

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525210

(P2004-525210A)

(43) 公表日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 1/10	C 1 1 D 1/10	4 D O 7 7
B O 1 F 17/28	B O 1 F 17/28	4 H O O 3
B O 1 F 17/38	B O 1 F 17/38	
B O 1 F 17/52	B O 1 F 17/52	
B O 1 F 17/56	B O 1 F 17/56	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-558456 (P2002-558456)	(71) 出願人	302039841
(86) (22) 出願日	平成14年1月9日 (2002.1.9)		コグニス・ドイッチュランド・ゲゼルシヤ
(85) 翻訳文提出日	平成15年7月17日 (2003.7.17)		フト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/000127		グ・ウント・コンパニー・コマンデイトゲ
(87) 国際公開番号	W02002/057399		ゼルシヤフト
(87) 国際公開日	平成14年7月25日 (2002.7.25)		ドイツ連邦共和国, 4 0 5 8 9 デュッセル
(31) 優先権主張番号	101 02 006.6		ドルフ, ヘンケルストラーセ, 6 7
(32) 優先日	平成13年1月18日 (2001.1.18)	(74) 代理人	100062144
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 青山 稔
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), BR, JP, KR, US	(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100122345
			弁理士 高山 繁久
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤混合物

(57) 【要約】

(a) 少なくとも 1 種のアミノ酸またはその塩と、(b) 式 (I) : $R^1 C O X$ [式中、 R^1 は、6 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、X は、塩素、臭素またはヨウ素である。] で示される脂肪酸ハロゲン化物とを、(c) タンパク質水解物、ポリアミノ酸、アミノスルホン酸および / またはアミノ糖を含む群から選ばれるアシル化可能な界面活性剤前駆体、および / または (d) 非イオン界面活性剤、並びに水およびアルカリの存在下で反応させることにより得ることができる界面活性剤混合物を、開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種のアミノ酸またはその塩と、

(b) 式 (1) :



〔式中、 R^1 は、6 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、X は、塩素、臭素、ヨウ素を表す。〕

に相当する脂肪酸ハロゲン化物とを、

(c) タンパク質水解物、ポリアミノ酸、アミノスルホン酸および / またはアミノ糖からなる群から選ばれるアシル化可能な界面活性剤前駆体、および / または

(d) 非イオン界面活性剤

並びに水およびアルカリ

の存在下で反応させることにより得ることができる界面活性剤混合物。

【請求項 2】

グルタミン酸、サルコシン、アスパラギン酸、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、ヒドロキシプロリン、グリシン、セリン、システイン、シスチン、トレオニン、ヒスチジンおよびそれらの塩を、アミノ酸として使用することを特徴とする請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

植物性または海洋性タンパク質および乳、絹またはカシミヤタンパク質をベースとするタンパク質水解物をタンパク質水解物として、オリゴマー化度 2 ~ 10 を有するポリアスパラギン酸をポリアミノ酸として、N-メチルタウリンまたはタウリンをアミノスルホン酸として、並びにグルカミン / グルコサミンまたはガラクトサミンをアミノ糖として使用することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の混合物。

【請求項 4】

・エチレンオキシド 2 ~ 30 モルおよび / またはプロピレンオキシド 0 ~ 5 モルと、直鎖または分枝 C_{8-22} 脂肪アルコール、 C_{12-22} 脂肪酸、アルキル基中に 8 ~ 15 個の炭素原子を有するアルキルフェノールおよびアルキル基中に 8 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアミンとの付加生成物、

・アルキル (アルケニル) 基中に 8 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルおよび / またはアルケニルオリゴグリコシド、およびそのエトキシ化類似体、

・エチレンオキシド 1 ~ 30 モルと脂肪酸との付加生成物、

・エチレンオキシド 1 ~ 30 モルと脂肪酸メチルエステルとの挿入生成物、

・エチレンオキシド 1 ~ 15 モルとヒマシ油および / または水素化ヒマシ油との付加生成物、

・エチレンオキシド 15 ~ 60 モルとヒマシ油および / または水素化ヒマシ油との付加生成物、

・グリセロールおよび / またはソルビタンと、12 ~ 22 個の炭素原子を有する不飽和、直鎖または飽和、分枝の脂肪酸、および / または 3 ~ 18 個の炭素原子を有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル、およびエチレンオキシド 1 ~ 30 モルとのその付加物、

・ポリグリセロール (平均自己縮合度 2 ~ 8)、ポリエチレングリコール (分子量 400 ~ 5,000)、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、糖アルコール (例えばソルビトール)、アルキルグルコシド (例えばメチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド) およびポリグルコシド (例えばセルコース) と、12 ~ 22 個の炭素原子を有する飽和および / または不飽和、直鎖または分枝の脂肪酸、および / または 3 ~ 18 個の炭素原子を有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル、およびエチレンオキシド 1 ~ 30 モルとのその付加物、

・DE 11 65 574 PS によるペンタエリトリール、脂肪酸、クエン酸および脂肪アルコールの混合エステル、および / または 6 ~ 22 個の炭素原子を有する脂肪酸、メチルグルコースおよびポリオール、好ましくはグリセロールまたはポリグリセロールの混合エステル

10

20

30

40

50

- 、
- ・モノ-、ジ-およびトリアルキルホスフェート、およびモノ-、ジ-およびノまたはトリ PEG アルキルホスフェート、およびそれらの塩、
 - ・羊毛ろうアルコール、
 - ・ポリシロキサン / ポリアルキル / ポリエーテルコポリマー、および対応誘導体、
 - ・ポリアルキレングリコール、および
 - ・グリセロールカーボネート

からなる群から選ばれる非イオン界面活性剤を、使用することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の混合物。

【請求項 5】

10

ミキサーを組み込んでいる循環管内で、反応を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の混合物。

【請求項 6】

グリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ブタン-1,2-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ソルビトール、マンニトール、エリトリトール、ペンタエリトリトールからなる群から選ばれるポリオールを、追加成分として使用することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の混合物。

【請求項 7】

20

(a) 少なくとも 1 種のアミノ酸またはその塩と、

(b) 式 (1) :



〔式中、 R^1 は、6 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、X は、塩素、臭素、ヨウ素を表す。〕

に相当する脂肪酸ハロゲン化物とを、

(c) タンパク質水解物、ポリアミノ酸、アミノスルホン酸およびノまたはアミノ糖からなる群から選ばれるアシル化可能な界面活性剤前駆体、およびノまたは

(d) 非イオン界面活性剤

並びに水およびアルカリ

の存在下で反応させることを特徴とする、界面活性剤混合物の製造方法。

30

【請求項 8】

洗浄剤としての、請求項 1 に記載の界面活性剤混合物の使用。

【請求項 9】

泡立て剤としての、請求項 1 に記載の界面活性剤混合物の使用。

【請求項 10】

乳化剤としての、請求項 1 に記載の界面活性剤混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミノ酸と脂肪酸ハロゲン化物とを、界面活性剤前駆体としての他のアシル化可能な化合物およびノまたは非イオン界面活性剤の存在下でアルカリ性水溶液中において反応させることにより得られる特別な界面活性剤混合物、その製造方法、並びに洗浄剤、泡立て剤および乳化剤としてのその使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

N-アシルアミノ酸、例えば N-アシルグルタメートは、穏やかな共界面活性剤として化粧調剤中で使用するために先行技術より知られている。それらは、脂肪酸塩化物とグルタミン酸ナトリウム塩のアミノ基とを、塩基、例えば NaOH の存在下で水性媒体中において反応させることにより製造される。この方法の欠点は、親油性脂肪酸塩化物は、親水性アミノ酸またはその塩基性塩と水性媒体中で反応させることが困難であることである。この

50

問題を、水混和性有機溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、ポリオール、テトラヒドロフラン、i-プロパノール、t-ブタノールまたはシクロヘキサンを添加することにより、除去する試みがなされている。しかしながらこれらの溶媒は、時折、非常に時間および費用のかかる方法で反応混合物から除去する必要がある。

【0003】

従って、アミノ酸と脂肪酸ハロゲン化物とを、溶媒の必須添加および高価な溶媒の除去無しに、反応させることを可能にしようとする方法が提供された。

溶媒は存在しないが、強力な攪拌エネルギーを使用するアシル化は、欧州特許 EP 0827950 A1 から知られている。この方法の欠点は激しく泡立つことであり、それに伴い、該方法は工業的適用のためには不適當である。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が取り組む課題は、溶媒添加が必要ではない特に安価な方法により得ることができるアシルアミノ酸を提供することであった。さらに、泡立ちの問題は、攪拌により解決される。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、

(a) 少なくとも1種のアミノ酸またはその塩と、

20

(b) 式(1)：



〔式中、 R^1 は、6～22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、Xは、塩素、臭素、ヨウ素を表す。〕

に相当する脂肪酸ハロゲン化物とを、

(c) タンパク質水解物、ポリアミノ酸、アミノスルホン酸および/またはアミノ糖からなる群から選ばれるアシル化可能な界面活性剤前駆体、および/または

(d) 非イオン界面活性剤

並びに水およびアルカリ

の存在下で反応させることにより得られる界面活性剤混合物

30

に関する。

【0006】

本発明は、

(a) 少なくとも1種のアミノ酸またはその塩と、

(b) 式(1)：



〔式中、 R^1 は、6～22個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、Xは、塩素、臭素、ヨウ素を表す。〕

に相当する脂肪酸ハロゲン化物とを、

(c) タンパク質水解物、ポリアミノ酸、アミノスルホン酸および/またはアミノ糖からなる群から選ばれるアシル化可能な界面活性剤前駆体、および/または

40

(d) 非イオン界面活性剤

並びに水およびアルカリ

の存在下で反応させることを特徴とする界面活性剤混合物の製造方法

にも関する。

【発明の効果】

【0007】

驚くべきことに、アシルアミノ酸を、アミノ酸と脂肪酸ハロゲン化物とを、他のアシル化可能な化合物(例えば、タンパク質水解物)および/または非イオン界面活性剤の存在下でアルカリ性媒体中において反応させることにより高収率で得ることができることを見出

50

した。脂肪酸ハロゲン化物との反応後に、これらアシル化可能な化合物も、界面活性を有し、従ってこれらを、もはや反応混合物から除去する必要が無く、その代わりに、化粧調剤中で「化合物」として直接使用することができる。この利点は、非イオン界面活性剤を添加する場合も、明らかである。さらに本発明の方法は、酸塩化物がミキサーを組み込んでいる循環管内で乳化されるので、アシルグルタメートの工業的製造にも適している。ミキサーを使用する効果は、空気が入り込む強すぎる攪拌を反応器内において回避し、そうして過度の泡立ちに帰される問題が、生じないことである。

