


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C11D 1/835, 1/94, A61K 7/50, C11D 17/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/12602</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juni 1994 (09.06.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02962</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 1993 (26.10.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 39 677.8 26. November 1992 (26.11.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NICKEL, Dieter [DE/DE]; Donaustrasse 21, D-40699 Erkrath (DE). HOFMANN, Rainer [DE/DE]; Hospitalstrasse 18, D-40597 Düsseldorf (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). PANZER, Claudia [DE/DE]; Fürstenwalder Strasse 12, D-41515 Grevenbroich (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: VISCOUS AQUEOUS TENSIDE PREPARATIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: VISKOSE WÄSSRIGE TENSIDZUBEREITUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>For low-concentration aqueous preparations (containing) 2 to 20 wt. % of an alkyl glycoside of the formula $R^1-O(G)_n$, in which R^1 is an alkyl radical with 8 to 22 C atoms, G is a glucose unit and n is a number between 1 and 10, the handlability in the conditions of use is to be facilitated and the formulation is to contain the smallest possible quantities of a non-alkyl glycosidic active substance. This is essentially achieved by the viscosity increasing addition of 0.05 to 8 wt. % of a cationic tenside of the formula $R^2-N(R^3)_3X$, in which R^2 is an alkyl or alkenyl residue with 10 to 22 C atoms and up to 3 C-C double bonds, R^3 is an alkyl radical with 1 to 3 C atoms and X is an anion, and/or an amphotenside of the formula $R^4(R^5)_2N-(CH_2)_n-Y$ in which R^4 is hydrogen or an alkyl or hydroxyalkyl residue with 1 to 3 C atoms, R^5 is an alkyl radical with 1 to 3 C atoms or part $(R^5)_2N$ is a possibly C-alkylised imidazoline residue, n is a number from 1 to 22 and Y is a carboxylate or sulphonate group, whereby the ratio by weight of alkyl glycoside to thickener is 35:1 to 1:1.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Bei niedrigkonzentrierten wäßrigen Zubereitungen, welche 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines Alkylglykosids der Formel $R^1-O(G)_n$, in der R^1 einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, sollte die Handhabbarkeit unter Anwendungsbedingungen erleichtert werden, wobei die Formulierung möglichst geringe Mengen an nicht-alkylglykosidischer Aktivsubstanz enthalten soll. Dies gelang im wesentlichen durch den viskositäts erhöhenden Zusatz von 0,05 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Kationentensids der Formel $R^2-N(R^3)_3X$, in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und X ein Anion bedeuten, und/oder eines Amphotensids der Formel $R^4(R^5)_2N-(CH_2)_n-Y$, in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, R^5 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder der Teil $(R^5)_2N$ einen gegebenenfalls C-alkylierten Imidazolin-Rest, n eine Zahl von 1 bis 22 und Y eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe bedeuten, wobei das Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid zu Verdickungsmittel 35 : 1 bis 1 : 1 beträgt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Viskose wäßrige Tensidzubereitungen"

Die Erfindung betrifft niedrigkonzentrierte und hochviskose wäßrige Tensidzubereitungen, die Alkylglykoside und bestimmte Amphotenside und/oder Kationtenside enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung derartiger Zubereitungen als Wasch- oder Reinigungsmittel.

Daß Alkylglykoside mit langkettigen Alkylgruppen zu den nichtionischen Tensiden gehören, ist seit langer Zeit bekannt. Ebenso weiß der Fachmann, wie zum Beispiel in A.M. Schwartz, J.W. Perry, Surface Active Agents, Vol. I, Interscience Publishers, 1949, Seite 372 beschrieben, daß Tensidmischungen in der Regel synergistische Effekte aufweisen und oft bessere Reinigungseigenschaften besitzen, als sich aus der Summe der Werte der Einzelkomponenten ergeben würde.

