

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/022966 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C11D 1/10**,  
A61K 7/48, C11D 3/20, 1/83

**FABRY, Bernd** [DE/DE]; Danziger Strasse 31, 41352 Kornschenbroich (DE). **RATHS, Hans-Christian** [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 13, 40789 Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09727

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, ID, JP, KR, MX, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. August 2002 (30.08.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

(30) Angaben zur Priorität:  
101 44 264.5 8. September 2001 (08.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMID, Karl, Heinz** [DE/DE]; Stifterstrasse 10, 40822 Mettmann (DE).

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

(54) Title: DETERGENT PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: DETERGENSZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous detergent preparations containing: (a) N-acylamino acids or their salts and (b) polyols and/or polyol fatty acid ester.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden wässrige Detergenzubereitungen, enthaltend (a) N-Acylaminosäuren bzw. deren Salze und (b) Polyole und/oder Polyolfettsäureester.



WO 03/022966 A1

## Detergensezubereitungen

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der anionischen Tenside und betrifft neue Mischungen von N-Acylaminosäuren und ausgewählten Stabilisatoren, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung der Stabilisatoren zur Verbesserung der Kältestabilität von wässrigen N-Acylaminosäurezubereitungen.

### Stand der Technik

Aus dem Stand der Technik sind N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise N-Acylglutamate, als milde Co-Tenside für den Einsatz in kosmetischen Zubereitungen bekannt. Sie werden durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe der Aminosäure bzw. des Aminosäuresalzes in Gegenwart von Basen, wie z.B. NaOH, in wässrigem Medium hergestellt. Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von Druckschriften bekannt, die sich mit den näheren Parametern der Acylierung befassen. So beschreibt beispielsweise die Europäische Patentschrift **EP 0827950 A1** die Acylierung ohne Zusatz von Lösungsmitteln jedoch unter Anwendung hoher Rührenergie. Gegenstand der Patentanmeldung **EP 0857717 A1** ist ein Verfahren zur Herstellung von Acylaminosäuren durch Umsetzung von Aminosäuren mit Fettsäurehalogeniden in Gegenwart von Wasser, Alkali und Polyolen in konventionellen Rührbehältern im Sinne einer Eintopfreaktion. Ungelöst ist jedoch bislang das Problem der unzureichenden Kältebeständigkeit der auf diese Weise erhaltenen mehr oder minder konzentrierten wässrigen Detergensezubereitungen, die eine starke Tendenz zeigen, sich im Laufe der Zeit - zumal bei Temperaturen unter 10 °C, wie sie bei der Außenlagerung ohne weiteres vorkommen - einzutrüben oder gar feste Ausscheidungen zu bilden. So kann sich bei der Lagerung einer Acylglutamatpaste mit einem Feststoffgehalt von rund 25 Gew.-% schon nach wenigen Tagen ein Bodensatz von rund 10 Gew.-% Aktivstoff bilden. Dies ist aus ökonomischer Sicht natürlich absolut unerwünscht, da er nicht nur das Erscheinungsbild des Produktes signifikant verschlechtert, sondern es vor allem auch erforderlich macht, die zumeist in Fässern abgefüllte Ware unter Rühren zu erwärmen, um die Kristalle wieder in Lösung zu bringen.

Aus diesem Grunde hat die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, neue Detergensezubereitungen auf Basis von N-Acylaminosäuren oder deren Salzen zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind, d.h. ein gegenüber den Produkten des Stands der Technik deutlich

verbessertes Kälteverhalten aufweisen und bei Temperaturen unter 10, vorzugsweise unter 5 °C weder eintrüben noch eine nennenswerte Menge (kleiner 1 Gew.-%) an Aktivsubstanz abscheiden.

### **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind wässrige Detergensen Zubereitungen, enthaltend

- (a) N-Acylaminosäuren bzw. deren Salze und
- (b) Polyole und/oder Polyolfettsäureester.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Zusatz schon geringer Mengen von Polyolen und insbesondere von Polyolfettsäureestern die Kältestabilität von wässrigen N-Acylaminosäurepasten signifikant verbessert. Durch den Zusatz von Alkylenglycolfettsäureestern in Mengen von 0,05 Gew.-% kann die Kältebeständigkeit von 25 Gew.-%igen N-Acylglutamatpasten beispielsweise auf Temperaturen bis unter 5 °C abgesenkt werden., d.h. bei Lagerung der Pasten über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen werden weniger als 1 Gew.-% Ausscheidungen beobachtet.