【 0 0 0 8 】

溶媒または他の２次生成物を反応混合物から除去する必要が無いので、本発明の方法は、先行技術に対して相対的に安価である。さらに、本発明の界面活性剤混合物は、良好な洗浄性および泡立ち性を有するだけでなく、それらは、乳化剤としての使用にも適している。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

アミノ酸またはその塩

本発明にとって適当なアミノ酸またはアミノ酸塩は、文献から知られており、脂肪酸ハロゲン化物を用いてアシル化して、N-アシルアミノ酸を形成することができるあらゆるアミノ酸である。好ましいアミノ酸は、グルタミン酸、サルコシン、アスパラギン酸、アラニン、リシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、ヒドロキシプロリン、グリシン、セリン、システイン、シスチン、トレオニン、ヒスチジンおよびそれらの塩、とりわけリシン、グリシン、グルタミン酸、サルコシン、アスパラギン酸およびそれらのモノナトリウム塩である。アミノ酸を、光学的に純粋な形態またはラセミ混合物として使用し得る。

20

アミノ酸またはその塩を、出発混合物（即ち酸塩化物の添加前）を基準に 20 ~ 70 質量%、好ましくは 35 ~ 60 質量%、とりわけ 45 ~ 50 質量%の量で、本発明に従う界面活性剤の製造において使用する。

【 0 0 1 0 】

脂肪酸ハロゲン化物

式 (I) :



30

〔式中、 R^1 は、6 ~ 22 個、好ましくは 8 ~ 18 個、とりわけ 12 ~ 16 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり、X は、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは塩素を表す。〕

に相当する脂肪酸ハロゲン化物（成分 (b)）を、本発明の界面活性剤混合物を製造するために使用する。典型的な酸ハロゲン化物は、塩化ノナノイル、塩化デカノイル、塩化ウンデカノイル、塩化ラウロイル、塩化トリデカノイル、塩化ミリスチル、塩化パルミトイル、塩化ステアロイル、塩化オレオイルおよびそれらの混合物である。脂肪酸ハロゲン化物を、アシル可能な化合物対酸ハロゲン化物のモル比 1 ~ 1.5、および好ましくは 1.15 ~ 1.3 質量%で、本発明に従う界面活性剤混合物の製造において使用する。

【 0 0 1 1 】

40

アシル化可能な界面活性剤前駆体

これらの、いわゆるアシル化可能な界面活性剤前駆体は、疎水性基が無く、実際には界面活性剤ではない（界面活性剤前駆体）が、分子中に存在するアミノ基により、脂肪酸ハロゲン化物（成分 b）を用いるアシル化によって、界面活性を有する化合物（アシル化界面活性剤前駆体）に転化することができる化合物である。本発明にとって適当なアシル化可能な界面活性剤前駆体は、タンパク質水解物、ポリアミノ酸、アミノスルホン酸および/またはアミノ糖である。

アシル化可能な界面活性剤前駆体を、0.1 ~ 20 質量%、好ましくは 1 ~ 10 質量%、とりわけ 3 ~ 6 質量%の量で、本発明に従う界面活性剤混合物の製造において使用する。

【 0 0 1 2 】

50

タンパク質水解物

タンパク質水解物は、動物性または植物性タンパク質、例えばコラーゲン、エラスチン、カゼイン、藻類、絹またはケラチン、好ましくはコムギ、コメ、大豆、アーモンドの分解生成物である。本発明におけるタンパク質水解物は、植物性タンパク質、例えばコムギ、コメ、大豆、ヒマワリ、アーモンドおよびジャガイモタンパク質、海洋性タンパク質、例えば藻類タンパク質または海洋性動物からのタンパク質、および乳、絹およびカシミアタンパク質、および動物性タンパク質、例えばコラーゲン、エラスチン、カゼイン、ケラチン、好ましくはコムギ、コメ、大豆、ヒマワリ、アーモンド、ジャガイモ、藻類、絹およびカシミアタンパク質、とりわけコムギ、コメ、大豆、ヒマワリ、アーモンドおよびジャガイモタンパク質の分解生成物であり、これらは、酸、アルカリおよび/または酵素加水分解により得られ、その後、平均分子量 100 ~ 4,000、好ましくは 300 ~ 2,500、とりわけ 400 ~ 1,200 を有する。タンパク質水解物は、実際は界面活性剤ではないが、それらを、脂肪酸ハロゲン化物を用いるアシル化により界面活性を有するタンパク質縮合物に転化することができる。合成により得ることができるオリゴペプチドも、特許請求の範囲に含まれる。

10

【0013】

タンパク質水解物の製造および使用の概観は、例えば G. Schuster および A. Domsch による Seifen, Oele, Fette, Wachse, 108, 177 (1982年) および Cosm. Toil. 99, 63 (1984年)、H.W. Steisslinger による Parf. Kosm. 72, 556 (1991年)、並びに F. Aurich らによる Tens. Surf. Det. 29, 389 (1992年) で公表されている。コムギグルテンまたはコメタンパク質をベースとする植物性タンパク質水解物(その製造は、ドイツ特許 DE 19502167 C1 および DE 19502168 C1 に記載されている。)を、好ましくは使用する。

20

【0014】

ポリアミノ酸

適当なポリアミノ酸は、アシル化可能なアミノ基を有する専門家に既知のあらゆるポリマーアミノ酸である。それ自体界面活性剤ではない、これらのポリアミノ酸を、アシル化により、界面活性を有する化合物に転化することができる。オリゴマー化度 2 ~ 10、とりわけ 2 ~ 5 を有するポリアスパラギン酸を、好ましくはポリアミノ酸として使用する。

【0015】

アミノスルホン酸

アミノスルホン酸を、脂肪酸ハロゲン化物を用いるアミノ基のアシル化によりアニオン界面活性剤に転化することができ、そのためそれらも、アシル化可能な界面活性剤前駆体として適当である。本発明による、アシル可能な界面活性剤としてのアミノスルホン酸の定義は、専門家にとって文献から既知のあらゆるアミノスルホン酸を包含する。メチルタウリンまたはタウリンを、好ましくは使用する。

30

【0016】

アミノ糖

アミノ糖を、脂肪酸ハロゲン化物を用いるアミノ基のアシル化によりアニオン界面活性剤に転化することができ、そのためそれらも、アシル化可能な界面活性剤前駆体として適当である。本発明による、アシル可能な界面活性剤としてのアミノ糖の定義は、専門家にとって文献から既知のあらゆるアミノ糖を包含する。グルカミン/グルコサミンまたはガラクトサミンを、好ましくは使用する。オリゴマー化度 2 ~ 10、とりわけ 2 ~ 5 を有するオリゴアミノ糖も適当である。

40

【0017】

非イオン界面活性剤

適当な非イオン界面活性剤は、例えば以下の群の少なくとも1種からの非イオン界面活性剤である：

・エチレンオキシド 2 ~ 30 モルおよび/またはプロピレンオキシド 0 ~ 5 モルと、直鎖または分枝 C_{8-22} 脂肪アルコール、 C_{12-22} 脂肪酸、アルキル基中に 8 ~ 15 個の炭素原子を有するアルキルフェノールおよびアルキル基中に 8 ~ 22 個の炭素原子を有するア

50

ルキルアミンとの付加生成物、

- ・アルキル（アルケニル）基中に 8 ～ 22 個の炭素原子を有するアルキルおよび / またはアルケニルオリゴグリコシド、およびそのエトキシ化類似体、
- ・エチレンオキシド 1 ～ 30 モルと脂肪酸との付加生成物、
- ・エチレンオキシド 1 ～ 30 モルと脂肪酸メチルエステルとの挿入生成物、
- ・エチレンオキシド 1 ～ 15 モルとヒマシ油および / または水素化ヒマシ油との付加生成物、
- ・エチレンオキシド 15 ～ 60 モルとヒマシ油および / または水素化ヒマシ油との付加生成物

【 0 0 1 8 】

- ・グリセロールおよび / またはソルビタンと、12 ～ 22 個の炭素原子を有する不飽和、直鎖または飽和、分枝の脂肪酸、および / または 3 ～ 18 個の炭素原子を有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル、およびエチレンオキシド 1 ～ 30 モルとのその付加物、
- ・ポリグリセロール（平均自己縮合度 2 ～ 8）、ポリエチレングリコール（分子量 400 ～ 5,000）、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、糖アルコール（例えばソルビトール）、アルキルグルコシド（例えばメチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド）およびポリグルコシド（例えばセルロース）と、12 ～ 22 個の炭素原子を有する飽和および / または不飽和、直鎖または分枝の脂肪酸、および / または 3 ～ 18 個の炭素原子を有するヒドロキシカルボン酸との部分エステル、およびエチレンオキシド 1 ～ 30 モルとのその付加物

【 0 0 1 9 】

- ・DE 11 65 574 PS によるペンタエリトリール、脂肪酸、クエン酸および脂肪アルコールの混合エステル、および / または 6 ～ 22 個の炭素原子を有する脂肪酸、メチルグルコースおよびポリオール、好ましくはグリセロールまたはポリグリセロールの混合エステル、
- ・モノ-、ジ-およびトリアルキルホスフェート、およびモノ-、ジ-および / またはトリ P E G アルキルホスフェート、およびそれらの塩、
- ・羊毛ろうアルコール、
- ・ポリシロキサン / ポリアルキル / ポリエーテルコポリマー、および対応誘導体、
- ・ポリアルキレングリコール、および
- ・グリセロールカーボネート。

【 0 0 2 0 】

エチレンオキシドおよび / またはプロピレンオキシドと、脂肪アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール、またはヒマシ油との付加生成物は、既知の市販製品である。それらは、同族体混合物であり、その平均アルコキシ化度は、エチレンオキシドおよび / またはプロピレンオキシド量およびそれらと付加反応を行う基質量の間の比に対応する。エチレンオキシドとグリセロールとの付加物の C_{12/18} 脂肪酸モノエステルおよびジエステルは、化粧用配合物のための脂質層増強剤として DE 20 24 051 PS から知られている。

【 0 0 2 1 】

アルキルおよび / またはアルケニルオリゴグリコシド、それらの製造および使用は、先行技術から知られている。それらは、特にグルコースまたはオリゴ糖類と 8 ～ 18 個の炭素原子を有する第 1 級アルコールとを反応させることにより製造される。グルコシド単位に関して、環式糖単位がグリコシド結合により脂肪アルコールに結合しているモノグリコシド、および好ましくは約 8 までのオリゴマー化度を有するオリゴマーグリコシドの両方が適当である。オリゴマー化度は、そのような工業生成物に典型的な同族体分布を基礎とする統計平均値である。

【 0 0 2 2 】

適当な部分グリセリドの典型例は、ヒドロキシステアリン酸モノグリセリド、ヒドロキシステアリン酸ジグリセリド、イソステアリン酸モノグリセリド、イソステアリン酸ジグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、オレイン酸ジグリセリド、リシノール酸モノグリセ