Wäßrige Flüssigwaschmittel, die Alkylglykoside und 12 bis 30 % eines oberflächenaktiven Betains in Kombination mit einem üblichen anionischen Tensid enthalten, werden in der europäischen Patentanmeldung EP 341 071 beschrieben. Flüssige Waschmittel, die Wasser, 1 bis 50 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels und 5 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus Alkylglykosid und Aniontensid oder gegebenenfalls zwitterionischem Tensid im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 enthalten, sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 070 074 bekannt. Des weiteren sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 094 118 Waschmittel bekannt, die Alkylglykoside zusammen mit gegebenenfalls weiteren nichtionischen Tensiden und kationische Tenside im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 12:1 enthalten. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 87/2050 sind builderfreie Feinwaschmittel bekannt, die 30-90 Gew.-% Wasser und 10-70 Gew.-% einer Mischung aus Alkylglykosiden und antistatischen quaternären Ammoniumverbindungen im Gewichtsverhältnis 1:3 bis 10:1 enthalten. Dort wird die antistatische Wirksamkeit der Ammoniumverbindungen durch die Anwesenheit der Alkylglykoside verstärkt. In der internationalen Patentanmeldung WO 86/5509 sind flüssige Desinfektionsmittel, die 10 bis 99,98 Gew.-% Wasser sowie keimtötende quaternäre

- 2 -

Ammoniumhalogenide und Alkylglykoside in Gewichtsverhältnissen von mindestens 0,65:1 enthalten, beschrieben.

Die in diesen Dokumenten erwähnten Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelvorprodukte auf Alkylglykosid-Basis sind relativ hochkonzentrierte wäßrige Lösungen beziehungsweise Pasten, da die für die Mischung zu fertigen Mitteln vorgesehenen Komponenten einen möglichst hohen Aktivsubstanzgehalt aufweisen sollen. Gleichzeitig müssen sie leicht handhabbar sein, das heißt, sie sollten eine möglichst niedrige Viskosität aufweisen, fließfähig und leicht pumpbar sein. Demgegenüber wird an vom Verbraucher angewendete wäßrige Flüssigprodukte, zu denen insbesondere Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel und Universalreiniger, aber auch kosmetische Produkte, beispielsweise Haarshampoos oder Körperreinigungslotionen gehören, die Forderung an eine gewisse Mindestviskosität gestellt, obwohl der Aktivsubstanzgehalt derartiger Produkte in der Regel relativ niedrig ist. Derartige Produkte enthalten daher normalerweise Verdickungsmittel, die in der Regel den Nachteil aufweisen, selbst nichts zur Reinigungsleistung der in den Mitteln enthaltenen Tensidkomponente beizutragen. Übliche Verdickungsmittel sind anorganische wasserlösliche Salze, insbesondere Natriumchlorid, und Salze nicht oberflächenaktiver aromatischer Sulfonsäuren, beispielsweise Natrium-Cumolsulfonat.

Organische Verdickungsmittel sind üblicherweise Fettsäurealkanamide, wie Kokosfettsäuremonoethanolamid, Laurinsäuremonoethanolamid, Ölsäurediethanolamid und Kokosfettsäurediethanolamid, Polyethylenglykoldifettsäureester sowie eine Reihe wasserlöslicher Polymere.

In den meisten Fällen ist es nicht oder nur unter Einsatz großer Konzentration möglich, allein durch Verwendung anorganischer Salze die gewünschte Viskosität in der Tensidlösung aufzubauen. Man ist daher in der Regel gezwungen, zusätzlich zu den anorganischen Salzen organische Verdickungsmittel einzusetzen, die mit einer Reihe von Nachteilen behaftet sind. So weisen mit Polyethylenglykolfettsäurediestern verdickte Lösungen oft eine unzureichende Viskositätsstabilität bei Lagerung auf, während wasserlösliche Polymere sich oft nur schwer auflösen und ein unerwünschtes Fließverhalten bewirken.

...

