C. (1990)
Process for the deodorization and stabilization of polyunsaturated oils; patent US 4 915 876

Mader, Wolfgang, and Georg Grun (1990)
Lubricating grease composition; patent GB 2 241 707 A

Makoto, A. (1992)
Process for concentration and separation of highly unsaturated fatty acids ester; patent EP 0 291 993

Matsumoto, (1988)
JP 63 210 154

McGraw-Hill, (1977)
Encyclopedia of Science and Technology; 4rd ed, McGraw-Hill Book Company, New York, Vol. 5, p. 45

McMurry, J. (1984)
Organic Chemistry; Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, pp. 612-617

Meier zu Beerentrup, H. and G. Röbbelen (1987)
Fat Science Technology; 89, 6, p. 227

Mulder, F. (1992)
CPRO-DLO, persoonlijke mededeling

Muuse, B.G.,
ATO-DLO, persoonlijke mededeling

Naughton, F.C, F. Duneczkky, C.R. Swenson, T. Kroplinsky, M.C. Cooperman (1979)
Uit: Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*; third edition, Volume 5, pp. 1-15

Newsoroff, George P. (1990)
Lithium complex grease thickener and high dropping point thickened grease; patent US 4 897 210

Nicks, P.F. (1990)
Use of veg oils in paint; Oils & Fats International, pp. 21-22

Ohashi, Y, M. Suda, S. Yano, Sh. Kawamata, M. Okuda, G. Omokawa, (1990)
Amide derivatives and dermatologic preparations containing the same; patent EP 398 272

Purdy, R.H., C.D. Craig, (1987)
Journal of the American Oil Chemists' Society; Vol. 64, pp. 1493-1498, no. 11, November en de brochure over Limnanthes alba

Rama Rao, A.V. et al. (1986)
A stereoselective synthesis of coriolic acid and dimorphecolic acid; Tetrahydron 42, 16, pp. 4523-4532

Ranney, M.W., B.S. Marks, en R.S. Sedgwick (1971)
in *Epoxy and Urethane Adhesives*; Noyes Data Corporation (NDC) USA, gebaseerd op US patent 3 334 057, pp. 38-42

Rheineck, A.E. and H. Sobol, (1962)
A study of the film forming characteristics of dimorphoteca oil; Official Digest, August, pp. 862-883

Röbbelen, G. (1989)
Biotechnology and fatty acids: new perspectives for agricultural production?; proceedings of a discussion meeting organized by the Division of Industrial Microbiology of Wageningen Agricultural University, and the Agrotechnological Research Institute, Wageningen, the Netherlands, 26 April, pp. 45-51

Scheffer, J.J.C. (1979)
De goudsbloem (Calendula Officinalis L.) als geneeskruid in verleden en heden; Pharmaceutisch Weekblad, 114 pp. 8-15

Schofield, J.D. (1991)
Composition comprising fine ceramic particles and a dispersant; patent EP 240 160 B1

Schwitzer, (1990)
Castor Oil; proceedings, World Conference on Oleochemicals, Into the 21st Century, By Thomas H. Applewhite, American Oil Chemists' Society Champaign, Illinois, pp. 111-118

Shimizu, S. (1989)
Manufacture of cyclic lactones with lipase; patent JP 01 104 187

Smith, C.R., T.L. Wilson, E.H. Melvin, I.A. Wolff (1960)
Journal of the American Oil Chemists' Society; 82, pp. 1417-1421

Sonntag, O.V. (1991)
Erucic, behenic: feedstocks of the 21st century; Inform, Vol. 2, no. 5, pp. 449-463

Stein, W. (1982)
Fettchemische und petrochemische Rohstoffe-Gegensatz oder Ergänzung; Fette Seifen und Anstrichmittel, 84, 2, pp. 45-54

Stoll, G. Von (1992)
Ketofettsäure-derivate - Ein einfaches Verfahren zu ihrer Herstellung; Fat Science Technology, 94, 9, pp. 332-337

Trout, T.J. (1988)
Hydrocarboxylic acid as adjuvant for negative liquid electrostatographic developer; patent EP 282 964

Virnig, M.J. (1990)
A process for isomarizing olefinically unsaturated secondary alcohols; patent WO 90 12859

