

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 728 836 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.08.1996 Patentblatt 1996/35

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 1/94**

(21) Anmeldenummer: **95117675.9**

(22) Anmeldetag: **09.11.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **23.02.1995 DE 19506207**

(71) Anmelder: **Th. Goldschmidt AG**
D-45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **Grüning, Burghard, Dr.**
D-45134 Essen (DE)
• **Weitemeyer, Christian, Dr.**
D-45134 Essen (DE)

(54) **Lagerstabile, konzentrierte Tensidzusammensetzung auf der Basis von Alkylglucosiden**

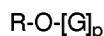
(57) Die Erfindung betrifft eine lagerstabile, konzentrierte, wäßrige Tensidzusammensetzung, enthaltend länger-kettige Alkylglucoside und Betaine im Gewichtsverhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9, wobei der Gesamtensidgehalt mindestens 25 Gew.-% Feststoffgehalt beträgt.

EP 0 728 836 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine lagerstabile, konzentrierte Tensidzusammensetzung, bestehend aus Betainen und Alkylglucosiden.

5 Alkylglucoside entsprechen der allgemeinen Formel



10 in der R von einem Fettalkoholrest abgeleitet ist und G für den Glucoserest steht. An einem Fettalkoholrest können ein oder mehrere Glucosereste gebunden sein, wodurch sich ein mittlerer Oligomerisierungsgrad p über die Glucoseeinheiten ergibt. In der Literatur werden daher auch die Bezeichnungen Alkylpolyglucosid und Alkyloligoglucosid für diese Produktgruppe gebraucht.

Alkylglucoside sind wichtige nichtionische Tenside, die infolge ihrer guten Detergenseigenschaften und hohen Umweltverträglichkeit in immer stärkerem Maße Eingang in Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel gefunden haben.

15 Für diesen Zweck ist es erforderlich, Alkylglucoside über bestimmte Zeiträume beispielsweise als wäßrige Lösungen oder Pasten zur Verfügung zu halten und zu lagern, bis eine Endverarbeitung stattfindet. Da wäßrige Alkylglucoside jedoch eine starke Neigung zur Kristallisation zeigen, bilden sich bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen im Laufe der Zeit kristallwasserhaltige Agglomerate, die die Pumpfähigkeit der Produkte stark herabsetzen.

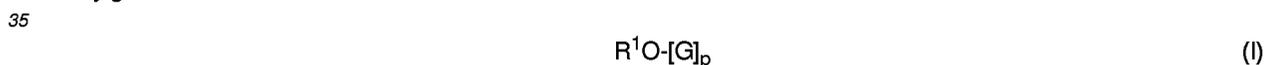
20 Diese Probleme treten insbesondere bei Alkylglucosiden auf, bei denen der Alkylrest 12 oder mehr C-Atome aufweist bzw. bei handelsüblichen Alkylglucosid-Gemischen, bei denen der höherkettige Anteil entsprechend hoch liegt und zu mehr als 50 % Alkylreste mit 12 und mehr C-Atomen aufweist.

25 Üblicherweise erfolgt die Lagerung von Alkylglucosiden daher nicht bei Raumtemperatur, sondern bei Temperaturen von mindestens 35 °C. Auf diese Weise kann zwar eine Kristallisation der Zubereitungen weitgehend verhindert werden, die Lagerung bei erhöhter Temperatur ist jedoch mit zusätzlichem Aufwand verbunden und kann zudem die Farbqualität der Produkte stark beeinträchtigen.

Gemäß DE-A-42 25 224 wird zur Verbesserung der Kristallisationsbeständigkeit der Zusatz einer Reihe von „Kristallisationsmoderatoren“ vorgeschlagen, wie beispielsweise Alkyloligoglykoside auf Basis kurzkettiger Alkohole, Polyethylenglykol oder Eisen-(III)-Ionen, die aber den Nachteil aufweisen, daß sie die Tensideigenschaften bzw. die Farbe beeinträchtigen.