### **N-Acylaminosäuren**

Die N-Acylaminosäuren, die die Komponente (a) bilden können sich grundsätzlich von allen  $\alpha$ -Aminosäuren ableiten, welche mit Fettsäurehalogeniden zu N-Acylaminosäuren acyliert werden können. Vorzugsweise kommen als Aminosäuren Glutaminsäure, Sarkosin, Asparaginsäure, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Hydroxyprolin, Glycin, Serin, Cystein, Cystin, Threonin, Histidin sowie deren Salze und insbesondere Glutaminsäure, Sarkosin, Asparaginsäure, Glycin, Lysin sowie deren Salze in Frage. Die Aminosäuren können in optisch reiner Form oder als racemische Gemische eingesetzt werden. Vorzugsweise leiten sich die Aminosäurereste der N-Acylaminosäuren von der Glutaminsäure und/oder der Asparaginsäure ab, d.h. bevorzugt ist der Einsatz von N-Acylglutamaten bzw. N-Acylaspartaten.

Des weiteren können sich die Acylreste der N-Acylaminosäuren von Fettsäuren der Formel (I) ableiten,

**R<sup>1</sup>CO-OH**

**(I)**

in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Acylreste, die sich von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure und Erucasäure

sowie deren technischen Gemischen ableiten. Vorzugsweise leiten sich die N-Acylaminosäuren von technischen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettsäuren ab.

Die N-Acylaminosäuren können in saurer Form vorliegen, in der Regel werden aber deren Salze, vorzugsweise deren Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt. Besonders bevorzugt sind die Natrium- und die Triethanolammoniumsalze. In Summe bevorzugt sind Detergensgemische, die als N-Acylaminosäuren N-Cocoylglutamat enthalten.

### Polyole und Polyolfettsäureester

Polyole, die als Kältestabilisatoren in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;

Unter den Polyolen ist der Einsatz von Alkylenglycolen, speziell Ethylenglycol, Diethylenglycol und insbesondere Propylenglycol bevorzugt.

Als Stabilisatoren noch wirksamer haben sich Polyolfettsäureester erwiesen. Typische Beispiele sind:

- Fettsäurepartialglyceride, wie insbesondere Mono- und/oder Diglyceride,
- Alkylenglycolfettsäureester, insbesondere Ethylenglycolester, Diethylenglycolester und Propylenglycolester
- Niedrigalkylglucosidfettsäureester, insbesondere Butylglucosidester sowie
- Methylolfettsäurepartialester, insbesondere Ester des Trimethylolpropans und des Pentaerythrits.

Die Fettsäurekomponente der genannten Ester kann sich von den bereits oben genannten Fettsäuren der Formel (I) ableiten, so dass auf eine Wiederholung verzichtet werden kann. Vorzugsweise sind als Komponente (b) Polyolfettsäureester enthalten, deren Acylrest mit dem der N-Acylaminosäuren übereinstimmen. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich Alkylenglycolmono- und/oder Alkylenglycoldicocylester, speziell Propylenglycolmono- und/oder Propylenglycoldicocylester als besonders wirksame Stabilisatoren erwiesen. Die Einsatzmengen der Stabilisatoren kann bezogen auf die Aktivsubstanz der fertigen Zubereitungen 0,01 bis 1 Gew.-% betragen. Bezogen auf eine etwa 25 Gew.-%ige Zubereitung sind Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% typisch, wobei die Zusatzmenge für die besonders bevorzugten Polyolfettsäureester, speziell die Propylenglycoldicocylester eher im unteren Bereich anzusetzen ist, also bei 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

### Detergensen Zubereitungen

Die erfindungsgemäßen Detergensen Zubereitungen zeichnen sich in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dadurch aus, dass sie

- (a) 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% N-Acylaminosäuren bzw. deren Salze und
- (b) 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% Polyole und/oder Polyolfettsäureester

mit der Maßgabe enthalten, dass sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls niederen aliphatischen Alkoholen zu 100 Gew.-% ergänzen. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Pasten beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 50 bis 80 und insbesondere 60 bis 75 Gew.-%. Der Gehalt an niederen Alkoholen, insbesondere Ethanol oder Isopropylalkohol kann 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% betragen.