Wypych, J. (1986)
in *Polyvinyl Chloride Stabilization*; Elsevier, Amsterdam

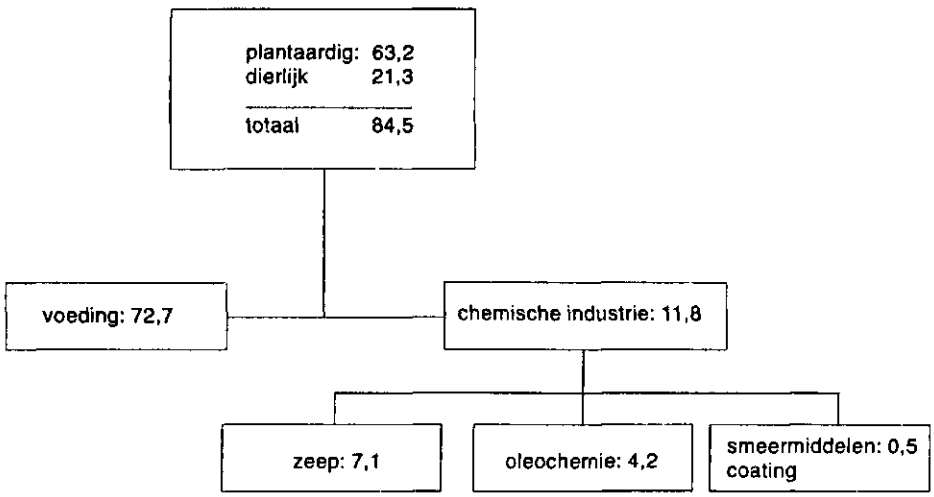
Ykema, A. (1989)
Lipid Production in the Oleaginous Yeast Apiotrichum curvatum; Proefschrift, Centrale Huisdrukkerij Vrije Universiteit Amsterdam

Zonje, T. (1992)
DSM-resins; persoonlijke mededeling

BIJLAGEN

Bijlage 1

Wereldproduktie natuurlijke oliën 1993 (miljoen ton)



Bron: Unichema International.

Bijlage 2 Toepassingen van erucazuur en beheenzuur (1987-1990)

Toepassing	Toegepaste C-22 component/derivaat
Surfactant:	Kaliumzout van hydroxyphenylbeheenzuur Beheenzuur Natriumerucaat 2-[1-2 Hydroxyethoxy)ethoxy]ethylester van beheenzuur Geëthoxyleerde beheenzureester van 2,2-bis(hydroxymethyl0-1,3-propaandiol Triathanolamine ester van beheenzuur (gecrosslinked) Imidazolines Beheenzuur of het zout, natriumbehenaat Alkoxyleerde polyethyleenpolyamides, polyethyleenpolyamides van beheenzuur
Detergent:	Beheenzuur Behenylalcohol
Plastics:	Beheenzuur
Additief in plastics:	Beheenzuur Erucazuur Metaalzout van beheenzuur Calciumbehenaat Aluminium/magnesium hydroxide behenaatzout Magnesiumbehenaat Natriumbehenaat Calciumzout of boreerde monoglyceride van beheenzuur Beheenzuuresters Beheenmonoglyceride Beheendiglyceride Beheenzureester van N-gesubstitueerde, 2,2,6,6-tetramethyl piperedinol Beheenzure reactieprodukten met dicarboxylzuren, polyhydric e oliën Behenylbehenaat Geëpoxydeerde 1,2-ethandiyl ester van erucazuur Erucamide N-(hydroxymethyl)erucamide Secondare erucamides N-stearylerucamide 9-Octadecenyl- en docosylerucamides Erucazuur polyamides van polyethyleen polyamines N,N'-1,6-hexandiyl bis-beheenamide Gequarterneerde imidazoline van beheenzuur
Fotografisch materialen:	Erucamide Zilverbehenaat Beheenzuur Zilverbehenaat/halogeen verbindingen Zilverbehenaat/zilverhalide

Bijlage 2 (1e vervolg)