10

20

30

40

50

リド、リシノール酸ジグリセリド、リノール酸モノグリセリド、リノール酸ジグリセリド、リノレン酸モノグリセリド、リノレン酸ジグリセリド、エルカ酸モノグリセリド、エルカ酸ジグリセリド、酒石酸モノグリセリド、酒石酸ジグリセリド、クエン酸モノグリセリド、クエン酸ジグリセリド、リンゴ酸モノグリセリド、リンゴ酸ジグリセリド、および製造プロセスからの少量のトリグリセリドをなお含有し得るそれらの工業用混合物である。エチレンオキシド 1 ~ 30 モル、好ましくは 5 ~ 10 モルと記載した部分グリセリドとの付加生成物も適当である。

【0023】

適当なソルピタンエステルは、ソルピタンモノイソステアレート、ソルピタンセスキイソステアレート、ソルピタンジイソステアレート、ソルピタントリイソステアレート、ソルピタンモノオレエート、ソルピタンセスキオレエート、ソルピタンジオレエート、ソルピタントリオレエート、ソルピタンモノエルケート、ソルピタンセスキエルケート、ソルピタンジエルケート、ソルピタントリエルケート、ソルピタンモノリシノレエート、ソルピタンセスキリシノレエート、ソルピタンジリシノレエート、ソルピタントリリシノレエート、ソルピタンモノヒドロキシステアレート、ソルピタンセスキヒドロキシステアレート、ソルピタンジヒドロキシステアレート、ソルピタントリヒドロキシステアレート、ソルピタンモノタルトレート、ソルピタンセスキタルトレート、ソルピタンジタルトレート、ソルピタントリタルトレート、ソルピタンモノシトレート、ソルピタンセスキシトレート、ソルピタンジシトレート、ソルピタントリシトレート、ソルピタンモノマレエート、ソルピタンセスキマレエート、ソルピタンジマレエート、ソルピタントリマレエートおよびそれらの工業用混合物である。エチレンオキシド 1 ~ 30 モル、好ましくは 5 ~ 10 モルと記載したソルピタンエステルとの付加生成物も適当である。

【0024】

適当なポリグリセロールエステルの典型例は、ポリグリセリル-2 ジブロピルヒドロキシステアレート (Dehymuls(商標) PGPH)、ポリグリセロール-3 ジイソステアレート (Lam eform(商標) TGI)、ポリグリセリル-4 イソステアレート (Isolan(商標) GI 34)、ポリグリセリル-3 オレエート、ジイソステアロイルポリグリセリル-3 ジイソステアレート (Isolan(商標) PDI)、ポリグリセリル-3 メチルグルコースジステアレート (Tego C are(商標) 450)、ポリグリセリル-3 ビーズワックス (Beeswax) (Cera Bellina(商標))、ポリグリセリル-4 カプレート (Polyglycerol Caprate T2010/90)、ポリグリセリル-3 セチルエーテル (Chimexane(商標) NL)、ポリグリセリル-3 ジステアレート (Cremo phor(商標) GS 32) およびポリグリセリルポリリシノレエート (Admul(商標) WOL 1403)、ポリグリセリルジメレート (Dimerate) イソステアレートおよびこれらの混合物である。

【0025】

他の適当なポリオールエステルの例は、場合によりエチレンオキシド 1 ~ 30 モルと反応した、トリメチロールプロパンまたはペンタエリトリールとラウリン酸、ココ脂肪酸、獣脂脂肪酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ペヘン酸などとのモノ-、ジ-およびトリエステルである。

アルキルおよび/またはアルケニルオリゴグリコシドを、本発明に従い、好ましくは使用する。

非イオン界面活性剤を、0.1 ~ 20 質量%、好ましくは 1 ~ 10 質量%、とりわけ 2 ~ 6 質量%の量で、本発明に従う界面活性剤混合物の製造において使用する。

【0026】

ポリオール

本発明の好ましい実施態様において、0 ~ 15 質量%、好ましくは 2 ~ 9 質量%、とりわけ 5 ~ 7 質量%のポリオール、例えばグリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ブタン-1,2-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ソルビトール、マンニトール、エリトリール、ペンタエリトリールを、追加分として添加する。

【0027】

方法

本発明の界面活性剤混合物を製造するために、少なくとも20質量%、好ましくは>40質量%のアミノ酸二ナトリウム塩水溶液、好ましくは>40質量%のグルタミン酸二ナトリウム塩またはアスパルギン酸二ナトリウム塩水溶液を、まず調製する。この目的のために、少なくとも1種のアミノ酸またはアミノ酸塩の対応量を、攪拌しながら反応容器に水および少なくとも1種のアルカリ性水溶液、好ましくは水酸化ナトリウムと共に、所望により温度40~50 に加熱しながら導入し、全体を、pH11.5~12.5を有する透明溶液が形成するまで攪拌する。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムおよびアンモニアを、特に、アルカリ性水溶液として使用し得る。

【0028】

次いで0.1~20質量%、好ましくは1~10質量%、とりわけ3~6質量%のアシル可能な界面活性剤前駆体および/または0.1~20質量%、好ましくは2~15質量%、とりわけ5~10質量%の非イオン界面活性剤を、20~70質量%、好ましくは35~60質量%、とりわけ40~55質量%のアミノ酸またはアミノ酸塩を含有する反応混合物に添加する。本発明の1つの特定実施態様において、0~15質量%、好ましくは2~9質量%、とりわけ5~7質量%のポリオール、例えばグリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ブタン-1,2-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ソルビトール、マンニトール、エリトリトール、ペンタエリトリトールを、追加分成分として添加し得る。

【0029】

溶液を約10~20 に冷却した後、脂肪酸ハロゲン化物および同時にアルカリを、ゆっくりと反応混合物のpHを、11.5~12.5の間に維持するように、アシル化可能な化合物対酸ハロゲン化物1:1~1:1.5、とりわけ1:1~1:1.5、とりわけ1:1.15~1:1.25%のモル比で添加する。反応容器の温度は、15~25 を超えるべきではない。典型的な添加時間は、約2~8時間である。

【0030】

本発明の1つの特定実施態様において酸塩化物を、ミキサーを組み込んでいる循環管中で乳化する。酸塩化物を、ミキサーにまたはミキサーの前に添加する。これは、反応容器に添加することに対して、酸塩化物の局所濃度が高いという利点、および非常に微細なエマルジョンを製造できるという利点を有する。さらに、生成物の反応容器内における激しすぎる泡立ちを回避することが確保される。

【0031】

脂肪酸ハロゲン化物の添加後に反応混合物を、反応容器内において約20~25 でさらに約2時間攪拌し、次いで約60~80 にさらに約2時間加熱し、その後、反応混合物を、望ましいpH値、好ましくは9~10に調節し、望ましい水分を確立する。

代わりに反応混合物を、酸性化および相分離/洗浄または濾過/洗浄により処理することもできる。

【0032】

産業用途

本発明の好ましい実施態様において、さらなる量の上記非イオン界面活性剤を、本発明の界面活性剤混合物に添加し得る。本発明の界面活性剤混合物は、優れた洗浄性および泡立ち性を有する。さらに本発明の界面活性剤混合物を、乳化剤としても使用することができる。従って本発明は、乳化剤、泡立て剤および洗浄剤としての本発明の界面活性剤混合物の使用にも関する。

【0033】

本発明の界面活性剤混合物を、界面活性調剤、例えば洗濯用および食器洗い用洗剤、家庭用洗浄剤、並びに化粧および/または医薬調剤で使うことができ、これらは、パール化ワックス、粘稠要素、増粘剤、過脂肪剤、安定剤、シリコン化合物、脂肪、ワックス、レシチン、リン脂質、酸化防止剤、脱臭剤、制汗剤、フケ防止剤、膨潤剤、チロシン阻害剤、ヒドロトロップ、可溶化剤、保存料、香油、染料、他の界面活性剤などを、さらな

10

20

30

40

50

る助剤および添加剤として含有し得る。化粧および／または医薬用洗浄調剤は、例えばヘアシャンプー、ヘアローション、フォームバス、シャワーバス、クリーム、ゲル、ローション、アルコール性および水性／アルコール性溶液、並びにエマルジョンを包含する

【0034】

ワックス

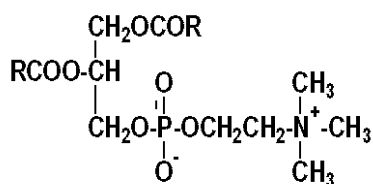
適当なワックスは、とりわけ天然ワックス、例えばカンデリラろう、カルナウバろう、木ろう、アフリカハネガヤろう、コルクろう、グアルマろう、コメ胚芽油ろう、サトウキビろう、オウリカリろう、モンタンろう、蜜ろう、セラックろう、鯨ろう、ラノリン（羊毛ろう）、尾羽脂、セレシン、オゾセライト（地ろう）、ペトロラタム、パラフィンワックスおよびマイクロワックス、化学変性ワックス（硬ろう）、例えばモンタンエステルろう、サソールろうおよび水素化ホホバろう、並びに合成ワックス、例えばポリアルキレンワックスおよびポリエチレングリコールワックスである。

10

【0035】

脂肪以外の適当な添加剤は、脂肪様物質、例えばレシチンおよびリン脂質である。レシチンは、脂肪酸、グリセロール、リン酸およびコリンからエステル化により形成されるグリセロリン脂質として、専門家の間で知られている。従ってレシチンは、しばしば専門家によりホスファチジルコリン（PC）とも称され、以下の一般式：

【化1】



20

〔式中、Rは、典型的に15～17個の炭素原子および4個までのシス二重結合を有する直鎖脂肪族炭化水素基を表す。〕

に相当する。天然レシチンの例は、1,2-ジアシル-sn-グリセロール-3-リン酸の誘導体であり、ホスファチジン酸としても知られているケファリンである。対照的にリン脂質は、通常脂肪として分類される、一般にリン酸とグリセロールとのモノエステル、好ましくはジエステル（グリセロホスフェート）であると理解される。スフィンゴシンおよびスフィンゴ脂質も適当である。

30

【0036】

パール化ワックス

適当なパール化ワックスは、例えばアルキレングリコールエステル、特にエチレングリコールジステアレート、脂肪酸アルカノールアミド、特にココ脂肪酸ジエタノールアミド、部分グリセリド、特にステアリン酸モノグリセリド、多塩基、場合によりヒドロキシ置換のカルボン酸と6～22個の炭素原子を有する脂肪アルコールとのエステル、特に酒石酸の長鎖エステル、脂肪化合物、例えば合計で少なくとも24個の炭素原子を有する脂肪アルコール、脂肪ケトン、脂肪アルデヒド、脂肪エーテルおよび脂肪カーボネート、特にラウロンおよびジステアリルエーテル、脂肪酸、例えばステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸またはベヘン酸、12～22個の炭素原子を有するオレフィンエポキシドと、12～22個の炭素原子を有する脂肪アルコールおよび／または2～15個の炭素原子および2～10個のヒドロキシル基を有するポリオールとの開環生成物、およびこれらの混合物である。