### Herstellverfahren

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Acylaminosäuren bzw. deren Salzen, bei dem man

- (a) in einem Reaktor eine Mischung aus mindestens einer Aminosäure oder deren Salz und einer Alkaliquelle vorlegt und diese in einem Mischelement mit Fettsäurehalogeniden der Formel (II),



(II)

in der  $R^2$  für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chlor, Brom oder Iod steht, versetzt und

(b) der Reaktionsmischung anschließend Polyole und/oder Polyolfettsäureester zusetzt.

Die Aminosäuren oder deren Salze werden bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Detergengemische in Mengen von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-%-bezogen auf die Startmischung -, d.h. vor Säurechloridzugabe, eingesetzt. Typische Beispiele für geeignete Säurechloride sind Nonanoylchlorid, Decanoylchlorid, Undecanoylchlorid, Lauroylchlorid, Tridecanoylchlorid, Myristoylchlorid, Palmitoylchlorid, Stearoylchlorid, Oleoylchlorid und auch deren Gemische. Die Fettsäurehalogenide werden bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Detergengemische im Molverhältnis acylierbare Verbindung / Säurehalogenid = 1 bis 1,5 besonders bevorzugt von 1,15 bis 1,3 eingesetzt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird im Reaktor eine Alkaliquelle vorgelegt. Unter der Alkaliquelle wird im Sinne der Erfindung in Wasser oder in einer Mischung aus Wasser und/oder mindestens einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel gelöstes Alkalihydroxid oder -carbonat verstanden. Vorzugsweise wird eine wässrige Lösung von Alkalihydroxid oder in Wasser und wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln gelöstes Alkalihydroxid, insbesondere Natriumhydroxid eingesetzt. Hierbei wird die Alkalimenge so bemessen, dass sich ein pH-Wert der Startmischung aus Aminosäure oder Aminosäuresalz von 10 bis 12,5, bevorzugt von 11,5 bis 12,5 einstellt.

Die Acylierung kann in Gegenwart wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer organischer Lösungsmittel durchgeführt werden, wofür beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, t-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Trimethylhexanol, Glycerin, Ethylenglycol, 2-Methyl-Propandiol-1,3, Propylenglycol, Dipropylenglycol, 1,3 Butylenglycol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, Isopentyldiol, Sorbitol, Xylitol, Mannitol, Erythritol, Pentaerythritol, Ethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 1-Amino-propanol-2, 1-Amino-butanol-2, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-ethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Isopropoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Ethoxy-2-propanol, 1-Propoxy-2-propanol, 1-Isopropoxy-2-propanol, 1-Butoxy-2-propanol, 1-Isobutoxy-2-propanol, Methoxyisopropanol, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether, Diethylenglycolmonopropylether, Diethylenglycolmonoisopropylether, Diethylenglycolmonobutylether, Triethylenglycolmonomethylether, Triethylenglycolmonoethylether, Triethylenglycolmonopropylether, Triethylenglycolmonoisopropylether, Triethylenglycolmonobutylether, Dipropylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonoethylether, Dipropylenglycolmonopropylether, Dipropylenglycolmonoisopropylether, Dipropylenglycolmonobutylether, Hexylenglycol, Triacetin, Propylencarbonat, Glycerincarbonat in Frage kommen. Diese Lösungsmittel werden ebenfalls zusammen mit der Aminosäure und der Alkaliquelle im Reaktor vorgelegt. Die Lösungsmittelmenge kann typischerweise 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 9 und insbesondere 0,2 bis 2,0 Gew.-% - bezogen auf die wässrige Tensidpaste mit einem Wassergehalt von 30 – 65 % - betragen.

