

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 224 167
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 86115923.4

(51)

Int. Cl.4: **C11D 1/83**, C11D 1/72,
C11D 17/00, C11D 7/50

(22)

Anmeldetag: 17.11.86

(30)

Priorität: 25.11.85 DE 3541535

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

(84)

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

(71)

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72)

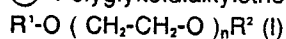
Erfinder: **Zeidler, Ulrich, Dr.**
Heinrich-Lersch-Strasse 19
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Piörr, Robert, Dr.**
Kieselei 12
D-4030 Ratingen-Hösel(DE)
Erfinder: **Schmid, Karl-Heinz, Dr.**
Stifter Strasse 10
D-4020 Mettmann(DE)

(54)

Verwendung von Polyglykoldialkylethern als Viskositätsregler für wässrige Aniontensidlösungen.

(57)

Polyglykoldialkylether der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 8 bis 22 C-Atomen und n für Zahlen von 10 bis 70 stehen, werden als Viskositätsregler für wässrige Aniontensidlösungen allein oder in beliebigen Kombinationen mit als Viskositätsregler für Aniontensidlösungen bekannten Verbindungen verwendet.

EP 0 224 167 A2

Verwendung von Polyglykoldialkylethern als Viskositätsregler für wässrige Aniontensidlösungen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyglykoldialkylethern als Viskositätsregler für wässrige Aniontensidlösungen.

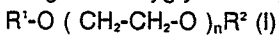
Tensid/Wasser-Systeme, aus denen die unter die Gruppe der kosmetischen Präparate fallenden Körperreinigungsmittel (Haarshampoos, Schaumbäder, Duschbäder, Handwaschpasten) im wesentlichen bestehen, enthalten als hauptsächlichen Tensidanteil meist Aniontenside, beispielsweise Alkylethersulfate. Hauptgründe für deren Verwendung sind gute Reinigungs- und Schaumeigenschaften. Zum Zwecke der Stabilisierung von dispersen Systemen, z.B. Perlglanzmitteln, und der besseren Handhabung bei der Anwendung derartiger Aniontenside enthaltender Lösungen werden bei der Produktion Verdickungsmittel zugesetzt.

Als Mittel zur Erhöhung der Viskosität aniontensidhaltiger Formulierungen sind aus dem Stand der Technik eine Vielzahl von Verbindungen bekannt. Die einfachste und billigste Lösung zur Regulierung der Viskosität aniontensidhaltiger Lösungen besteht darin, daß man Kochsalz oder andere Elektrolyte zusetzt. Dadurch werden die Ladungsverhältnisse in den Lösungen drastisch geändert, wobei letztlich die Assoziation von Tensid-Mizellen ermöglicht, d.h. die Bildung sehr großer Mizellen begünstigt wird. Dies führt zu einem Viskositätsanstieg. Als Verdickungsmittel werden außerdem Kombinationen von Elektrolyten, beispielsweise Kochsalz, mit Alkanolamiden eingesetzt. Nachteilig ist, daß diese unter Freisetzung von Amin zur Hydrolyse neigen.

Als Verdickungsmittel werden außerdem auch Hydroxyethylzellulose oder Fettsäurepolyglykolester eingesetzt. So werden beispielsweise in der US-PS 3 957 970 Shampoos beschrieben, die Polyethylenglykol-distearat als viskositätsregelndes Agens enthalten. Fettsäurepolyglykolester zeigen zwar ein brauchbares Verhalten als Viskositätsregulatoren aniontensidhaltiger Formulierungen, werden jedoch in wässrigen Lösungen sukzessive in Fettsäure und Polyglykol hydrolysiert. Sie können daher über längere Zeit ihre verdickende Wirkung nicht beibehalten.

Fettalkoholethoxylate sind ebenfalls als Viskositätsregler für Tensidlösungen untersucht worden, weisen jedoch ebenfalls den Nachteil auf, eine befriedigende Verdickung aniontensidhaltiger Lösungen nicht zu gewährleisten.