40

【0037】

粘稠要素および増粘剤

主に用いる粘稠要素は、12～22個、好ましくは16～18個の炭素原子を有する脂肪アルコールまたはヒドロキシ脂肪アルコール、およびまた部分グリセリド、脂肪酸またはヒドロキシ脂肪酸である。これら物質とアルキルオリゴグルコシドおよび／または同じ鎖長の脂肪酸N-メチルグルカミドおよび／またはポリグリセロールポリ-1,2-ヒドロキシ

50

ステアレートとの組合せを、好ましくは使用する。適当な増粘剤は、例えば、Aerosil(商標)型(親水性シリカ)、多糖類、とりわけキサンタンガム、グアール、寒天、アルギナートおよびチロース、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース、また比較的高分子量のポリエチレングリコール脂肪酸モノエステルおよびジエステル、ポリアクリレート(例えば Carbopols(商標) および Pemulen 型 [Goodrich]、Synthalens(商標) [Sigma]、Keltrol 型 [Kelco]、Sepigel 型 [Seppic]、Salcare 型 [Allied Colloids])、ポリアクリルアミド、ポリマー、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドン、界面活性剤、例えばエトキシ化脂肪酸グリセリド、脂肪酸と、ポリオール、例えばペンタエリトリートまたはトリメチロールプロパンとのエステル、狭範囲の脂肪アルコールエトキシレートまたはアルキルオリゴグルコシド、および電解質、例えば塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムである。

10

【0038】

過脂肪剤

過脂肪剤を、例えばラノリンおよびレシチン、およびまたポリエトキシ化またはアシル化ラノリンおよびレシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリドおよび脂肪酸アルカノールアミドのような物質から選択し得る。脂肪酸アルカノールアミドは、気泡安定剤としても機能する。

安定剤

脂肪酸の金属塩、例えば、ステアリン酸またはリシノール酸のマグネシウム、アルミニウムおよび/または亜鉛塩を、安定剤として使用し得る。

20

【0039】

シリコーン化合物

適当なシリコーン化合物は、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環式シリコーン、並びにアミノ変性、脂肪酸変性、アルコール変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、フッ素変性、グリコシド変性および/またはアルキル変性シリコーン化合物であり、これらは、室温で液状および樹脂状の両方であり得る。他の適当なシリコーン化合物は、平均鎖長 200 ~ 300 のジメチルシロキサン単位を有するジメチコン混合物であるシメチコン、および水素化シリケートである。適当な揮発性シリコーンの詳細な全体像は、Todd らの、Cosm. Toil. 91, 27 (1976年)で見出すことができる。

【0040】

酸化防止剤

UV線が皮膚に浸透した時に開始する光化学反応連鎖を中断する酸化防止剤も、添加することができる。その典型例は、アミノ酸(例えばグリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン)およびその誘導体、イミダゾール類(例えばウロカニン酸)およびその誘導体、ペプチド、例えば D,L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシンおよびそれらの誘導体(例えばアンセリン)、カロチノイド、カロテン(例えば β -カロテン、 γ -カロテン、リコペン)およびそれらの誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リボン酸およびその誘導体(例えばジヒドロリボン酸)、アウロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール(例えばチオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミンおよびそれらのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチルおよびラウリル、パリミトイル、オレイル、 γ -リノレイル、コレステリルおよびグリセリルエステル)およびそれらの塩、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、チオジプロピオン酸およびそれらの誘導体(エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシドおよび塩)およびスルホキシミン化合物(例えばブチオニンスルホキシミン、ホモシステインスルホキシミン、ブチオニンスルホン、ペンタ-、ヘキサ-およびヘプタチオニンスルホキシミン)を非常に少量の混和可能な適用量(例えば $\mu\text{mol} \sim \text{mmol/kg}$)で、およびまた(金属)キレート化剤(例えば α -ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクtoferrin)、 α -ヒドロキシ酸(例えばクエン酸、乳酸、リンゴ酸)、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビルルビン、ビルベルジン、EDTA、EGTAおよびそれらの誘導体、不飽和脂肪酸およびその誘

30

40

50

導体（例えば γ -リノレイン酸、リノール酸、オレイン酸）、葉酸およびその誘導体、ユビキノンおよびユビキノールおよびそれらの誘導体、ビタミンCおよびその誘導体（例えばアスコルビルパルミテート、Mgアスコルビルホスフェート、アスコルビルアセテート）、トコフェロールおよび誘導体（例えばビタミンEアセテート）、ビタミンAおよび誘導体（ビタミンAパルミテート）およびベンゾイン樹脂のコニフェリルベンゾエート、ルチン酸およびその誘導体、 α -グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアヤック樹脂酸、ノルジヒドログアイアレチン酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、スーパーオキシド-ジスムターゼ、亜鉛およびその誘導体（例えばZnSO₄）、セレンおよびその誘導体（例えばセレンメチオニン）、スチルベンおよびその誘導体（例えばスチルベンオキシド、トランススチルベンオキシド）および本発明の目的のために適当なこれら活性物質の誘導体（塩、エステル、エーテル、糖、ヌクレオチド、ヌクレオシド、ペプチドおよび脂質）である。

10

【0041】

膨潤剤

水相のために適当な膨潤剤は、モンモリロナイト、粘土鉱物、Pemulen およびアルキル変性の Carbopol 型（Goodrich）である。他の適当なポリマーおよび膨潤剤は、Cosm. Toil. 108, 95 (1993年) 中の R. Lochhead のレビューで見出すことができる。

【0042】

ヒドロトロープ

20

さらにヒドロトロープ、例えばエタノール、イソプロピルアルコールまたはポリオールを、流れ挙動を向上させるために使用し得る。適当なポリオールは、好ましくは2～15個の炭素原子および少なくとも2個のヒドロキシル基を有する。ポリオールは、他の官能基、とりわけアミノ基を有することができ、あるいはポリオールを、窒素を用いて変性し得る。典型例は、以下のものである：

- ・グリセロール、
- ・アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールおよび100～1,000ダルトンの平均分子量を有するポリエチレングリコール、
- ・自己縮合度1.5～10を有する工業用オリゴグリセロール混合物、例えばジグリセロール含有量40～50質量%を有する工業用ジグリセロール混合物、
- ・メチロール化合物、特にトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリトリールおよびジペンタエリトリール、
- ・低級アルキルグルコシド、特にアルキル基中に1～8個の炭素原子を有するアルキルグルコシド、例えばメチルグルコシドおよびブチルグルコシド、
- ・5～12個の炭素原子を有する糖アルコール、例えばソルビトールまたはマンニトール、
- ・5～12個の炭素原子を有する糖、例えばグルコースまたはスクロース、
- ・アミノ糖、例えばグルカミン、
- ・ジアルコールアミン、例えばジエタノールアミンまたは2-アミノプロパン-1,3-ジオール。

30

40

【0043】

保存料

適当な保存料は、例えばフェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラベン、ペンタンジオールまたはソルビン酸、および Kosmetikverordnung の付録6, パートAおよびBに掲げられている他の化合物群である。

香油

適当な香油は、天然および合成芳香物の混合物である。天然芳香物は、花（ユリ、ラベンダー、バラ、ジャスミン、ネロリ、イランイランノキ）、茎および葉（フクロウソウ、パチョリ、ブチグレン）、果物（アニス、コエンドロ、ヒメウイキョウ、ビャクシン）、果

50

皮（ベルガモット、レモン、オレンジ）、根（ナツメグ、アンゼリカ、セロリ、カルダモン、コスツス(Costus)、アイリス、カルムス(Calmus)）、木（松材、ビャクダン、ユソウボク、シーダー材、シタン）、ハーブおよび草（タラゴン、レモングラス、セージ、タイム）、針状葉および枝（トウヒ、モミ、松、低松(Latschen)）、樹脂およびバルサム（ガルバナム、エレミ、ベンゾイン、ミルラ、乳香、オポパナックス）の抽出物を含む。動物原料、例えばジャコウネコおよびビーバー原料も使用し得る。典型的な合成香料化合物は、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコールおよび炭化水素型の生成物である。

【0044】

エステル型の香料化合物の例は、ベンジルアセテート、フェノキシエチルイソブチレート、p-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート、リナリルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、フェニルエチルアセテート、リナリルベンゾエート、ベンジルホルメート、エチルメチルフェニルグリシネート、アリルシクロヘキシルプロピオネート、スチラリルプロピオネートおよびベンジルサリチレートである。エーテル類は、例えばベンジルエチルエーテルを含み、一方アルデヒド類は、例えば8～18個の炭素原子を有する直鎖アルカナル、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアールおよびボルゲオナールを含む。

【0045】

適当なケトン類の例は、イオノン、-イソメチリオノンおよびメチルセドリルケトンである。適当なアルコール類は、アネトール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコールおよびテルピネオールである。炭化水素類は、主としてテルペンおよびバルサムを含む。しかしながら、調和した芳香を一緒に生み出す異なる香料化合物の混合物を使用することが好ましい。他の適当な香油は、比較的揮発性の精油であり、それらはたいていアロマ成分として使用される。その例は、セージ油、カミツレ油、チョウジ油、メリッサ油、ハッカ油、シナモンリーフ油、ライム花油、杜松子油、ベチベル油、オリバナム油、ガルバナム油、ラバダナム油およびラバンジン油である。

【0046】

以下のものを、個々または混合物の形態のいずれかで好ましくは使用する：ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール、リラル（Lyrall）、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、-ヘキシルシンナムアルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアセトン、シクラメンアルデヒド、リナロール、ボイスambuレンフォルテ（Boisambrene Forte）、アムブロキサン（Ambroxan）、インドール、ヘジオン、サンデライス（Sandelice）、シトラス油、マンダリン油、オレンジ油、アリルアミルグリコラート、シクロベルタル、ラバンジン油、サルビア油、-ダマスコン、ゼラニウム油バーボン、シクロヘキシルサリチレート、パートフィックスコオイル（Vertofix Coeur）、イソイースーパー（Iso-E-Super）、フィキソリドNP（Fixolide NP）、エバーニル（Evernyl）、イラルダインガンマ（Iraldein gamma）、フェニル酢酸、ゲラニルアセテート、ベンジルアセテート、ローズオキシド、ロミラート（Romilat）、イロチル（Irotyl）およびフローラマット（Floramat）。

【0047】

染料

適当な染料は、例えば Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft の刊行物 "Kosmetische Farbmittel"（Verlag Chemie, Weinheim 1984年、第81～106頁）に列挙されているような化粧目的のために定評があり適当なあらゆる物質である。これらの染料を、混合物全体を基準に通常0.001～0.1質量%の濃度で使用する。