30 Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, eine konzentrierte Tensidzusammensetzung auf der Basis von Alkylglucosiden zu finden, bei der eine Lagerung der Glucoside bei Temperaturen unterhalb von 35 °C möglich ist, ohne daß die Pumpfähigkeit der Produkte durch Bildung von kristallinen Agglomeraten beeinträchtigt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine lagerstabile, konzentrierte, wäßrige Tensidzusammensetzung, enthaltend Alkylglucoside der Formel



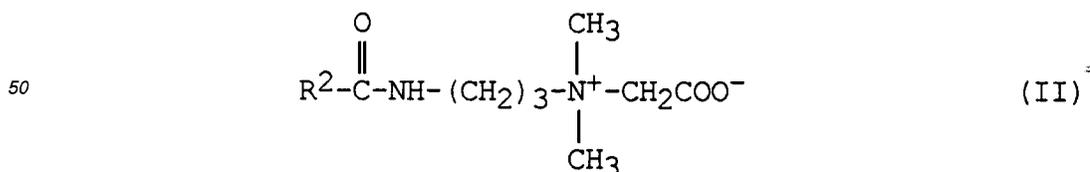
wobei

40 R^1 ein Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, bedeutet, wobei mindestens 50 % der Reste 12 oder mehr C-Atome aufweisen und

G der Glucosid-Rest und

p eine Zahl von 1 bis 3 ist,

45 und Betaine der Formel



55 in der

R^2 ein Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen ist,

im Gewichtsverhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9, wobei der Gesamtensidgehalt mindestens 25 Gew.-% Feststoffgehalt beträgt.

Das Mischungsverhältnis zwischen Betain und Alkylglucosid kann dabei über einen weiten Bereich von 9 : 1 bis 1 : 9 variiert werden; bevorzugt ist der Bereich von 7 : 3 bis 3 : 7, wobei der Gesamtensidgehalt zwischen 25 und 50 %, berechnet als Feststoffgehalt, liegen sollte.

5 Besonders geeignet ist eine Tensidzusammensetzung, bei der das Gewichtsverhältnis Alkylglucosid : Betain 7 : 4,5 bis 3 : 7 und der Gesamtensidgehalt, berechnet als Feststoff, über 35 % beträgt.

Eine bevorzugte Alkylrest-Verteilung im Alkylglucosid ist

10

C ₈	< 3 %
C ₁₀	< 3 %
C ₁₂	50 bis 100 %
C ₁₄	10 bis 40 %
C ₁₆	0 bis 15 %
C ₁₈	0 bis 10 %

15

20

Gemische aus Alkylglycosiden und Betainen sind aus JP-A-90-187499 bekannt. Dabei soll der Betain-Zusatz die Tieftemperaturstabilität von verdünnten Tensidformulierungen, wie sie als Shampoos oder Geschirrspülmittel Einsatz finden, auf Basis dieses Gemisches verbessern. Unter Tieftemperaturstabilität wird in diesem Zusammenhang die Stabilität einer Tensidlösung mit 15 % Tensidgehalt bei 5 °C verstanden.

25

Es wurde nun überraschend gefunden, daß in den erfindungsgemäßen konzentrierten Tensidzusammensetzungen die Kristallisationsneigung der längerkettigen Alkylglucoside so weit herabgesetzt wird, daß konzentrierte, wäßrige Zusammensetzungen hergestellt werden können, die auch bei Temperaturen unter 35 °C keine Kristallisationsneigung zeigen und über Monate lager- und farbstabil sind. Diese Mischungen sind somit auch bei üblichen Umgebungstemperaturen im Bereich von 10 bis 25 °C stabil und lagerfähig.

30

Alkylglycoside stellen bekannte Stoffe dar, die aus Fettalkoholen und reduzierenden Zuckern erhalten werden können (siehe z. B. EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977).

Die Alkylglycoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose, ableiten. Technische Bedeutung haben dabei nur die Alkylglucoside erlangt.

35

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad, d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglucosiden, an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 3. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkylglucosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglucoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglucoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt.

40

Der Alkylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typischerweise liegen sie als technische Gemische vor.

Geeignete Betaine sind beispielsweise in den Patentschriften DE 29 26 479 und DE 42 07 386 beschrieben. Die Betaine weisen im allgemeinen eine Fettsäureverteilung auf, die sich von natürlichen oder gehärteten Fetten ableiten kann. Hier sind insbesondere die aus Cocosfett oder auch Palmkernfett abgeleiteten Fettsäureverteilungen zu nennen.