Es wurde nun gefunden, daß die Nachteile der bisher üblicherweise verwendeten Verdickungsmittel, vor allem die hydrolytische Spaltung der Viskositätsregulatoren, nicht eintreten, wenn man als Viskositätsregler für wässrige Aniontensidlösungen Polyglykoldialkylether verwendet. Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Polyglykoldialkylethern der allgemeinen Formel (I)

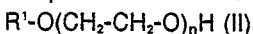


in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 8 bis 22 C-Atomen und n für Zahlen von 10 bis 70 stehen, als Viskositätsregler für wässrige Aniontensidlösungen allein oder in beliebigen Mischungen mit als Viskositätsregler bekannten, in Aniontensidlösungen verwendeten Verbindungen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoldialkylether der allgemeinen Formel (I) enthalten an ihren Enden zwei Alkyl- oder Alkenylreste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, und für geradkettige oder verzweigte Reste mit 8 bis 22 C-Atomen stehen. Herstellungsbedingt sind die beiden Reste R^1 und R^2 in der Regel verschieden und stehen, insbesondere bei aus nativen Quellen zugänglichen Verbindungen, bevorzugt für geradkettige Alkyl- oder Alkenylreste im angegebenen C-Zahlbereich. Besonders geeignet sind n -Alkyl- oder Alkenylreste aus der Gruppe Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Octadecenyl, Nonadecyl, Eicosanyl, Uneicosanyl oder Docosanyl. Aus dieser Gruppe sind insbesondere die Reste der höheren Kettenlängen, wie beispielsweise mit 14 bis 22 C-Atomen, bevorzugt.

n in der allgemeinen Formel (I) für die erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoldialkylether liegt im Bereich von 10 bis 70, bevorzugt im Bereich von 30 bis 50. Dabei ist darunter der durchschnittliche Ethoxylierungsgrad zu verstehen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoldialkylether der allgemeinen Formel (I) sind als solche bekannt und werden auch nach an sich bekannten Synthesemethoden industriell hergestellt. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel (II)



in der R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Alkylhalogeniden



in denen R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben kann und X für Cl, Br oder I stehen kann, in Gegenwart von Alkali umgesetzt werden. Die Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel (II) werden

dabei in ebenfalls an sich bekannter Weise aus Fettalkoholen und Ethylenoxid im gewünschten Mol-
verhältnis, das sich dann in der Größe von n in den allgemeinen Formeln (I) und (II) niederschlägt,
umgesetzt. Dabei können als Fettalkohole native oder synthetische Alkanole verwendet werden, wobei als
Ausgangsalkohol nicht nur die reinen Verbindungen zu nennen sind, sondern auch die aus nativen Quellen
zugänglichen Fettalkoholgemische zu verstehen sind, die Alkylreste mit C-Zahlen in einem mehr oder
weniger engen Bereich aufweisen. Als solche sind beispielsweise Alkohole aus der Talgfettsplaltung -
("Talgalkohole") zu verstehen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoldialkylether der allgemeinen Formel (I) können als Visko-
sitätsregler in wässrigen Aniontensidlösungen allein oder in beliebigen Mischungen mit als Viskositätsregler
allgemein bekannten und in Aniontensidlösungen verwendeten Verbindungen eingesetzt werden. Dabei
zeigen sie erfahrungsgemäß in Verbindung mit anderen Viskositätsreglern eine deutlich bessere Wirkung,
weswegen ihr Einsatz in Mischungen mit anderen Viskositätsreglern bevorzugt ist. Als andere Visko-
sitätsregler werden dabei mit Vorteil die auch sonst als Viskositätsregler in Aniontensidlösungen verwen-
deten Elektrolyte angesehen; z.B. Natriumchlorid. Dabei liegt die Konzentration der Polyglykoldialkylether
allein oder in solchen Kombinationen im Bereich von 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Systems Wasser/Tensid/Verdicker. Als Vorteil ist dabei anzusehen, daß derartige Polyglykoldialkylether-
Elektrolyt-Kombinationen schon bei niedrigen Salzkonzentrationen zu deutlich höheren Viskositätswerten für
die Aniontensidlösungen führen, als dies bei herkömmlichen Verdickern, insbesondere bei der Verwendung
von Elektrolyten allein beobachtet wird. Dabei liegt bei Verwendung einer Mischung aus Polyglykoldialkyle-
thern und Elektrolyten der erzielte Viskositätsgewinn deutlich über der additiven Wirkung einer alleinigen
Verwendung von Elektrolyten und der -auch in Abwesenheit von Elektrolyten schon überraschend guten -
verdickenden Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoldialkylether. Diese synergistische Wir-
kung zeigt sich bei Verwendung in allen üblicherweise verwendeten Aniontensidlösungen und wirkt sich
auch dort aus, wo bisher große Probleme bei der Viskositätsregelung der Tensidlösungen bestanden,
beispielsweise bei schwer verdickbaren, hochethoxylierten Alkylethersulfat-Tensiden und Aniontensiden auf
Sulfosuccinatbasis.