【0048】

助剤および添加剤の全含有率（%）は、特定調剤を基準に1～80質量%であり得、好ましくは5～50質量%、とりわけ7～10質量%である。調剤を、標準的な乳化コールド

10

20

30

40

50

プロセス若しくはホットプロセス、または転相温度 (P I T) 法により製造することができる。

【実施例 1】

【0049】

C₁₂ ~ C₁₈ アシルグルタミン酸二ナトリウム塩およびコムギタンパク質水解物をベースとする C₁₂ ~ C₁₈ アシルタンパク質縮合物の界面活性剤混合物の製造

水 76 g、グルタミン酸モノナトリウム (× 1 H₂O) 187 g (1 モル)、37 % の水酸化ナトリウム 103 g およびコムギタンパク質水解物 (活性物質 56 %、アシル化可能窒素 0.8 質量 %) 30 g を、反応器に導入し、10 ~ 20 に冷却した。反応開始前に pH を、11 % の水酸化ナトリウムで約 12 に調節した。次いでココイル脂肪酸塩化物 208 g (0.95 モル) および 11 % の NaOH 308 g を、反応器温度が 20 ~ 25 を超えず、pH が 11.5 ~ 12.5 の間にとどまるような速度で、同時に添加した。脂肪酸塩化物の添加後に反応混合物を、攪拌し、同時に (ミキサーおよび熱交換器を有する循環管を介して) 反応器内で 20 ~ 25 でさらに約 2 時間循環させ、次いで 60 ~ 80 にさらに約 2 時間加熱した。次いで反応混合物を、室温に冷却し、希塩酸を添加することにより pH 約 10 に調節した。

10

【実施例 2】

【0050】

C₁₂ ~ C₁₈ アシルグルタミン酸二ナトリウム塩および C₁₂ ~ C₁₄ アルキルポリグルコシドの界面活性剤混合物の製造

水 76 g、グルタミン酸モノナトリウム (× 1 H₂O) 187 g (1 モル)、37 % の水酸化ナトリウム 103 g および C₁₂ ~ C₁₄ アルキルポリグルコシド (AS 50 %) 56 g を、反応器に導入し、10 ~ 20 に冷却した。反応開始前に pH を、11 % の水酸化ナトリウムで約 12 に調節した。次いでココイル脂肪酸塩化物 177 g (0.8 モル) および 11 % の NaOH 296 g を、反応器温度が 20 ~ 25 を超えず、pH が 11.5 ~ 12.5 の間にとどまるような速度で、同時に添加した。脂肪酸塩化物の添加後に反応混合物を、攪拌し、同時に (ミキサーおよび熱交換器を有する循環管を介して) 反応器内で 20 ~ 25 でさらに約 2 時間循環させ、次いで 60 ~ 80 にさらに約 2 時間加熱した。次いで反応混合物を、室温に冷却し、希塩酸を添加することにより pH 約 10 に調節した。

20

30

【実施例 3】

【0051】

C₁₂ ~ C₁₈ アシルグルタミン酸二ナトリウム塩および C₁₂ ~ C₁₈ アシルタウリドナトリウム塩の界面活性剤混合物の製造

水 76 g、グルタミン酸モノナトリウム (× 1 H₂O) 187 g (1 モル)、37 % の水酸化ナトリウム 103 g および N-メチルタウリド Na (水中、活性物質 50 %) 24.8 g を、反応器に導入し、10 ~ 20 に冷却した。反応開始前に pH を、11 % の水酸化ナトリウムで約 12 に調節した。次いでココイル脂肪酸塩化物 211 g (0.96 モル) および 11 % の NaOH 352 g を、反応器温度が 20 ~ 25 を超えず、pH が 11.5 ~ 12.5 の間にとどまるような速度で、同時に添加した。脂肪酸塩化物の添加後に反応混合物を、攪拌し、同時に (ミキサーおよび熱交換器を有する循環管を介して) 反応器内で 20 ~ 25 でさらに約 2 時間循環させ、次いで 60 ~ 80 にさらに約 2 時間加熱した。次いで反応混合物を、室温に冷却し、希塩酸を添加することにより pH 約 10 に調節した。

40

【実施例 4】

【0052】

C₁₂ ~ C₁₈ アシルアスパラギン酸二ナトリウム塩および C₁₂ ~ C₁₄ アルキルポリグルコシドの製造

水 76 g、アスパラギン酸 133 g (1 モル)、37 % の水酸化ナトリウム 210 g および C₁₂ ~ C₁₄ アルキルポリグルコシド (AS 50 %) 56 g を、反応器に導入し、10

50

～ 20 に冷却した。反応開始前に pH を、11%の水酸化ナトリウムで約 12 に調節した。次いでココイル脂肪酸塩化物 177 g (0.8 モル) および 11%の NaOH 296 g を、反応器温度が 20 ～ 25 を超えず、pH が 11.5 ～ 12.5 の間にとどまるような速度で、同時に添加した。脂肪酸塩化物の添加後に反応混合物を、攪拌し、同時に(ミキサーおよび熱交換器を有する循環管を介して)反応器内で 20 ～ 25 でさらに約 2 時間循環させ、次いで 60 ～ 80 にさらに約 2 時間加熱した。次いで反応混合物を、室温に冷却し、希塩酸を添加することにより pH 約 10 に調節した。

【実施例 5】

【0053】

C₁₂～C₁₈アシルグルタミン酸二ナトリウム塩および C₁₂～C₁₄アルキルポリグルコシド 10
および 1,2-プロピレングリコールの界面活性剤混合物の製造
水 76 g、グルタミン酸モノナトリウム(× 1 H₂O) 187 g (1 モル)、37%の水酸化ナトリウム 103 g、C₁₂～C₁₄アルキルポリグルコシド(AS 50%) 56 g およ
び 1,2-プロピレングリコール 17 g を、反応器に導入し、10 ～ 20 に冷却した。反
応開始前に pH を、11%の水酸化ナトリウムで約 12 に調節した。次いでココイル脂肪
酸塩化物 177 g (0.8 モル) および 11%の NaOH 296 g を、反応器温度が 20
～ 25 を超えず、pH が 11.5 ～ 12.5 の間にとどまるような速度で、同時に添加し
た。脂肪酸塩化物の添加後に反応混合物を、攪拌し、同時に(ミキサーおよび熱交換器を
有する循環管を介して)反応器内で 20 ～ 25 でさらに約 2 時間循環させ、次いで 60
～ 80 にさらに約 2 時間加熱した。次いで反応混合物を、室温に冷却し、希塩酸を添加 20
することにより pH 約 10 に調節した。

【国際公開パンフレット】

(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
25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/057399 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C11D 1/37, (72) Erfinder; und
1/65, 1/83, 11/00, C07C 231/02, B01F 17/00 // C11D (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATHS, Hans-Christ-
1/10, 1/32, 1/18, 1/52 tian (DE/DE); Nölly-Sachs-Str. 13, 40789 Monheim (DE);
SCHMID, Karl, Heinz (DE/DE); Stifterstr. 10, 40822
Meitmann (DE); RÜBEN, Rainer (DE/DE); Lodenstr. 41,
40789 Monheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00127
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. Januar 2002 (09.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 02 006.6 18. Januar 2001 (18.01.2001) DE
- (31) Veröffentlichung:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH (DE/DE);
Helmkestr. 67, 40589 Düsseldorf (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 MIXTURE

(54) Bezeichnung: TENSIDGEMISCH

(57) Abstract: A detergent mixture is disclosed, which may be obtained by reacting (a) at least one amino acid or a salt thereof with (b) fatty acid halides of formula (I), R¹COX, where R¹ = an alkyl or alkenyl group with 6 to 22 C atoms and X = chlorine, bromine, or iodine, in the presence of (c) detergent precursors which may be acylated, selected from the group comprising: protein hydrolysates, polyamino acids, aminosulphonic acids and/or amino sugars and/or (d) non-ionic detergents and water and alkalis.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Tensidgemisch, welches man dadurch erhält, dass man (a) mindestens eine Aminosäure oder deren Salz mit (b) Fettsäurehalogeniden der Formel (I), R¹COX in der R¹ für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chlor, Brom, Jod steht, in Gegenwart von (c) acylierbaren Tensidvorstufen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Proteinhydrolysaten, Polyamino-säuren, Aminosulfonsäuren und/oder Aminozucker und/oder (d) nichtionischen Tensiden sowie Wasser und Alkali umsetzt.

WO 02/057399

PCT/EP02/00127

Tensidgemisch

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft spezielle Tensidgemische, welche durch Umsetzung von Aminosäuren mit Fettsäurehalogeniden in Gegenwart von anderen acylierbaren Verbindungen als Tensidvorläufer und/oder nichtionischen Tensiden in wässriger, alkalischer Lösung erhalten werden, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Reinigungs- und Schäumungsmittel sowie als Emulgator.

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 Aminogruppe des Glutaminsäure-Natriumsalzes in Gegenwart von Basen, wie z.B. NaOH, in wässrigem Medium hergestellt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass das lipophile Fettsäurechlorid mit der hydrophilen Aminosäure bzw. dem zugrunde liegenden Salz in wässrigem Medium nur schwer zur Reaktion zu bringen ist. Diesem Problem versucht man durch Zugabe von wassermischbaren organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Aceton, Methyläthylketon, Dioxan, Polyolen, Tetrahydrofuran, i-Propanol, t-Butanol oder Cyclohexan aus dem Weg zu gehen. Diese Lösungsmittel müssen jedoch zum Teil in sehr zeitaufwendigen und kostenintensiven Verfahren wieder aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Dementsprechend sollte ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, welches die Umsetzung von Aminosäuren mit Fettsäurehalogeniden erlaubt, ohne dass der Zusatz von Lösungsmitteln und deren kostenintensive Entfernung zwingend erforderlich ist.