Abbildung 1 zeigt ein Fließschema des Herstellungsverfahrens, welches nachfolgend detailliert beschrieben wird: In einen Reaktor wird eine Mischung aus mindestens einer Aminosäure oder deren Salz, vorzugsweise eine wässrige Lösung einer Aminosäure oder deren Salz und eine Alkaliquelle, vorzugsweise in Wasser und/oder wässrigen organischen Lösungsmitteln gelöstes Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat, vorgelegt und auf 10 bis 20 °C abgekühlt. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können weiterhin – wie zuvor beschreiben – wasserlösliche organische, vorzugsweise leichtflüchtige Lösungsmittel zugesetzt werden. Der Reaktor und auch das Kreislaufsystem sind mit einem Kühlmantel versehen, der die Abführung der Reaktionswärme gewährleistet und eine maximale Temperatur von 20 bis 25 °C gewährleistet. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit Alkalilösung, vorzugsweise Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschließend wird das Fettsäurehalogenid und die Alkalilösung simultan so zudosiert (siehe Anlagenkonzept), dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Die Dosierung der beiden Reaktanden erfolgt bei der Alkaliquelle in den Reaktor vorzugsweise getaucht, d.h. unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmischung, und bei dem Fettsäurechlorid aus dem Vorlagebehälter in oder vor das Mischelement (Mischer). Als Mischelement werden im Sinne der Erfindung dynamische oder statische Mischer verstanden. Unter Mischer sind gekapselte Aggregate zu verstehen, die einen Luftzutritt während des Mischvorgangs ausschließen. Das können dynamische Mischer mit beweglichen und ggf. zusätzlichen feststehenden Einbauten oder statische Mischer mit allein feststehenden Einbauten (Mischung unter Nutzung der Strömungsenergie) sein. Der Reaktor und das Mischelement sind über ein Kreislaufsystem miteinander verbunden. Eine Kreislaufpumpe sorgt während der gesamten Umsetzung für die Umwälzung der Reaktionsmischung, wobei die Rückfuhr der Mischung in den Reaktor getaucht erfolgt, d.h. unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmischung. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man im Mischer noch 2 bis 5, vorzugsweise 2 Stunden bei 20 bis 25 °C nach und erhitzt dann weitere 2 bis 5, vorzugsweise 2 Stunden auf 60 bis 80 °C. Sofern als weitere Komponenten organische Lösungsmittel zugesetzt wurden, können diese aus der Reaktionsmischung durch Destillation, vorzugsweise Vakuumdestillation oder Wasserdampfdestillation wieder entfernt werden.

Da diese Lösungsmittel in der Regel als Azeotrop mit Wasser überdestillieren, wird der damit verbundene Konzentrationsanstieg durch Zusatz einer adäquaten Wassermenge wieder ausgeglichen. Vorzugsweise wird diese Destillation unter gleichzeitiger Zudosierung von Wasserdampf durchgeführt, was einerseits das Schaumaufkommen während der Destillation reduziert, andererseits den Wasserverlust ausgleicht. Die Destillation wird bevorzugt bei 60 bis 80 °C und einem Druck von 200 bis 400 mbar durchgeführt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die organischen Lösungsmittel nach Reaktionsende aus der Mischung größtenteils durch Destillation und anschließend noch vorhandene geringe Mengen an Lösungsmittel mit Hilfe einer sogenannten Fryma-Anlage entfernt. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Entfernung des Lösungsmittels aus der Mischung auch mittels eines Membranverfahrens erfolgen.

Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und stellt den pH-Wert des Reaktionsgemischs durch Zugabe verdünnter Salzsäure auf ca. 10 ein. Die Reaktionslösung enthält ca. 25 bis 30 Gew.-% acylierte Aminosäure. Um das Aufkommen von Schaum möglichst gering zu halten wird im Reaktor nur mit einer Drehzahl von < 60/min, vorzugsweise < 30/min gerührt. Durch die Mischung unter Luftausschluss wird eine Schaumbildung während der gesamten Fahrzeit vermieden. Anschließend erfolgt unter Rühren die Zugabe der Stabilisatoren.

### **Gewerbliche Anwendbarkeit**

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von Polyolen und/oder Polyolfettsäureestern als Stabilisatoren zur Verbesserung des Kälteverhaltens von wässrigen Zubereitungen von N-Acylaminosäuren bzw. deren Salzen in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel.

### **Kosmetische Zubereitungen**

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische können zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/ Fett-Massen oder Stiftpräparaten dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Co-Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydro trope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

### **Co-Tenside**

Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Co-Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotri-



glyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

### Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylrucacat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Steaylrucacat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylsteat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylrucacat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyleleat, Behenylbehenat, Behenylrucacat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyleleat, Erucylbehenat und Erucylerucacat. Daneben eignen sich Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub>-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten

C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, wie z.B. Dicaprylyl Carbonate (Cetiol® CC), Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z.B. Dicaprylyl Ether (Cetiol® OE), Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

### Emulgatoren

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;

- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1, TR-2) von Goodrich;
- Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarbonat.