Es zeigte sich, daß die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen die Schaumeigenschaften der
Tensidlösungen nicht oder nur wenig beeinträchtigten. Außerdem ließen sich Polyglykoldialkylether gut in
wässrige Aniontensidlösungen einarbeiten.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die viskositätsregulierende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoldialkylether der allge-
meinen Formel (I) wurde in wässrigen Lösungen (10 % waschaktive Substanz) folgender Aniontenside
getestet:

Aniontensid 1: Kokosalkohol ($C_{12/14}$)-2EO-Sulfat-Natrium und

Aniontensid 2: Talgalkohol ($C_{12/18}$)-7EO-Sulfat-Natrium/-Magnesium.

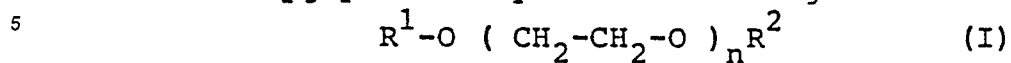
Die Viskosität der wässrigen Tensidlösungen wurde nach Höppler in einem Kugelfallviskosimeter bei
20°C bestimmt.

Beispiel 1

Nach der oben angegebenen Synthesemethode wurden folgende Polyglykoldialkylether der allgemei-
nen Formel (I) hergestellt; ihr Schmelzbereich ist der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Polyglykoldialkylether der allgemeinen Formel



Bsp.	R ¹	R ²	n	Schmelz- bereich (°C)
1a	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	10	35 - 44
1b	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	20	30 - 39
1c	C ₁₆ H ₃₃	C ₁₆ H ₃₃	40	37 - 48
1d	C _{16/18} H _{33/37}	C ₁₈ H ₃₇	30	35 - 48
1e	C _{16/18} H _{33/37}	C ₁₈ H ₃₇	40	45 - 50
1f	C _{16/18} H _{33/37}	C ₁₈ H ₃₇	50	45 - 49
1g	C _{14/15} H _{29/31}	C ₁₈ H ₃₇	40	42 - 50
1h	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₄ H ₂₉	30	41 - 44
1i	(C ₁₀ H ₂₁) ₂ CH-CH ₂	C ₁₈ H ₃₇	40	37 - 40

Beispiel 2

Die viskositätserhöhende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoldialkylether der allgemeinen Formel (I) in aniontensidhaltigen Formulierungen (Aniontenside: die oben genannten Tenside wurden bei unterschiedlicher Konzentration des Polyglykoldialkylethers sowie in Gegenwart unterschiedlich hoher Mengen an Elektrolyt (NaCl) überprüft. Die Ergebnisse sind den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen. Die Angabe "100 mPa.s" bedeutet, daß die Viskosität unter 100 mPa.s liegt.

Vergleichsbeispiel

Es wurde anstelle der Polyglykoldialkylether ein herkömmliches Kokosfettsäurediethanolamid als viskositätsregulierende Komponente in den wässrigen Aniontensidlösungen verwendet. Die Ergebnisse sind der letzten Spalte der Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

Tabelle 2

Abhängigkeit der Viskosität einer Lösung des Aniontensids 1 (10 % Aktivsubstanz) in Gegenwart unterschiedlicher Mengen der Verbindungen aus Beispiel 1 (a bis d) und Natriumchlorid.

	Zusatz von Prod. NaCl		Viskosität (mPa.s) in Gegenwart des Produkts aus Tab.1			
	(%)	(%)	1a	1b	1c	1d
5	3	0	100	100	100	100
10	3	2	100	100	1000	100
	3	3	3100	100	800	100
	3	5	19700	6000	16600	19200
15	5	0	100	100	15900	100
	5	2	100	100	36500	5700
	5	3	9700	500	15900	7500
20	5	5	23000	14400	36900	35300
25	7	0	100	100	136200	5100
	7	2	34000	100	185600	122000
	7	3	58700	4400	138900	128500
	7	5	4000	32400		

Tabelle 3

Abhängigkeit der Viskosität einer Lösung des Aniontensids 1 (10 % Aktivsubstanz) in Gegenwart unterschiedlicher Mengen der Verbindungen aus Tabelle 1 (e bis i) sowie der Verbindung des Vergleichsbeispiels.