Aus der europäischen Patentschrift **EP 0827950 A1** ist die Acylierung ohne Zusatz von Lösungsmitteln jedoch unter Anwendung hoher Rührenergie bekannt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die starke Schaumbildung, so dass dieses Verfahren für grosstechnische Zwecke ungeeignet erscheint.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, Acylaminosäuren zur Verfügung zu stellen, die sich durch ein besonders kostengünstiges Verfahren, bei dem der Zusatz von Lösungsmitteln nicht zwingend erforderlich ist, herstellen lassen. Des weiteren sollten die Probleme der Schaumbildung durch Rühren gelöst werden.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Tensidgemisch, welches man dadurch erhält, dass man

- (a) mindestens eine Aminosäure oder deren Salz mit
 - (b) Fettsäurehalogeniden der Formel (I),

$$\text{R}^1\text{COX} \quad (I)$$
in der R^1 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chlor, Brom, Jod steht, in Gegenwart von
 - (c) acylierbaren Tensidvorstufen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Proteinhydrolysaten, Polyaminosäuren, Aminosulfonsäuren und/oder Aminosucker und/oder
 - (d) nichtionischen Tensiden
- sowie Wasser und Alkali umgesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Tensidgemisches, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- (a) mindestens eine Aminosäure oder deren Salz mit
 - (b) Fettsäurehalogeniden der Formel (I),

$$\text{R}^1\text{COX} \quad (I)$$
in der R^1 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chlor, Brom, Jod steht, in Gegenwart von
 - (c) acylierbaren Tensidvorstufen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Proteinhydrolysaten, Polyaminosäuren, Aminosulfonsäuren und/oder Aminosucker und/oder
 - (d) nichtionischen Tensiden
- sowie Wasser und Alkali umgesetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass man Acylaminosäuren in hohen Ausbeuten erhält, indem man Aminosäuren mit Fettsäurehalogeniden in Gegenwart von anderen acylierbaren Verbindungen, wie beispielsweise Proteinhydrolysaten, und/oder nichtionischen Tensiden im alkalischen Milieu umsetzt. Diese acylierbaren Verbindungen weisen nach Umsetzung mit den Fettsäurehalogeniden ebenfalls tensidische Eigenschaften auf und müssen somit nicht mehr aus der Reaktionsmischung entfernt werden, sondern können direkt als „Compound“ in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden. Dieser Vorteil ist ebenfalls beim Zusatz von nichtionischen Tensiden zu verzeichnen. Darüber hinaus ist dieses Verfahren ebenfalls zur großtechnischen Herstellung von Acylglutamat geeignet, da die Emulgierung des Säurechlorids in einer Kreislaufleitung mit Mischer erfolgt. Der Einsatz des Mixers hat zur Folge, dass ein zu starkes Rühren unter Luftzutritt im Reaktor vermieden wird und keine Probleme aufgrund zu hoher Schaumbildung auftreten.

Da kein Lösungsmittel oder andere Nebenprodukte aus der Reaktionsmischung entfernt werden müssen, ist das Verfahren im Vergleich zum Stand der Technik relativ kostengünstig. Weiterhin wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Tensidgemische nicht nur gute Reinigungs- und Schäumungseigenschaften aufweisen, sondern sich darüber hinaus ebenfalls als Emulgatoren eignen.

Aminosäuren oder deren Salz

Als Aminosäuren oder deren Salze kommen im Sinne der Erfindung alle dem Fachmann aus der Literatur bekannten α -Aminosäuren in Frage, welche mit Fettsäurehalogeniden zu N-Acylaminosäuren acyliert werden können. Vorzugsweise kommen als Aminosäuren Glutaminsäure, Sarkosin, Asparaginsäure, Alanin, Lysin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Hydroxyprolin, Glycin, Serin, Cystein, Cystin, Threonin, Histidin sowie deren Salze und insbesondere Lysin, Glycin, Glutaminsäure Sarkosin, Asparaginsäure sowie deren Mononatriumsalz in Frage. Die Aminosäuren können in optisch reiner Form oder als racemische Gemische eingesetzt werden.

Die Aminosäuren oder deren Salze werden bei der erfindungsgemässen Herstellung der Tensidgemische in Mengen von 20 bis 70, vorzugsweise 35 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Startmischung -, d.h. vor Säurechloridzugabe, eingesetzt.

Fettsäurehalogenide

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische werden Fettsäurehalogenide, welche die Komponente (b) bilden, der Formel (I),

R^1COX

(I)

eingesetzt, in der R^1 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 und insbesondere 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und X für Chor, Brom oder Jod und vorzugsweise Chlor steht. Typische Säurehalogenide sind Nonanoylchlorid, Decanoylchlorid, Undecanoylchlorid, Laurylchlorid, Tridecanoylchlorid, Myristoylchlorid, Palmitoylchlorid, Stearoylchlorid, Oleoylchlorid und auch deren Gemische.

Die Fettsäurehalogenide werden bei der erfindungsgemässen Herstellung der Tensidgemische im Molverhältnis acylierbare Verbindung : Säurehalogenid = 1 bis 1,5 und vorzugsweise von 1,15 bis 1,3 Gew.-% eingesetzt.

Acylierbare Tensidvorstufen

Diese sogenannten acylierbaren Tensidvorstufen sind Verbindungen, welche in Ermangelung eines hydrophoben Restes zunächst keine Tenside darstellen (Tensidvorstufen), die jedoch aufgrund ihrer im Molekül vorhandenen Aminogruppe(n) mit Fettsäurehalogeniden (Komponente b) durch Acylierung in Verbindungen mit tensidischen Eigenschaften überführt werden können (acylierte Tensidvorstufen). Als acylierbare Tensidvorstufen kommen im Sinne der Erfindung Proteinhydrolysate, Polyaminosäuren Aminosulfonsäuren und/oder Amino Zucker in Frage.

Die acylierbaren Tensidvorstufen werden bei der erfindungsgemässen Herstellung der Tensidgemische in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% eingesetzt.

Proteinhydrolysate

Proteinhydrolysate stellen Abbauprodukte von tierischen oder pflanzlichen Proteinen, beispielsweise Collagen, Elastin, Casein, Algen, Seide oder Keratin und vorzugsweise Weizen-, Reis-, Soja-, Mandel-, Proteinhydrolysate im Sinne der Erfindung sind Abbauprodukte von pflanzlichen Proteinen wie z.B. Weizen-, Reis-, Soja-, Sonnenblumen-, Mandel- und Kartoffelprotein, von marinen Proteinen wie z.B. Algen- oder Protein von Meerestieren, von Milch-, Seide- und Cashmereproteinen sowie von tierischen Proteinen wie z.B. Collagen, Elastin, Casein, Keratin und vorzugsweise von Weizen-, Reis-, Soja-, Sonnenblumen-, Mandel-, Kartoffel-, Algen-, Seide- und Cashmereproteinen und insbesondere Weizen-, Reis-, Soja-, Sonnenblumen-, Mandel- und Kartoffelprotein, die durch saure, alkalische und/oder enzymatische Hydrolyse gespalten werden und danach ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 4000, vorzugsweise 300 bis 2500 und insbesondere 400 bis 1200 aufweisen. Proteinhydrolysate stellen keine Tenside dar, sie können jedoch durch Acylierung mit Fettsäurehalogeniden in Proteinkondensate überführt werden, welche tensidische Eigenschaften besitzen. Auch Oligopeptide, die synthetisch zugänglich sind fallen unter diesen Anspruch.

Übersichten zu Herstellung und Verwendung von Proteinhydrolysaten sind beispielsweise von G. Schuster und A. Domsch in *Seifen Öle Fette Wachse* **108**, 177 (1982) bzw. *Cosm.Toil.* **99**, 63 (1984), von H. W. Steisslinger in *Parf.Kosm.* **72**, 556 (1991) und F. Aurich et al. in *Tens.Surf.Det.* **29**, 389 (1992) erschienen. Vorzugsweise werden pflanzliche Proteinhydrolysate auf Basis von Weizengluten oder Reisprotein eingesetzt, deren Herstellung in den beiden deutschen Patentschriften DE 19502167 C1 und DE 19502168 C1 beschrieben wird.

Polyaminosäuren

Als Polyaminosäuren kommen alle dem Fachmann bekannten polymeren Aminosäuren in Frage, die acylierbare Aminogruppen aufweisen. Durch Acylierung können dieser Polyaminosäuren, die selbst keine Tenside darstellen, in Verbindungen mit tensidischen Eigenschaften überführt werden. Vorzugsweise werden als Polyaminosäuren Polyasparaginsäure mit Oligomerisationsgraden von 2 bis 10 und insbesondere von 2 bis 5 eingesetzt.

Aminosulfonsäuren

Aminosulfonsäuren können durch Acylierung der Aminogruppe mit Fettsäurehalogeniden in anionische Tenside überführt werden, so dass sie ebenfalls als acylierbare Tensidvorstufen in Frage kommen. Im Sinne der Erfindung fallen unter die Definition der Aminosulfonsäuren als acylierbare Tensidvorstufen alle dem Fachmann aus der Literatur bekannten Aminosulfonsäuren. Vorzugsweise werden Methyltaurin oder Taurin eingesetzt.

Aminozucker

Aminozucker können durch Acylierung der Aminogruppe mit Fettsäurehalogeniden in anionische Tenside überführt werden, so dass sie ebenfalls als acylierbare Tensidvorstufen in Frage kommen. Im Sinne der Erfindung fallen unter die Definition der Aminozucker als acylierbare Tensidvorstufen alle dem Fachmann aus der Literatur bekannten Aminozucker. Vorzugsweise werden Glucamin/Glucosamin oder Galactosamin eingesetzt. Ebenfalls geeignet sind auch Oligo-Aminozucker mit Oligomerisationsgraden von 2 bis 10 und insbesondere von 2 bis 5.

Nichtionische Tenside

Als nichtionische Tenside 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 oder verzweigte, 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 30 Mol Ethylenoxid an Fettsäuren;
- Einschubprodukte von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid in Fettsäuremethylester;
- 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 gemäß **DE 1165574 PS** 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;
- Polyalkylenglycole sowie
- Glycerincarbonat.

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_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

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 Gly-

cosidrestes 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 Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Typische Beispiele für geeignete **Partialglyceride** sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronensäurediglycerid, 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.

Als **Sorbitanester** kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiosostearat, Sorbitandisostearat, Sorbitantrisostearat, Sorbitanmonocoleat, Sorbitansesquicoleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

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,

WO 02/057399

8

PCT/EP02/00127

Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen. Vorzugsweise werden im Sinne der Erfindung Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside eingesetzt. Die nichtionischen Tenside werden bei der erfindungsgemässen Herstellung der Tensidgemische in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% eingesetzt.

Polyole

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können als weitere Komponente 0 bis 15, vorzugsweise 2 bis 9 und insbesondere 5 bis 7 Gew.-% Polyole zusetzt werden, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, 1,3 Butylenglycol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Pentaerythritol.

Verfahren

Zur Herstellung des erfindungsgemässen Tensidgemisches wird zunächst eine wässrige mindestens 20, vorzugsweise > 40 gew.-%ige Lösung des Di-Natriumsalzes der Aminosäure, vorzugsweise eine > 40 gew.-%ige wässrige Di-Natriumglutamat- oder Di-Natriumasparaginat-Lösung hergestellt. Hierzu wird die entsprechende Menge mindestens einer Aminosäure oder deren Salz mit Wasser und mindestens einer wässrigen Alkalilösung, vorzugsweise Natronlauge, unter Rühren im Reaktionsbehälter zusammengegeben – gegebenenfalls unter Erwärmen bis zu einer Temperatur von 40 bis 50°C – und gerührt bis eine klare Lösung entsteht, die einen pH-Wert von 11,5 bis 12,5 aufweist. Als wässrige Alkalilösung kommen insbesondere Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat und Ammoniak in Betracht.