In der europäischen Patentanmeldung EP 306 843 wird vorgeschlagen, zur Verdickung von Tensidlösungen Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an ungesättigte Fettalkohole zu verwenden. Diese Produkte weisen die oben genannten Nachteile nicht mehr auf; es besteht jedoch nach wie vor das Bedürfnis nach Verdickungsmitteln mit vergleichbaren Eigenschaften bei erhöhter verdickender Wirkung. Dies würde bei gegebenem Gehalt an Verdickungsmitteln die Herstellung von Systemen mit höherer Viskosität ebenso ermöglichen wie die Verringerung des Gehaltes an Verdickungsmitteln bei vorgegebener Viskosität.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/04313 ist bekannt, daß die Viskosität von Mitteln, welche anionische und/oder amphotere Tenside enthalten, durch die Zugabe einer Kombination aus Alkylglykosid und Alkalichlorid reduziert wird. Dabei soll der Gehalt an Alkalichlorid so gering wie möglich gehalten werden, so daß die hauptsächliche Viskositätsreduktion auf das Alkylglykosid zurückzuführen ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß abweichend von diesem Befund in wäßrigen Lösungen mit relativ niedrigen Alkylglykosid-Konzentrationen der Zusatz bestimmter amphoterer und/oder kationischer Tenside ein stark ausgeprägtes Viskositätsmaximum ergibt und eine lagerstabile, flüssige, fließfähige Alkylglykosid-Zubereitung auf wäßriger Basis erhalten werden kann, die durch ihre relativ hohe Viskosität bei relativ niedriger Konzentration eine leichte Handhabbarkeit unter Anwendungsbedingungen aufweist und möglichst geringe Mengen an nicht-tensidischer Aktivsubstanz enthält, wenn man Alkylglykosid und bestimmtes amphoterer oder kationischer Tensid in bestimmten Mengenverhältnissen mischt.

Die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen sind demgemäß gelförmige wäßrige Mischungen, die im wesentlichen aus 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines Alkylglykosids der Formel I,



in der R^1 einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten,

...

0,05 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Verdickungsmittels in Form eines Kationentensids der Formel II,



in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und X ein Anion, vorzugsweise ein Halogenid-Anion, bedeuten, und/oder eines Amphotensids der Formel III,



in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, R^5 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder der Teil $(R^5)_2N$ einen gegebenenfalls C-alkylierten Imidazolin-Rest, n eine Zahl von 1 bis 22 und Y eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe bedeuten, wobei das Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid gemäß Formel I zu Verdickungsmittel 35 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 15:1 bis 8:1 beträgt, und auf 100 Gew.-% Wasser oder eines Gemischs aus Wasser mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel bestehen.

Unter gelförmigen Zubereitungen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung strukturierte, isotrope, viskoelastische Lösungen mit einer viskoelastischen Netzwerkstruktur, die aus Stäbchenmicellen aufgebaut ist, verstanden. Sie weisen vorzugsweise eine Viskosität, gemessen bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C bis 25 °C bei einer Scherrate von 30 s⁻¹, von 400 mPa·s bis 10 000 mPa·s, insbesondere von 500 mPa·s bis 8 000 mPa·s, auf.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Alkylglykosid-Zubereitungen 3 Gew.-% bis 11 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Alkylglykosid gemäß Formel I, 0,075 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Verdickungsmittel gemäß Formel II und/oder III und auf 100 Gew.-% Wasser. Ein Teil des Wassers, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf erfindungsgemäße Zubereitung, kann durch ein wassermischbares organisches Lösungsmittel, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Alkohole

mit 1 bis 4 C-Atomen, Glykole mit 2 bis 4 C-Atomen und die aus diesen ableitbaren Di- und Triglykole sowie die entsprechenden Glykoether und Gemische dieser Substanzen enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, gelförmiger Tensid-Zubereitungen auf wäßriger Basis, die bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C bis 25 °C bei einer Scherrate von 30 s⁻¹ eine Viskosität im Bereich von 400 mPa.s bis 10 000 mPa.s aufweisen, durch Mischen eines gegebenenfalls in wäßriger Lösung vorliegenden Alkylglykosids der Formel I,