45

Es ist aber auch möglich, Betaine zu verwenden, die nicht das vollständige Spektrum des Cocosfettes aufweisen. Beispiele sind Betaine mit stark verminderten Anteilen an Capryl- und Caprinresten oder ein Betain, das sich ausschließlich von Laurinsäure ableitet.

Die erfindungsgemäßen Gemische können durch einfaches Mischen von handelsüblichen Alkylglucosid- und Betainlösungen hergestellt werden. Das Mischen kann bei Raumtemperatur oder, um eine geringere Viskosität zu erzielen, bei schwach erhöhter Temperatur von 30 bis 80 °C stattfinden. Während des Mischvorganges können in geringen Mengen auch andere Stoffe, die z. B. zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes benötigt werden, hinzugegeben werden. Zu diesem Zweck werden organische oder anorganische Säuren und Laugen Verwendung finden. Bevorzugt wird ein schwach saurer pH-Wert mit Hilfe von Salzsäure oder Natronlauge eingestellt. Die Mischungen können natürlich auch aus festen Ausgangsstoffen durch Lösen in Wasser hergestellt werden.

55

Die erfindungsgemäßen tensidischen Zusammensetzungen sind lagerstabil und zeigen keine Kristallisationstendenzen. Sie weisen eine ausgezeichnete tensidische Wirkung auf und besitzen hervorragende schmutzlösende und dabei hautfreundliche Eigenschaften. Sie eignen sich zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten der Haar- und Körperpflege, in denen sie üblicherweise in Mengen von 3 bis 30 % (bezogen auf die wäßrige Zubereitung) eingesetzt werden.

EP 0 728 836 A2

Je nach Einsatzzweck können übliche Inhaltsstoffe, wie Cotenside, Builder, Farbstoffe, Viskositätsregler und Duftstoffe zugesetzt werden.

Beispiele 1 bis 6

5

Aus Alkylglucosiden (APG) und Cocosfettsäureamidopropylbetainen (CAPB) werden wäßrige Lösungen hergestellt.

Die Lösungen der Alkylglucoside sind charakterisiert durch die Konzentration, die Verteilung der Alkylreste und den Oligomerisierungsgrad:

10

Lösung A)

Alkylglucosid:

15 Konzentration 50 Gew.-%

20

Zusammensetzung der Alkylreste:	C ₈	10 %
	C ₁₀	10 %
	C ₁₂	58 %
	C ₁₄	14 %
	C ₁₆	6 %
	C ₁₈	2 %
Oligomerisierungsgrad:	n = 1,26	

25

30

Lösung B)

35

Alkylglucosid:

Konzentration 50 Gew.-%

40

Zusammensetzung der Alkylreste:	C ₈	1 %
	C ₁₀	1 %
	C ₁₂	68 %
	C ₁₄	25 %
	C ₁₆	5 %
Oligomerisierungsgrad:	n = 1,52	

45

50

Die Cocosfettsäureamidopropylbetaine sind charakterisiert durch die Konzentration an Betain, Fettsäure und Natriumchlorid sowie die Verteilung der Fettsäurereste des Betains und der Fettsäure:

55

Lösung C)

Cocosfettsäureamidopropylbetain:

5

10

Betainkonzentration	30 %
Fettsäurekonzentration	0,6%
Natriumchloridkonzentration	5,9%

15

20

25

Zusammensetzung der Fettsäurereste:	C ₈	7 %
	C ₁₀	7 %
	C ₁₂	48 %
	C ₁₄	17 %
	C ₁₆	12 %
	C ₁₈	9 %

Lösung D)

30

Cocosfettsäureamidopropylbetain:

35

40

Betainkonzentration	35 %
Fettsäurekonzentration	1,8%
Natriumchloridkonzentration	7,0%

45

50

55

Zusammensetzung der Fettsäurereste:	C ₈	7 %
	C ₁₀	6 %
	C ₁₂	50 %
	C ₁₄	17 %
	C ₁₆	11 %
	C ₁₈	9 %

Die wäßrigen Lösungen der Alkylglucoside A oder B werden mit den Cocosfettsäureamidopropylbetainlösungen C oder D gemischt, so daß die in der Tabelle aufgeführten Lösungen (Beispiele 1 bis 6) entstehen. Dies geschieht, indem die Lösung des Cocosfettsäureamidopropylbetains in einem geeigneten Glasgefäß vorgelegt, auf 50 bis 55 °C erwärmt und die Lösung des Alkylglucosids unter Rühren langsam hinzugegeben wird.