Zu dieser Reaktionsmischung, die 20 bis 70, vorzugsweise 35 bis 60 und insbesondere 40 bis 55 Gew.-% der Aminosäure bzw. deren Salzes enthält, werden 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% des acylierbaren Tensidvorläufers und/oder 0,1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und/oder insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des nichtionischen Tensids hinzugefügt. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können als weitere Komponente 0 bis 15, vorzugsweise 2 bis 9 und insbesondere 5 bis 7 Gew.-% Polyole zusetzt werden, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, 1,3 Butylenglycol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Pentaerythritol.

Nach Abkühlen der Lösung auf ca. 10 bis 20 °C werden langsam im Molverhältnis acylierbare Verbindung / Säurehalogenid = 1 : 1 bis 1 : 1,5 besonders bevorzugt von 1 : 1,15 bis 1 : 1,25% Fett-

säurehalogenid und gleichzeitig Alkali hinzugegeben, so dass der pH-Wert der Reaktionsmischung zwischen 11,5 bis 12,5 gehalten wird. Die Temperatur im Reaktionskessel soll dabei 15 bis 25 °C nicht übersteigt. Typische Dosierzeiten sind ca. 2 bis 8 Stunden.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Emulgierung des Säurechlorids in einer Kreislaufleitung mit Mischer, wobei das Säurechlorid bevorzugt in oder vor den Mischer dosiert wird. Dieses Verfahren hat gegenüber einer Dosierung in den Kessel den Vorzug, dass die lokale Konzentration des Säurechlorids hoch ist und dass eine sehr feine Emulsion hergestellt werden kann. Ausserdem wird sichergestellt, dass eine zu starke Verschäumung des Produktes im Kessel vermieden wird.

Nach Zugabe des Fettsäurehalogenids rührt man im Reaktionsbehälter noch ca. 2 Stunden bei ca. 20 bis 25 °C nach, erhitzt dann weitere ca. 2 Stunden auf ca. 60 bis 80 °C und stellt dann den pH-Wert des Reaktionsgemisches auf den gewünschten Wert, vorzugsweise 9 bis 10, und den gewünschten Wassergehalt ein.

Alternativ hierzu kann auch eine Aufarbeitung über Ansäuern und Phasentrennung/Wäsche oder Filtration/Wäsche erfolgen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können zu den erfindungsgemässen Tensidgemischen weitere Mengen der nichtionischen Tenside, wie sie zuvor beschrieben wurden, zugesetzt werden. Die erfindungsgemässen Tensidgemische zeigen hervorragende Reinigungs- und Schaumeigenschaften. Des weiteren können Sie ebenfalls als Emulgatoren eingesetzt werden. Demnach ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung auf die Verwendung des erfindungsgemässen Tensidgemisches als Emulgator, Schäumungs- und Reinigungsmittel gerichtet.

Die erfindungsgemässen Tensidgemische können in oberflächenaktiven Zubereitungen, wie beispielsweise Wasch- und Spülmittel, Haushaltsreiniger sowie kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen verwendet werden, welche als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Perglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Quellmittel, Tyrosininhibitoren, Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe, weitere Tenside und dergleichen enthalten können. Als kosmetische und/oder pharmazeutische Reinigungsmittel kommen beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen,

WO 02/057399

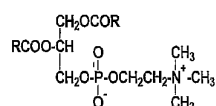
10

PCT/EP02/00127

Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen und Emulsionen in Frage.

Wachse

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, Paraffinwachs, 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 Glycerophospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC) bezeichnet und folgen der allgemeinen Formel,



wobei R typischerweise für lineare aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 15 bis 17 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 cis-Doppelbindungen steht. Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kephaline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacylsn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Demgegenüber 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 Ethylenglycoldi-

stearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte 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 Kieseisäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, 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, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingegatter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalm und Ammoniumchlorid.

Überfettungsmittel

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

WO 02/057399

12

PCT/EP02/00127

Stabilisatoren

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

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 Dimethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in *Cosm.Toil.* **91**, **27** (1976).

Antioxidantien

Es können auch Antioxidantien zugesetzt 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. α -Carotin, β -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-, γ -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. Butioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolensäure, 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, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajarsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnSO_4) 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.

Quellmittel

Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in *Cosm.Toll.* **108, 95 (1993)** entnommen werden.

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. 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 Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylbutan, 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;
- > Amino Zucker, wie beispielsweise Glucamin;

WO 02/057399

14

PCT/EP02/00127

➤ Alkoholamine, wie Diethanolamin, Triethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Konservierungsmittel

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

Parfümöle

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, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, 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, α -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, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Oran-

genöl, Allylarnylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Fioramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Farbstoffe

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. 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 80, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 7 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißemulgierungen oder aber nach dem PIT-Verfahren erfolgen.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung einer Tensidmischung aus C₁₂-C₁₈-Acylglutamat-di-Natriumsalz und C₁₂-C₁₈-Acylproteincondensat auf Basis von Weizenproteinhydrolysat

In einem Reaktor werden 76 g Wasser, 187 g (1 Mol) Mononatriumglutamat (x 1 H₂O), 103 g 37 %ige Natronlauge und 30 g Weizenproteinhydrolysat (56 Gew.-% Aktivsubstanz, 0,8 Gew.-% acylierbarer Stickstoff) vorgelegt und auf 10 bis 20 °C abgekühlt. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit 11%iger Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschließend werden 208 g (0,95 Mol) Cocoylfettsäurechlorid und 308 g 11%ige NaOH simultan so zudosiert, dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man unter gleichzeitiger Umwälzung (über die Kreislaufleitung mit Mischer und Wärmetauscher) 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.

Beispiel 2: Herstellung einer Tensidmischung aus C₁₂-C₁₈-Acylglutamat-di-Natriumsalz und C₁₂-C₁₄-Alkylpolyglucosid

In einem Reaktor werden 76 g Wasser, 187 g (1 Mol) Mononatriumglutamat (x 1 H₂O), 103 g 37 %ige Natronlauge und 56 g C₁₂-C₁₄-Alkylpolyglucosid (50% AS) vorgelegt und auf 10 bis 20 °C abgekühlt. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit 11%iger Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschließend werden 177 g (0,8 Mol) Cocoylfettsäurechlorid und 296 g 11%ige NaOH simultan so zudosiert, dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man unter gleichzeitiger Umwälzung (über die Kreislaufleitung mit Mischer und Wärmetauscher) 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.

Beispiel 3: Herstellung einer Tensidmischung aus C₁₂-C₁₈-Acylglutamat-di-Natriumsalz und C₁₂-C₁₈-Acyltaurid-Natriumsalz

In einem Reaktor werden 76 g Wasser, 187 g (1 Mol) Mononatriumglutamat (x 1 H₂O), 103 g 37 %ige Natronlauge und 24,8 g N-Methylnatriumtaurin (50% Aktivsubstanz in Wasser) vorgelegt und auf

10 bis 20 °C abgekühlt. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit 11%iger Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschliessend werden 211 g (0,96 Mol) Cocoylfettsäurechlorid und 352 g 11%ige NaOH simultan so zudosiert, dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man unter gleichzeitiger Umwälzung (über die Kreislaufleitung mit Mischer und Wärmetauscher) 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.

Beispiel 4: Herstellung eines C₁₂-C₁₈-Acylaspartat-di-Natriumsalzes und C₁₂-C₁₄- Alkylpolyglucosid

In einem Reaktor werden 76 g Wasser, 133 g (1 Mol) Asparaginsäure, 210 g 37 %ige Natronlauge und 56 g C₁₂-C₁₄-Alkylpolyglucosid (50% AS) vorgelegt und auf 10 bis 20°C abgekühlt. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit 11%iger Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschliessend werden 177 g (0,8 Mol) Cocoylfettsäurechlorid und 296 g 11%ige NaOH simultan so zudosiert, dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man unter gleichzeitiger Umwälzung (über die Kreislaufleitung mit Mischer und Wärmetauscher) 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.

Beispiel 5: Herstellung einer Tensidmischung aus C₁₂-C₁₈-Acylglutamat-di-Natriumsalz und C₁₂-C₁₄- Alkylpolyglucosid und 1,2-Propylenglykol

In einem Reaktor werden 76 g Wasser, 187 g (1 Mol) Mononatriumglutamat (x 1 H₂O), 103 g 37 %ige Natronlauge, 56 g C₁₂-C₁₄-Alkylpolyglucosid (50% AS) und 17g 1,2-Propylenglykol vorgelegt und auf 10 bis 20°C abgekühlt. Der pH-Wert wird vor Reaktionsstart mit 11%iger Natronlauge auf ca. 12 eingestellt. Anschliessend werden 177 g (0,8 Mol) Cocoylfettsäurechlorid und 296 g 11%ige NaOH simultan so zudosiert, dass die Reaktortemperatur 20 bis 25 °C nicht übersteigt und der pH-Wert zwischen 11,5 und 12,5 liegt. Nach Zugabe des Fettsäurechlorids rührt man unter gleichzeitiger Umwälzung (über die Kreislaufleitung mit Mischer und Wärmetauscher) 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.

Patentansprüche

1. Tensidgemisch, **dadurch erhältlich**, dass man
 - (a) mindestens eine Aminosäure oder deren Salz mit
 - (b) Fettsäurehalogeniden der Formel (I),

$$R^1COX \quad (I)$$

 in der R¹ für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chlor, Brom oder Jod steht, in Gegenwart von
 - (c) acylierbaren Tensidvorstufen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Proteinhydrolysaten, Polyaminosäuren, Aminosulfonsäuren und/oder Aminosukzern und/oder
 - (d) nichtionischen Tensiden
 sowie Wasser und Alkali umgesetzt.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Aminosäuren Glutaminsäure, Sarkosin, Asparaginsäure, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Hydroxyprolin, Glycin, Serin, Cystein, Cystin, Threonin, Histidin sowie deren Salze einsetzt.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Proteinhydrolysate Proteinhydrolysate auf Basis von pflanzlichen oder marinen Proteinen sowie von Milch-, Seide- oder Cashmereproteinen, als Polyaminosäuren Polyasparaginsäure mit Oligomerisationsgraden von 2 bis 10, als Aminosulfonsäuren N-Methylaurin oder Taurin und als Aminosukzern Glucamin/Glucosamin oder Galactosamin einsetzt.
4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man nichtionische Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von
 - Anlagerungsprodukten 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 Alkenyloligoglykosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
 - Anlagerungsprodukte von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Fettsäuren;
 - Einschubprodukte von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid in Fettsäuremethylester;