in der R¹ einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, mit einem Verdickungsmittel in Form eines Kationtensids der Formel II,



in der R² einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen, R³ einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und X ein Anion, vorzugsweise ein Halogenid-Anion, bedeuten, und/oder eines Amphotensids der Formel III,



in der R⁴ Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, R⁵ einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder der Teil (R⁵)₂N einen gegebenenfalls C-alkylierten Imidazolin-Rest, n eine Zahl von 1 bis 22 und Y eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe bedeuten, im Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid gemäß Formel I zu Verdickungsmittel von 35 : 1 bis 1 : 1, und mit so viel Wasser oder einem Gemisch aus Wasser mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel, daß der Gesamtensidgehalt in der Zubereitung 2,2 Gew.-% bis 22 Gew.-% beträgt.

...

Dabei geht man vorzugsweise derart vor, daß man eine wäßrige Paste, welche Alkylglykosid gemäß Formel I in einer Konzentration von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% enthält, in einer solchen Menge mit dem kationtensidischen und/oder amphotensidischen Verdickungsmittel bzw. dessen wäßriger Lösung mischt, daß die Summe der Tenside in der resultierenden wäßrigen Zubereitung im genannten Bereich liegt und insbesondere 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% beträgt und das resultierende Gel 88 Gew.-% bis 97,8 Gew.-%, insbesondere 90 Gew.-% bis 97,5 Gew.-% Wasser enthält. Das Wasser kann im Prinzip an jeder Stelle der Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel zugemischt werden, falls die eingesetzten Ausgangsmaterialien nicht schon genügend derartiges Lösungsmittel enthalten. Vorzugsweise werden die Komponenten auf Temperaturen von 60 °C bis 80 °C erwärmt und mit üblichen Mischern, die vorzugsweise beheizbar sind und während des gesamten Mischvorgangs insbesondere bei Temperaturen im genannten Bereich gehalten werden, vermischt.

Die für die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen geeigneten Alkylglykoside und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei den Glykosidkomponenten ((G)_n in Formel I) derartiger Alkylglykoside handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Alloose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad (n in Formel I) kann als analytisch zu ermittelnde Größe auch nicht-ganzzahlige Zahlenwerte annehmen; er liegt in der Regel bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Alkylglykosiden unter einem Wert von 3, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose.

Der Alkylteil (R¹ in Formel I) der in den erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen enthaltenen Alkylglykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettal-

kohlen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkylglykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders geeignete Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^1 =Dodecyl und R^1 =Tetradecyl.

Die Alkylglykoside können herstellungsbedingt geringe Mengen, beispielsweise 1 bis 2 %, an nicht umgesetztem freiem Fettalkohol enthalten, was sich in der Regel nicht nachteilig auf die Eigenschaften der damit hergestellten Zubereitungen auswirkt.

Die im Rahmen der Erfindung einsetzbaren kationischen Tenside der Formel (II) besitzen vorzugsweise einen langkettigen Alkylrest R^2 mit 10 bis 24 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Dieser kann verzweigt- oder geradkettig sein, wobei die linearen, primären Alkylreste, insbesondere die primären Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylreste sowie deren Gemische, bevorzugt sind. Bei dem kurzkettigen Rest R^3 handelt es sich vorzugsweise um eine Propyl-, Ethyl- oder Methylgruppe, wobei Verbindungen mit letztgenannter besonders bevorzugt sind. Das Anion X kann ein Sulfat, Metho- oder Ethosulfat oder ein Halogenid sein. Vorzugsweise handelt es sich um ein Chlorid oder Bromid.