➤ Ethylenoxidanlagerungsprodukte

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

➤ Partialglyceride

Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid,

Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

➤ Sorbitanester

Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitan-dioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesqui-tartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitan-dimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

➤ Polyglycerinester

Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chime-xane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

➤ Anionische Emulgatoren

Typische anionische Emulgatoren sind aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure.

➤ Amphotere und kationische Emulgatoren

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropion-säuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropion-säuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe.. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Schließlich kommen auch Kationentenside als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquater-nierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Fette und Wachse

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, d.h. feste oder flüssige pflanzliche oder tierische Produkte, die im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen, als Wachse kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs),

Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage. Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC). Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kepheline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage.

#### Perlglanzwachse

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldiesterat; Fettsäurealkanamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxy-substituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

#### Konsistenzgeber und Verdickungsmittel

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Als besonders wir-

kungsvoll haben sich auch Bentonite, wie z.B. Bentone® Gel VS-5PC (Rheox) erwiesen, bei dem es sich um eine Mischung aus Cyclopentasiloxan, Disteardimonium Hectorit und Propylencarbonat handelt. Weiter in Frage kommen Tenside, wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

### Überfettungsmittel

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

### Stabilisatoren

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

### Polymere

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyl-diallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

### Siliconverbindungen

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt.

### UV-Lichtschutzfilter und Antioxidantien

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-iso-propylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;



- Ester der Benzalmonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexyl-ester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Besonders günstige Kombinationen bestehen aus den Derivate des Benzoylmethans, z.B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimsäure-2-ethyl-hexylester (Octocrylene) in Kombination mit Ester der Zimsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimsäureisoamylester. Vorteilhaft werden dergleichen Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert.

Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B.

Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Dimethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

### Biogene Wirkstoffe

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte,  $\beta$ -Glucane, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide,

essentielle Öle, Pflanzenextrakte, wie z.B. Prunusextrakt, Bambaranussextrakt und Vitaminkomplexe zu verstehen.

### Deodorantien und keimhemmende Mittel

Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren.

#### ➤ Keimhemmende Mittel

Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)-phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

#### ➤ Enzyminhibitoren

Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

➤ Geruchsabsorber

Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

➤ Antitranspirantien

Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- adstringierende Wirkstoffe,
- Ölkomponenten,
- nichtionische Emulgatoren,
- Coemulgatoren,
- Konsistenzgeber,
- Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexierungsmittel und/oder
- nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2. Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:

- entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,
- synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- öllösliche Parfümöle.

Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

Filmbildner

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

### Antischuppenwirkstoffe

Als Antischuppenwirkstoffe kommen Pirocton Olamin (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2-(1H)-pyridinonmonoethanolaminsalz), Baypival® (Climbazole), Ketoconazol®, (4-Acetyl-1-{4-[2-(2,4-dichlorphenyl) r-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxylan-c-4-ylmethoxyphenyl]}piperazin, Ketoconazol, Elubiol, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyehtylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelrizonolpolyehtoxylat, Schwefel-teer Destillate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undexylensäure Monoethanolamid Sulfosuccinat Na-Salz, Lamepon® UD (Protein-Undecylensäurekondensat), Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion und Magnesiumpyrithion / Dipyrithion-Magnesiumsulfat in Frage.

### Quellmittel

Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

### Insekten-Repellentien

Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylamionopropionate in Frage

### Selbstbräuner und Depigmentierungsmittel

Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhibitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Ferulasäure, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

### Hydrotrope

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein.

### Konservierungsmittel

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die unter der Bezeichnung Surfacine® bekannten Silberkomplexe und die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

### Parfümöle und Aromen

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt. Als Aromen kommen beispielsweise Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Sternanisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Citronenöl, Wintergrünöl, Nelkenöl, Menthol und dergleichen in Frage.