Zusatz von		Viskosität (mPa.s) in Gegenwart der					
Prod. NaCl		Produkte aus Tab. 1					
(%)	(%)	1e	1f	1g	1h	1i	Vgl.
2	0	100	100	100	100	100	100
2	1	100	100		100	100	
2	2	100	100		100	100	
2	3	13700	3400		1100	3300	
2	4	17700	13000		6400	30700	
2	5	27800	39100		7300	46600	
3	0	100	100	100	100	100	100
3	1	600	100		100	100	130
3	2	7400	100	100	100	100	
3	3	15400	3500	1600	1300	7800	25200
3	4	15900	16100		3500	17100	
3	5	6900	19000	22400	8200	53700	5600
4	0	4400	1800	100	100	100	100
4	1	39800	50800		100	2300	
4	2	72500	151000		100	13300	
4	3	59700	50200		2200	27400	
4	4	30700	30900		3900	46000	
4	5		27800		11500	77400	
5	0	94900	139000	1300	100	53500	100
5	1	über 10 ⁶	30700		100	186000	14100
5	2	424000	318000	2300	660	61000	
5	3	221000	192000	12300	2700	57500	7700
5	4	51000	106000		6900	55700	
5	5		56600		10400	79600	400

Tabelle 4

Abhängigkeit der Viskosität einer Lösung des Aniontensids 2 (10 % Aktivsubstanz) in Gegenwart unterschiedlicher Mengen der Verbindungen des Beispiels 1 sowie unterschiedlicher Mengen an Elektrolyt - (NaCl).

5	Zusatz von		Viskosität (mPa.s) in Gegenwart der	
	Prod. NaCl		Produkte aus Bsp.	
	(%)	(%)	1c	1d
	3	0	3500	100
10	3	3	5000	100
	5	0	15300	8200
	5	3	33400	15300
15	7	0	111000	98600
	7	3	85100	149000
20				

Fortsetzung

25	Zusatz von Viskosität (mPa.s) in Gegenwart der Prod. NaCl Produkte aus Bsp.						
	(%)	(%)	1e	1f	1g	1i	Vgl.
30	2	0	7500				
	2	4	1400	100		39800	
35	3	0	19900		100		100
	3	3	38700	8000	100	2700	760
40	5	0	200000		5500		3600
	5	3	200000		11900		2200
45	7	0	200000		37600		9700
	7	3	200000		46900		480

50 Die Polyglykoldialkylether zeigten natürlicherweise entsprechend den Strukturunterschieden unterschiedlich starke Auswirkungen auf die Viskosität von Aniontensidlösungen. In salzfreien und auch salzhaltigen Aniontensidformulierungen erwies sich das Produkt des Beispiels 1e als besonders wirksames Verdickungsmittel: es erhöhte die Viskosität aniontensidhaltiger Formulierungen ausgesprochen stark.

Die Wirkung der meisten Produkte zeigte sich (mit Ausnahme der Verbindung (I) des Beispiels 1e) erst bei Zusätzen von 4 % und höher.

55 Mit der Verbindung des Beispiels 1e ließ sich auch die Viskosität schwer verdickbarer Aniontensidformulierungen (vgl. Tabelle 4 mit Aniontensid 2) bereits bei einem Zusatz von 2 % des Polyglykoldialkylethers ausreichend erhöhen.

Ansprüche

1. Verwendung von Polyglykoldialkylethern der allgemeinen Formel (I)

$$R^1-O(CH_2-CH_2-O)_nR^2 \text{ (I)}$$
 - 5 in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für geradkettige oder verzweigte Alkyl-oder Alkenylreste mit 8 bis 22 C-Atomen und n für Zahlen von 10 bis 70 stehen, als Viskositätsregler für wässrige Aniontensidlösungen allein oder in beliebigen Mischungen mit als Viskositätsregler bekannten, in Aniontensidlösungen verwendeten Verbindungen.
 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (1) R^1 und R^2 verschieden sind.
 3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) die Reste R^1 und R^2 geradkettig sind.
 4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylreste R^1 und R^2 14 bis 22 C-Atome aufweisen.
 5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) n für Zahlen im Bereich von 30 bis 50 steht.
 6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit anderen Viskositätsreglern kombiniert werden.
 7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel -
 - 20 (I) mit Elektrolyten kombiniert werden.
 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel - (I) mit Kochsalz kombiniert werden.
 9. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in den wässrigen Aniontensidlösungen im Bereich von 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Systems Wasser/Tensid/Viskositätsregler beträgt.

30

35

40

45

50

55