Die geeigneten Amphotenside gemäß Formel (III) sind Derivate tertiärer oder quaternärer Amine, die mindestens einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest aufweisen, der bzw. von denen einer eine Carboxyl- oder Sulfato-Gruppe trägt. Beispiele für derartige Amphotenside sind N,N-Dimethyl-N-tetradecyl-glycin, N,N-Dimethyl-N-hexadecyl-glycin, N,N-Dimethyl-N-octadecyl-glycin, 3-(Dimethyl-dodecylammonio)-1-propansulfonat und die unter den Bezeichnungen Dehyton^(R) AB, CB und G (Hersteller Henkel) vertriebenen Amphotenside. Bevorzugt sind, insbesondere bei Zubereitungen mit höheren Alkylglykosid-Konzentrationen im Bereich von 12 Gew.-% bis 20 Gew.-%, die formal von Aminocarbonsäuren, beispielsweise 4-Aminobuttersäure oder Glycin, abgeleiteten Imidazolin-Derivate, beispielsweise die 2-Alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyalkyl-imidazolin-Betaine, in denen

...

die Alkylgruppe 7 bis 18 C-Atome besitzt und die Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylgruppe ist. Auch die uns diesen durch formale Hydrolyse unter Spaltung des Imidazolinrings erhältlichen Betaine, deren Herstellung beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 040 346 beschrieben wird, sind erfindungsgemäß brauchbare Amphotenside. Vorzugsweise enthalten die Amphotenside möglichst wenig, insbesondere nicht über 5 Gew.-%, bezogen auf Amphotensid, anorganisches Salz. Zu diesen sind die Alkalichloride und insbesondere die Alkalisulfate zu rechnen. Falls nicht schon bei der Herstellung der Amphotenside Salzgehalte in derart niedrigen Mengen anfallen, kann das Ethersulfat durch bekannte Methoden, beispielsweise durch Umkristallisieren, auf Gehalte nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf Amphotensid, an anorganischem Salz gebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen weisen ausgezeichnete Reinigungseigenschaften und eine hohe Kaltwasserlöslichkeit auf. Sie werden daher vorzugsweise als Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel sowie insbesondere in der Haar- und Körperpflege verwendet oder dienen als lagerstabile, leicht handhabbare Vorgemische zur Herstellung solcher Mittel. Dabei ist die Zugabe anderer in derartigen Mitteln üblicher Bestandteile, zu denen insbesondere Buildersubstanzen, wie Zeolithe und Schichtsilikate, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Abrasivmittel, Schaumstabilisatoren, Konservierungsmittel, pH-Regulatoren, Trübungs- und Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe sowie zusätzliche Tenside gehören, zu den erfindungsgemäßen Zubereitungen möglich.

Beispiele

Wäßrige Mischungen aus den in Tabelle 1 (Summe der Tensidkomponenten 5 Gew.-%), Tabelle 2 (Summe der Tensidkomponenten 10 Gew.-%) und Tabelle 3 (Summe der Tensidkomponenten 20 Gew.-%) angegebenen Mischungen aus C_{12/14}-Alkylglucosid (Oligomerisierungsgrad 1,4) mit verschiedenen Verdickungsmitteln A (N,N,N-Trimethyl-N-hexadecylammoniumchlorid), B (N,N,N-Trimethyl-N-hexadecylammoniumbromid), C (N,N-Dimethyl-N-C₈₋₁₈-amidopropylammoniumacetobetain) und D (2-C₇₋₁₇-Alkyl-N-Carboxymethyl-N-hydroxyethylimidazolin gemäß EP 040 346) in den angegebenen Mischungsverhältnissen (Alkylglykosid zu Verdickungsmittel) wiesen die nachfolgend aufgeführten Viskositäten (25 °C, gemessen mit einem schubspannungskontrollierten Rotationsrheometer Carri-Med^(R) CS 100 bei einer Scherrate von 30 s⁻¹) auf, wobei zum Vergleich auch die Werte für gleichkonzentrierte verdickungsmittelfreie wäßrige Lösungen angeführt sind.