- Anlagerungsprodukten von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - Partialestern 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;
 - Partialestern 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;
 - Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin;
 - Mono-, Di- und Trialkylphosphaten sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphaten und deren Salzen;
 - Wollwachsalkoholen;
 - Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechenden Derivaten;
 - Polyalkylenglycolen sowie
 - Glycerincarbonaten.
5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Umsetzung in einer Kreislaufleitung mit Mischer durchführt.
6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, als man als weitere Komponente Polyole zusetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Glycerin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, 1,3 Butylenglycol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Pentaerythritol.
7. Verfahren zur Herstellung eines Tensidgemisches, **dadurch gekennzeichnet**, dass man
- (a) mindestens eine saure Aminosäure oder deren Salz mit
 - (b) Fettsäurehalogeniden der Formel (I),
- $$\text{R}^1\text{COX} \quad (\text{I})$$
- in der R^1 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chlor, Brom oder Jod steht, in Gegenwart von

- (c) acylierbaren Tensidvorstufen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Proteinhydrolysaten, Polyaminosäuren, Aminosulfonsäuren und/oder Aminosucker und/oder
 - (d) nichtionischen Tensiden
sowie Wasser und Alkali umgesetzt.
8. Verwendung eines Tensidgemischs nach Anspruch 1 als Reinigungsmittel.
 9. Verwendung eines Tensidgemischs nach Anspruch 1 als Schäumungsmittel.
 10. Verwendung eines Tensidgemischs nach Anspruch 1 als Emulgator.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/00127
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D1/37 C11D1/65 C11D1/83 C11D11/00 C07C231/02 B01F17/00 //C11D1/10,C11D1/32,C11D1/18,C11D1/52		
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 C07C B01F		
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) WPI Data, EP0-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 27561 A (GIVAUDAN-LAVIROTTE) 8 December 1994 (1994-12-08) examples 3-7	1-3,7-10
Y	EP 0 827 950 A (AJINOMOTO KK) 11 March 1998 (1998-03-11) cited in the application abstract page 2, line 6 - line 9; example 1	1,2,4, 7-10
Y	WO 92 06071 A (PROCTER & GAMBLE) 16 April 1992 (1992-04-16)	1,2,4, 7-10
A	page 7, line 16 - line 27; claim 1	3
A	EP 0 857 717 A (AJINOMOTO KK) 12 August 1998 (1998-08-12) page 2, line 7 - line 12; example 1 -/-	1,2,6-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 claim or other special reason (as specified) *C* 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 cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 April 2002		Date of mailing of the international search report 06/05/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Palatinat 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Saunders, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.
PCT/EP 02/00127

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 16409 A (BASF AG) 9 May 1997 (1997-05-09) abstract page 5, line 13 - line 28	1-3,5,7
A	WO 97 03043 A (BASF AG) 30 January 1997 (1997-01-30) page 5, line 42 -page 6, line 2; claim 1	1-3,7-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 442 (C-1097), 16 August 1993 (1993-08-16) & JP 05 097787 A (KAO CORP), 20 April 1993 (1993-04-20) abstract	1-3,7-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1988-045827 XP002028870 & JP 63 002962 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 7 January 1988 (1988-01-07) abstract	1,2,7,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 092 (C-483), 25 March 1988 (1988-03-25) & JP 62 226921 A (LION CORP), 5 October 1987 (1987-10-05) abstract	1-3,6,8, 9
A	DE 196 19 956 A (HENKEL KGAA) 20 November 1997 (1997-11-20) claim 1	1,2,4, 7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

Int. Application No.
PCT/EP 02/00127

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9427561	A	08-12-1994	FR WO	2705673 A1 9427561 A1	02-12-1994 08-12-1994
EP 0827950	A	11-03-1998	JP US	10081656 A 0827950 A1 6008390 A	31-03-1998 11-03-1998 28-12-1999
WO 9206071	A	16-04-1992	AT AU AU BR CA CN DE DE DK EP ES FI HK JP JP MX NO US WO	114638 T 660948 B2 8727891 A 9106909 A 2092183 A1 1061241 A , B 69105520 D1 69105520 T2 550632 T3 0550632 A1 2065063 T3 931355 A 90296 A 2991775 B2 6501474 T 9101357 A1 302615 B1 5380891 A 9206071 A1	15-12-1994 13-07-1995 28-04-1992 20-07-1993 29-03-1992 20-05-1992 12-01-1995 08-06-1995 08-05-1995 14-07-1993 01-02-1995 26-03-1993 31-05-1996 20-12-1999 17-02-1994 04-05-1992 30-03-1998 10-01-1995 16-04-1992
EP 0857717	A	12-08-1998	DE EP ES JP US	69801383 D1 0857717 A1 2161503 T3 10279546 A 6060613 A	27-09-2001 12-08-1998 01-12-2001 20-10-1998 09-05-2000
WO 9716409	A	09-05-1997	DE AU DE WO EP ES JP US	19540645 A1 7561796 A 59605951 D1 9716409 A1 0873302 A1 2151678 T3 11514637 T 5942635 A	07-05-1997 22-05-1997 02-11-2000 09-05-1997 28-10-1998 01-01-2001 14-12-1999 24-08-1999
WO 9703043	A	30-01-1997	DE DE WO EP JP US	19525512 A1 59605363 D1 9703043 A1 0839127 A1 11508598 T 5898084 A	16-01-1997 06-07-2000 30-01-1997 06-05-1998 27-07-1999 27-04-1999
JP 05097787	A	20-04-1993	NONE		
JP 63002962	A	07-01-1988	JP	5083538 B	26-11-1993
JP 62226921	A	05-10-1987	JP JP	2000457 C 7023297 B	20-12-1995 15-03-1995
DE 19619956	A	20-11-1997	DE	19619956 A1	20-11-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. ioniertes Aktenzeichen PCT/EP 02/00127
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D1/37 C11D1/65 C11D1/83 C11D11/00 C07C231/02 B01F17/00 //C11D1/10, C11D1/32, C11D1/18, C11D1/52		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D C07C B01F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 27561 A (GIVAUDAN-LAVIROTTE) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) Beispiele 3-7	1-3, 7-10
Y	EP 0 827 950 A (AJINOMOTO KK) 11. März 1998 (1998-03-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2, Zeile 6 - Zeile 9; Beispiel 1	1, 2, 4, 7-10
Y	WO 92 06071 A (PROCTER & GAMBLE) 16. April 1992 (1992-04-16)	1, 2, 4, 7-10
A	Seite 7, Zeile 16 - Zeile 27; Anspruch 1	3
A	EP 0 857 717 A (AJINOMOTO KK) 12. August 1998 (1998-08-12) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 12; Beispiel 1 --- -/--	1, 2, 6-10
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu einschließen <input checked="" type="checkbox"/> 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 ** 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
25. April 2002		06/05/2002
Name und Postanschrift der internationalen Rechercheinbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Saunders, T

Formblatt PCT/ISA210 (Statt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/00127

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	WO 97 16409 A (BASF AG) 9. Mai 1997 (1997-05-09) Zusammenfassung Seite 5, Zeile 13 - Zeile 28	1-3, 5, 7
A	WO 97 03043 A (BASF AG) 30. Januar 1997 (1997-01-30) Seite 5, Zeile 42 - Seite 6, Zeile 2; Anspruch 1	1-3, 7-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 442 (C-1097), 16. August 1993 (1993-08-16) & JP 05 097787 A (KAO CORP), 20. April 1993 (1993-04-20) Zusammenfassung	1-3, 7-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1988-045827 XP002028870 & JP 63 002962 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 7. Januar 1988 (1988-01-07) Zusammenfassung	1, 2, 7, 8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 092 (C-483), 25. März 1988 (1988-03-25) & JP 62 226921 A (LION CORP), 5. Oktober 1987 (1987-10-05) Zusammenfassung	1-3, 6, 8, 9
A	DE 196 19 956 A (HENKEL KGAA) 20. November 1997 (1997-11-20) Anspruch 1	1, 2, 4, 7-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören				
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9427561	A	08-12-1994	FR 2705673 A1 WO 9427561 A1	02-12-1994 08-12-1994
EP 0827950	A	11-03-1998	JP 10081656 A EP 0827950 A1 US 6008390 A	31-03-1998 11-03-1998 28-12-1999
WO 9206071	A	16-04-1992	AT 114638 T AU 660948 B2 AU 8727891 A BR 9106909 A CA 2092183 A1 CN 1061241 A ,B DE 69105520 D1 DE 69105520 T2 DK 550632 T3 EP 0550632 A1 ES 2065063 T3 FI 931355 A HK 90296 A JP 2991775 B2 JP 6501474 T MX 9101357 A1 NO 302615 B1 US 5380891 A WO 9206071 A1	15-12-1994 13-07-1995 28-04-1992 20-07-1993 29-03-1992 20-05-1992 12-01-1995 08-06-1995 08-05-1995 14-07-1993 01-02-1995 26-03-1993 31-05-1996 20-12-1999 17-02-1994 04-05-1992 30-03-1998 10-01-1995 16-04-1992
EP 0857717	A	12-08-1998	DE 69801383 D1 EP 0857717 A1 ES 2161503 T3 JP 10279546 A US 6060613 A	27-09-2001 12-08-1998 01-12-2001 20-10-1998 09-05-2000
WO 9716409	A	09-05-1997	DE 19540645 A1 AU 7561796 A DE 59605951 D1 WO 9716409 A1 EP 0873302 A1 ES 2151678 T3 JP 11514637 T US 5942635 A	07-05-1997 22-05-1997 02-11-2000 09-05-1997 28-10-1998 01-01-2001 14-12-1999 24-08-1999
WO 9703043	A	30-01-1997	DE 19525512 A1 DE 59605363 D1 WO 9703043 A1 EP 0839127 A1 JP 11508598 T US 5898084 A	16-01-1997 06-07-2000 30-01-1997 06-05-1998 27-07-1999 27-04-1999
JP 05097787	A	20-04-1993	KEINE	
JP 63002962	A	07-01-1988	JP 5083538 B	26-11-1993
JP 62226921	A	05-10-1987	JP 2000457 C JP 7023297 B	20-12-1995 15-03-1995
DE 19619956	A	20-11-1997	DE 19619956 A1	20-11-1997

Formblatt PCT/ISA(210 (Anleitung Patentamt)) (Juli 1993)

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 1/83	C 1 1 D 1/83	
C 1 1 D 3/20	C 1 1 D 3/20	

(72)発明者 ハンス - クリスティアン・ラトス
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 8 9 モンハイム、ネリー - ザックス - シュトラーセ 1 3 番

(72)発明者 カール・ハインツ・シュミット
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 8 2 2 メットマン、シュティフターシュトラーセ 1 0 番

(72)発明者 ライナー・リューベン
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 8 9 モンハイム、ロッテンシュトラーセ 4 1 番

F ターム(参考) 4D077 AB10 AC01 BA01 CA02 CA03 DC15Y DC50Z DC73Z DD28Y DD28Z
DD62Y DD62Z
4H003 AB08 AB09 AB10 AC03 AC05 AC08 AC11 AC12 AC13 DA02
EB05 ED28 FA18