EP 0 728 836 A2

Die Lösungen werden bei 20 °C 3 Monate gelagert, außerdem werden einige auch 2 Wochen bei -5 °C und +10 °C gelagert. Die Lösungen der reinen Alkylglucoside sind nach einer Lagerung von weniger als 2 Wochen bei 20 °C aufgrund der Bildung von kristallinen Anteilen nicht mehr fließfähig, während alle erfindungsgemäßen Lösungen, die sowohl Alkylglucosid als auch Cocosfettsäureamidopropylbetain enthalten, auch nach 6wöchiger Lagerung unverändert und nach wie vor flüssig sind.

Ergebnisse

Beispiel	Lösung	Anteil Lösung APG [%]	Anteil Lösung CAPB [%]	Zeit bis zur Bildung erster Kristalle bei 20 °C [Tagen]	Aussehen nach 6wöchiger Lagerung bei 20 °C
	A	100	0	13	weiß, fest
	B	100	0	10	weiß, fest
1)	A+C	10	90	keine Kristallbildung	unverändert, klar, flüssig
2)	A+C	19	81	keine Kristallbildung	unverändert, klar, flüssig
3)	B+D	29	71	keine Kristallbildung	unverändert, trüb, viskos
4)	B+D	50	50	keine Kristallbildung	unverändert, trüb, strukturviskos
5)	A+C	75	25	keine Kristallbildung	unverändert, klar, viskos
6)	B+D	87	13	keine Kristallbildung	unverändert, klar, viskos

Die Zusammensetzungen, die in den Beispielen 3 und 4 beschrieben sind, werden bei Lagerung bei -5 °C milchig trüb und fest; sie weisen nach Erwärmung auf 20 °C eine gegenüber dem Vorzustand unveränderte stabile Beschaffenheit auf. Diese Zusammensetzungen sind auch während einer 2wöchigen Lagerung bei +10 °C stabil, die Viskosität ist bei dieser Temperatur erwartungsgemäß höher als bei 20 °C, so daß die Lösungen vorzugsweise bei 20 °C gehandhabt werden sollten.

Beispiel 7

Die Lösungen, die in den Beispielen 3 und 4 beschrieben sind, werden mit konzentrierter Salzsäurelösung (36,5 Gew.-%) auf pH 5,5 eingestellt. Ihre Überprüfung auf mikrobiologische Stabilität, durchgeführt nach DAB 10 (Deutsches Arzneibuch) ergibt, daß beide Produkte stabil sind und eines Zusatzes von Konservierungsmittel nicht bedürfen.

Patentansprüche

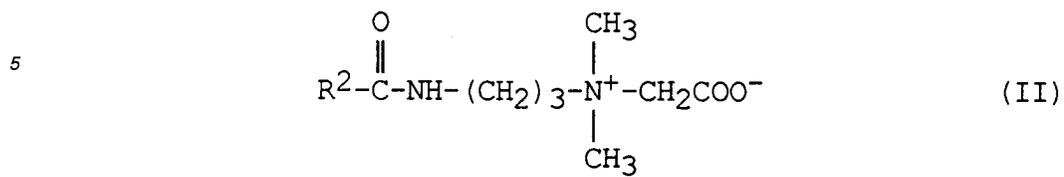
1. Lagerstabile, konzentrierte, wäßrige Tensidzusammensetzung, enthaltend Alkylglucoside der Formel



wobei

- R¹ ein Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, bedeutet, wobei mindestens 50 % der Reste 12 oder mehr C-Atome aufweisen und
G der Glucosid-Rest und
p eine Zahl von 1 bis 3 ist,

und Betaine der Formel



10 in der

R^2 ein Alkylrest mit 7 bis 17 C-Atomen ist,

15 im Gewichtsverhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9, wobei der Gesamttensidgehalt mindestens 25 Gew.-% Feststoffgehalt beträgt.

2. Tensidzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der das Gewichtsverhältnis Alkylglucosid : Betain 7 : 4,5 bis 3 : 7 und der Gesamttensidgehalt, berechnet als Feststoff, über 35 % beträgt.

20

25

30

35

40

45

50

55