Tabelle 1: Eigenschaften 5-gewichtsprozentiger Zubereitungen (25 °C)

Verdickungsmittel	Mischungsverhältnis [Gew.-%]	Viskosität [mPa.s]
-	5:0	320
A	4:1	400
B	4:1	800
C	4:1	700
D	4:1	500

Tabelle 2: Eigenschaften 10-gewichtsprozentiger Zubereitungen (25 °C)

Verdickungsmittel	Mischungsverhältnis [Gew.-%]	Viskosität [mPa.s]
-	10:0	700
A	4:1	3100
A	2,4:1	1100
B	9:1	1300
B	4:1	3000
B	2,4:1	3000
C	9:1	1600
C	4:1	3600
D	9:1	1200

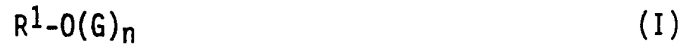
Tabelle 3: Eigenschaften 20-gewichtsprozentiger Zubereitungen (25 °C)

Verdickungsmittel	Mischungsverhältnis [Gew.-%]	Viskosität [mPa.s]
-	20:0	3000
A	1,5:1	5000
C	9:1	4000
C	1,5:1	6500
D ^{a)}	1,5:1	7500

a) : enthielt 4,5 Gew.-% NaCl (bezogen auf Amphotensid)

Patentansprüche

1. Niedrigkonzentrierte und viskose Tensidzubereitung in Form einer gel-förmigen wäßrigen Mischung, bestehend im wesentlichen aus 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines Alkylglykosids der Formel I,



in der R^1 einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, 0,05 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Verdickungsmittels in Form eines Kationtensids der Formel II,



in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und X ein Anion bedeuten, und/oder eines Amphotensids der Formel III,



in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, R^5 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder der Teil $(R^5)_2N$ einen gegebenenfalls C-alkylierten Imidazolin-Rest, n eine Zahl von 1 bis 22 und Y eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe bedeuten, wobei das Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid gemäß Formel I zu Verdickungsmittel 35 : 1 bis 1 : 1 beträgt, und auf 100 Gew.-% Wasser oder eines Gemischs aus Wasser mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel.

2. Tensidzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid gemäß Formel I zu Verdickungsmittel 15:1 bis 8:1 beträgt.
3. Tensidzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität, gemessen bei einer Temperatur im Bereich von

...

20 °C bis 25 °C bei einer Scherrate von 30 s^{-1} , von 400 mPa·s bis 10 000 mPa·s, insbesondere von 500 mPa·s bis 8 000 mPa·s aufweist.

4. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 Gew.-% bis 11 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Alkylglykosid gemäß Formel I, 0,075 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Verdickungsmittel gemäß Formel II und/oder Formel III und auf 100 Gew.-% Wasser oder ein Gemisch aus Wasser mit nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, eines wassermischbaren organischen Lösungsmittels enthält.
5. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verdickungsmittel in Form eines Kationtensids der Formel II eingesetzt wird, in der R^2 einen Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen und R^3 einen Methylrest bedeutet.
6. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verdickungsmittel in Form eines Amphotensids der Formel III, in welcher R^4 einen Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylrest, der Teil $(R^5)_2N$ einen in 2-Stellung C₇₋₁₈-alkylierten Imidazolin-Rest und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, und/oder eines aus diesem durch formale Hydrolyse unter Spaltung des Imidazolinrings erhältlichen Betains eingesetzt wird.
7. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylglykosid gemäß Formel I einen Oligomerisierungsgrad n unter 3, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, gelförmiger Tensid-Zubereitungen auf wäßriger Basis, die bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C bis 25 °C und einer Scherrate von 30 s^{-1} eine Viskosität im Bereich von 500 mPa·s bis 10 000 mPa·s aufweisen, durch Mischen eines gegebenenfalls in wäßriger Lösung vorliegenden Alkylglykosids der Formel I,



in der R^1 einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, mit einem Verdickungsmittel in Form eines Kationtensids der Formel II,



in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und X ein Anion bedeuten, und/oder eines Amphotensids der Formel III,