### Farbstoffe

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden. Beispiele sind Kochenillerot A (C.I. 16255), Patentblau V (C.I.42051), Indigotin (C.I.73015), Chlorophyllin (C.I.75810), Chinolingelb (C.I.47005), Titandioxid (C.I.77891), Indanthrenblau RS (C.I. 69800) und Krapplack (C.I.58000). Als Lumineszenzfarbstoff kann auch Luminol enthalten sein. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.



## Beispiele

---

### Beispiel 1.

In einem 15 m<sup>3</sup> Reaktor werden 1300 kg Wasser, 10 kMol = 1870 kg Mononatriumglutamat (x 1 H<sub>2</sub>O), 100 kg Isopropylalkohol und 1100 kg 33 Gew.-%ige Natronlauge vorgelegt und gerührt, bis eine blanke Lösung entsteht. Dann wird auf 10 bis 20 °C abgekühlt. Der Reaktor und auch der Kreislauf sind mit einem Kühlmantel versehen, der die Abführung der Reaktionswärme gewährleistet und eine maximale Temperatur von 20 bis 25 °C gewährleistet. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit 11%iger Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschließend werden 7,7 kMol = 1825 kg Cocoylfettsäurechlorid und simultan 4500 kg 11Gew.-%ige NaOH so zudosiert, dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Die Dosierung der beiden Reaktanden erfolgt bei der Natronlauge in den Reaktor vorzugsweise getaucht, d.h. unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmischung, und bei dem Säurechlorid aus dem Vorlagebehälter in oder vor den Mischer. Eine Kreislaufpumpe sorgt während der gesamten Umsetzung für die Umwälzung der Reaktionsmischung, wobei die Rückfuhr der Mischung in den Reaktor getaucht erfolgt, d.h. unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmischung. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man im Reaktor noch ca. 2 Stunden bei 20 bis 25 °C nach und erhitzt dann weitere ca. 2 Std. auf 60 bis 80 °C. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und stellt den pH-Wert des Reaktionsgemischs durch Zugabe verdünnter Salzsäure auf ca. 10 ein. Dann gibt man 220 kg Propylenglykol und 11 kg Propylenglykol-Ester hinzu. Eine 1 kg-Probe des Produkts wird 10 Tage bei 5 °C gelagert und ist nach dieser Lagerzeit klar-blank. Der Gehalt an C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Acyglutamat-di-Natriumsalz im Fertigprodukt liegt bei 26%.

### Vergleichsbeispiel V1.

In einem 15 m<sup>3</sup> Reaktor werden 1300 kg Wasser, 10 kMol = 1870 kg Mononatriumglutamat (x 1 H<sub>2</sub>O), 100kg Isopropylalkohol und 1100 kg 33 Gew.-%ige Natronlauge vorgelegt und gerührt, bis eine blanke Lösung entsteht. Dann wird auf 10 bis 20 °C abgekühlt. Der Reaktor und auch der Kreislauf sind mit einem Kühlmantel versehen, der die Abführung der Reaktionswärme gewährleistet und eine maximale Temperatur von 20 bis 25 °C gewährleistet. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit 11 Gew.-%iger Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschließend werden 7,7 kMol = 1825 kg Cocoylfettsäurechlorid und simultan 4500 kg 11%ige NaOH so zudosiert, dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Die Dosierung der beiden Reaktanden erfolgt bei der Natronlauge in den Reaktor vorzugsweise getaucht, d.h. unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmischung, und bei dem Säurechlorid aus dem Vorlagebehälter in oder vor den Mischer. Eine Kreislaufpumpe sorgt während der gesamten Umsetzung für die Umwälzung der Reaktionsmischung, wobei die Rückfuhr der Mischung in den Reaktor getaucht erfolgt, d.h. unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmi-

schung. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man im Reaktor noch ca. 2 Stunden bei 20 bis 25 °C nach und erhitzt dann weitere ca. 2 Std. auf 60 bis 80 °C. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und stellt den pH-Wert des Reaktionsgemischs durch Zugabe verdünnter Salzsäure auf ca. 10 ein. Dann gibt man 220 kg Propylenglykol hinzu. Eine 1 kg-Probe des Produkts wird 10 Tage bei 5 C gelagert. Die Probe ist nach dieser Lagerzeit stark trübe und zeigt ca. 10 % Bodensatz.