Toepassing	Toegepaste C-22 component/derivaat
Opnamematerialen:	Beheenzuur Beheenzuurmonoglyceride Magnesiumbehenaat Zilverbehenaat IJzer(+2)/zinkbehenaat Aluminium/ijzer(+3)behenaat Butylbehenaat 2,3-Hydroxypropylester van beheenzuur Octadecylbehenaat Pentaerythritolbehenaatester Alkydharsen van beheenzuur 2,3-Dihydroxypropylester van beheenzuur (1',3'-dihydro-3',3'-dimethyl-6-nitro-1'octadecylspiro-(2H-a-benzopyran-2,2'-[2H]-indol-8-yl)methylester van beheenzuur Reactieprodukten van beheenzuur met polyamines en ethyleenoxide
Voeding:	Beheenzuur Methylbehenaat of behenoylchloride
Voedingsadditief:	Beheenmonoglyceride Gemengde C-8/C-22 diglycerides C-8/C-22 sucrose octaester
Cosmetica:	Beheenzuur Diglyceride van beheenzuur en 2-ethylhexaanzuur Beheenzuurtriglyceride Aluminium/magnesiumcomplexen van beheenzuur N-docosenoylbehenamide Dimethyldocosenoyl amine N-oxide
Cosmetische/ Pharmaceutische produkten	N-[3-(decyloxy)-2-(1-propenyloxy) propyl]-N-(2-hydroxyethyl) docosanamide Beheenzuur Mengsel beheenzuur/2-ethylhexaandiglycerides N-[3-(hexadecyloxy)-2-hydroxypropyl]-beheenamide N-[3-(docodyloxy)-2-(1-propenyloxy) propyl]-N-(2-hydroxyethyl)-docosanamide Erucazuur en (diethyl)aminoethylester Bis(2-chloroethyl)aminoethylester van erucazuur Erucamide Carboalkoxymethyl erucazure ester 2-Acetoamido-6-0-behenyloxy isobutyryl-2-deoxy-3-0-(D-2 propionyl-1-analyl-D-isoglutamine) D-glucose, carboxymethylester reactie met een glucopyranosidederivaat 1,2,3-Propentriylitis-(1-methyl-2-oxo-2-(ethaandiyl)] beheenzure ester Gemengde beheenzure esters van polyolen (sucrose) N-[-1-(4,5-dihydroxy)-3-(hydroxymethyl)-cyclopenten-1-yl]-1,2-dihydro-2-oxo-4-pyrimidinyl-docosamide
Verzorgingsprodukten:	C-22 mercaptoalkylamide 1-Docosanol 1-Docosanol en erucazure zouten van metalen, ammonium of alkanolamines Beheenzuur of de zouten Quarternaire beheenzuur-alkanetiamine reactieprodukt Calciumbehenaat Kaliumbehenaat

Bijlage 2 (2e vervolg)

Toepassing	Toegepaste C-22 component/derivaat
Inktadditieven:	Beheenzuur Beheenzuur, beheenamide, erucamide Erucamide Docosanol-1
Papieradditieven:	2-Hydroxybeheenzuur Beheenzuurketeendimeer Koperbehenaat
Textieladditieven:	Beheenzuurmonoglyceride (Carbobutoxy) methylerucaat (van erucoylchloride) Erucamide Erucazuur en reactieprodukten met tetraethyleenpentamine Beheenzuur reactieprodukten met polyalkyleenpolyamines en epychlorohydrin Didocosyldimethylamineoxide Azijnzuur geneutraliseerde reactieprodukt van beheenzuur mettetramethyleenpentamine
Smeermiddel- en brandstof-additieven:	Beheenzuurmonoglyceride Hydroxyphenylbeheenzureester Heptyl(hyhroxyphenyl)behenaat alkyleenoxide adduct Erucamide 2,2,4-Trimethylpentylbrassylaat Reactieprodukt van beheenzuur en gehydrolyseerde plyethyleenamine

Bijlage 3 Toepassingen van Calendula officinalis

Toepassing van Calendula olieachtig extract en tinctuur

Marktsegment	Produkt
Cosmetica	verzachtende bodymilk
Homeopathische middelen	wond- en huidverzorgingszalf verzachtende handcrème douchegel beschermende gezichtscrème tandpasta mondverzorgende kauwgom