in der R^4 Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, R^5 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder der Teil $(R^5)_2N$ einen gegebenenfalls C-alkylierten Imidazolin-Rest, n eine Zahl von 1 bis 22 und Y eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe bedeuten, im Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid gemäß Formel I zu Verdickungsmittel von 35 : 1 bis 1 : 1, und mit so viel Wasser oder einem Gemisch aus Wasser mit einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel, daß der Gesamttensidgehalt in der Zubereitung 2,2 Gew.-% bis 22 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Paste, welche Alkylglykosid gemäß Formel I in einer Konzentration von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% enthält, in einer solchen Menge mit dem Verdickungsmittel gemäß Formel II und/oder Formel III oder seiner wäßrigen Lösung mischt, daß die Summe der Tenside in der resultierenden wäßrigen Zubereitung 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% beträgt und das resultierende Gel 90 Gew.-% bis 97,5 Gew.-% Wasser enthält.
10. Verwendung einer Tensid-Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Wasch-, Spül-, Reinigungs-, Haar- oder Körperpflegemittel.

11. Verwendung einer Tensid-Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als lagerstabiles, leicht handhabbares Vorgemisch zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs-, Haar- oder Körperpflegemitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: 1 Application No
PCT/EP 93/02962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C11D1/835 C11D1/94 A61K7/50 C11D17/00

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 5 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 14761 (HENKEL) 3 October 1991 see page 4, line 12 - line 24 see page 6, line 5 - line 14; claims; table 1 ---	1,3-7, 10,11
X	US,A,4 668 422 (A.S.H. MALIC ET AL.) 26 May 1987 see column 6, line 56 - column 7, line 1; claims 1-4,8,9,16,17; table a ---	1,3,7-11
A	WO,A,86 05509 (A.E. STALEY MANUFACTURING) 25 September 1986 cited in the application see page 11, line 3 - page 13, line 1 --- -/--	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

18 January 1994

Date of mailing of the international search report

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

Intern: 1 Application No
PCT/EP 93/02962

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO,A,87 02050 (A.E. STALEY MANUFACTURING) 9 April 1987 cited in the application see page 4, line 1 - line 13 see page 7, line 27 - page 8, line 29; claim 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,5,7

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Application No PCT/EP 93/02962
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9114761	03-10-91	DE-A- 4009616 EP-A- 0521965	02-10-91 13-01-93

US-A-4668422	26-05-87	NONE	

WO-A-8605509	25-09-86	US-H- H269 EP-A- 0214285	05-05-87 18-03-87

WO-A-8702050	09-04-87	US-A- 4804497 EP-A- 0246246 JP-T- 63501641	14-02-89 25-11-87 23-06-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/02962

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C11D1/835 C11D1/94 A61K7/50 C11D17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 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)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,91 14761 (HENKEL) 3. Oktober 1991 siehe Seite 4, Zeile 12 - Zeile 24 siehe Seite 6, Zeile 5 - Zeile 14; Ansprüche; Tabelle 1 ---	1,3-7, 10,11
X	US,A,4 668 422 (A.S.H. MALIC ET AL.) 26. Mai 1987 siehe Spalte 6, Zeile 56 - Spalte 7, Zeile 1; Ansprüche 1-4,8,9,16,17; Tabelle a ---	1,3,7-11
A	WO,A,86 05509 (A.E. STALEY MANUFACTURING) 25. September 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 11, Zeile 3 - Seite 13, Zeile 1 --- -/--	1,5,7
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<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 "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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Januar 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 10.02.94
Name und Postanschrift der Internationale 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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: Les Aktenzeichen

PCT/EP 93/02962

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,87 02050 (A.E. STALEY MANUFACTURING) 9. April 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 13 siehe Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 29; Anspruch 1 -----	1,5,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 93/02962

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9114761	03-10-91	DE-A- 4009616 EP-A- 0521965	02-10-91 13-01-93
US-A-4668422	26-05-87	KEINE	
WO-A-8605509	25-09-86	US-H- H269 EP-A- 0214285	05-05-87 18-03-87
WO-A-8702050	09-04-87	US-A- 4804497 EP-A- 0246246 JP-T- 63501641	14-02-89 25-11-87 23-06-88