## Patentansprüche

---

1. Wässrige Detergenezubereitungen, enthaltend
  - (a) N-Acylaminosäuren bzw. deren Salze und
  - (b) Polyole und/oder Polyolfettsäureester.
2. Detergenezubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die Aminosäurereste der N-Acylaminosäuren (Komponente a) von der Glutaminsäure und/oder der Asparaginsäure ableiten.
3. Detergenezubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die Acylreste der N-Acylaminosäuren (Komponente a) von Fettsäuren der Formel (I) ableiten,



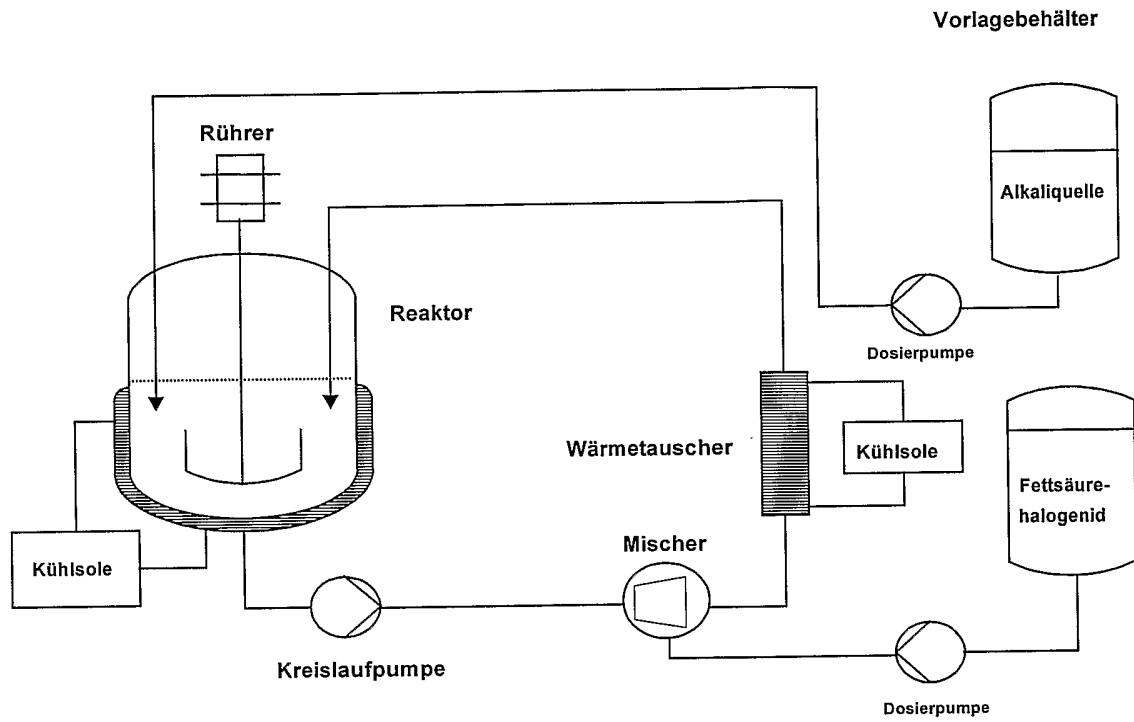
(I)

in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1 bis 3 Doppelbindungen steht.

4. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, sich die Acylreste der N-Acylaminosäuren (Komponente a) von  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Kokosfettsäuren ableiten.
5. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die N-Acylaminosäuren als Alkali- und/oder Ammoniumsalze vorliegen.
6. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (a) N-Cocoylglutamat enthalten.
7. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (b) Polyole enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Glycerin, Alkylenglycolen, technischen Oligoglyceringemischen mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10, Metholverbindungen, Niedrigalkylglucosiden, Zuckeralkoholen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Zuckern mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose und Aminosackern

8. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (b) Polyolester enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Fettsäurepartialglyceride, Alkylenglycolfettsäureester, Niedrigalkylglucosidfettsäureester sowie Methylolfettsäurepartialester.
9. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (b) Polyolfettsäureester enthalten, deren Acylrest mit dem der N-Acylaminosäuren übereinstimmen.
10. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Komponente (b) Alkylenglycolmono- und/oder Alkylenglycoldicocylester enthalten.
11. Detergenezubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie
  - (a) 1 bis 50 Gew.-% N-Acylaminosäuren bzw. deren Salze und
  - (b) 0,01 bis 1 Gew.-% Polyole und/oder Polyolfettsäureester
 mit der Maßgabe enthalten, dass sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls niederen aliphatischen Alkoholen zu 100 Gew.-% ergänzen.
12. Detergenezubereitungen nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wassergehalt 50 bis 80 Gew.-% beträgt.
13. Detergenezubereitungen nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an niederen Alkoholen 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.
14. Verfahren zur Herstellung von N-Acylaminosäuren bzw. deren Salzen, bei dem man
  - (a) in einem Reaktor eine Mischung aus mindestens einer Aminosäure oder deren Salz und einer Alkaliquelle vorlegt und diese in einem Mischelement mit Fettsäurehalogeniden der Formel (II),
 
$$\text{R}^2\text{COX} \quad (\text{II})$$
 in der  $\text{R}^2$  für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chor, Brom oder Iod steht, versetzt und

- (b) der Reaktionsmischung anschließend Polyole und/oder Polyolfettsäureester zusetzt.
15. Verwendung von Polyolen und/oder Polyolfettsäureestern als Stabilisatoren zur Verbesserung des Kälteverhaltens von wässrigen Zubereitungen von N-Acylaminosäuren bzw. deren Salzen.

Abb.1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09727

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D1/10 A61K7/48 C11D3/20 C11D1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 42409 A (UNILEVER ) 14 June 2001 (2001-06-14)	1,5,7
A	claim 1; example 3 ---	11,15
X	DE 299 10 159 U (GOLDWELL GMBH) 19 October 2000 (2000-10-19)	1-4,8,9
	claims; example 1 ---	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 1990-317967 XP002220726 & JP 02 228387 A (GAKKEN CO LTD), 11 September 1990 (1990-09-11) abstract --- -/--	1-5,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2002

Date of mailing of the international search report

28/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/09727

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 857 717 A (AJINOMOTO KK) 12 August 1998 (1998-08-12) cited in the application claims	14
P,X	DE 101 42 469 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO K) 25 July 2002 (2002-07-25) claims	14



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09727

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0142409	A	14-06-2001	AU 1281001 A	18-06-2001
			WO 0142409 A1	14-06-2001
			EP 1235890 A1	04-09-2002
DE 29910159	U	19-10-2000	DE 29910159 U1	19-10-2000
JP 2228387	A	11-09-1990	NONE	
EP 0857717	A	12-08-1998	DE 69801383 D1	27-09-2001
			DE 69801383 T2	23-05-2002
			EP 0857717 A1	12-08-1998
			ES 2161503 T3	01-12-2001
			JP 10279546 A	20-10-1998
			US 6060613 A	09-05-2000
DE 10142469	A	25-07-2002	DE 10142469 A1	25-07-2002
			WO 02057217 A2	25-07-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C11D1/10 A61K7/48 C11D3/20 C11D1/83

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 42409 A (UNILEVER ) 14. Juni 2001 (2001-06-14)	1,5,7
A	Anspruch 1; Beispiel 3 ---	11,15
X	DE 299 10 159 U (GOLDWELL GMBH) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-4,8,9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 1990-317967 XP002220726 & JP 02 228387 A (GAKKEN CO LTD), 11. September 1990 (1990-09-11) Zusammenfassung --- -/--	1-5,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 857 717 A (AJINOMOTO KK) 12. August 1998 (1998-08-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	14
P,X	DE 101 42 469 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO K) 25. Juli 2002 (2002-07-25) Ansprüche -----	14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0142409	A	14-06-2001	AU	1281001 A		18-06-2001
			WO	0142409 A1		14-06-2001
			EP	1235890 A1		04-09-2002
<hr/>						
DE 29910159	U	19-10-2000	DE	29910159 U1		19-10-2000
<hr/>						
JP 2228387	A	11-09-1990	KEINE			
<hr/>						
EP 0857717	A	12-08-1998	DE	69801383 D1		27-09-2001
			DE	69801383 T2		23-05-2002
			EP	0857717 A1		12-08-1998
			ES	2161503 T3		01-12-2001
			JP	10279546 A		20-10-1998
			US	6060613 A		09-05-2000
<hr/>						
DE 10142469	A	25-07-2002	DE	10142469 A1		25-07-2002
			WO	02057217 A2		25-07-2002
<hr/>						