

(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
24. Januar 2013 (24.01.2013)

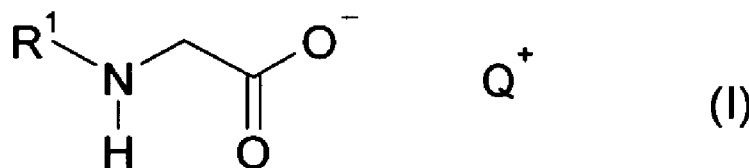


(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/010650 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 231/02 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/002931
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
11. Juli 2012 (11.07.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 107 503.1 15. Juli 2011 (15.07.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** KLUG, Peter [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 1, 63762 Großostheim (DE).
SCHERL, Franz-Xaver [DE/DE]; Lessingstrasse 72, 84508 Burgkirchen (DE).
- (74) **Anwälte:** PACZKOWSKI, Marcus et al.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING ACYLGLYCINATES AND COMPOSITIONS COMPRISING SUCH COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACYLGLYCINATEN UND ZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND DERARTIGE VERBINDUNGEN



(57) **Abstract:** A process is described for preparing acylglycinates of the formula (I) wherein R¹ is a linear or branched, saturated alkanoyl group having 6 to 30 carbon atoms, or is a linear or branched, singly or multiply unsaturated alkenoyl group having 6 to 30 carbon atoms, and Q⁺ is a cation selected from the alkali metals Na⁺ and K⁺, the process being characterized in that glycine is reacted with fatty acid chloride R¹Cl, wherein R¹ possesses the definition stated in formula (I), in water and in the presence of a basic alkali metal compound which yields cations Q⁺ selected from Na⁺ and K⁺, but in the absence of organic solvents, at 25 - 50°C, and the fraction of fatty acid chloride R¹Cl containing unsaturated acyl groups R¹ having 18 carbon atoms, based on the total amount of fatty acid chloride used, is greater than or equal to 2.0% by weight, and at the same time the fraction of fatty acid chloride containing saturated acyl groups having 8 and 10 carbon atoms, based on the total amount of fatty acid chloride used, is greater than or equal to in each case 3.0% by weight. Also described are compositions comprising acylglycinates of the formula (I).

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Acylglycinaten und Zusammensetzungen enthaltend derartige Verbindungen Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Acylglycinaten der Formel (I) worin R¹ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkanoylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, oder für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenoylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/010650 A1

steht, und Q^+ für ein Kation ausgewählt aus den Alkalimetallen Na^+ und K^+ steht, beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Glycin mit Fettsäurechlorid R^1Cl , wobei R^1 die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt, in Wasser und in Gegenwart einer basischen Alkaliverbindung, die Kationen Q^+ ausgewählt aus Na^+ und K^+ liefert, aber in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln, bei 25 - 50 °C umgesetzt wird, und der Anteil an Fettsäurechlorid R^1Cl enthaltend ungesättigte Acylgruppen R^1 mit 18 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, größer oder gleich 2,0 Gew.-% ist und gleichzeitig der Anteil an Fettsäurechlorid enthaltend gesättigte Acylgruppen mit 8 und 10 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, jeweils größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist. Des Weiteren werden Zusammensetzungen enthaltend Acylglycinate der Formel (I) beschrieben.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Acylglycinaten und Zusammensetzungen
enthaltend derartige Verbindungen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylglycinaten,
Zusammensetzungen enthaltend Acylglycinate sowie deren Verwendung zur
Herstellung von kosmetischen Zubereitungen oder als Tensid in kosmetischen
Zubereitungen.

10

Acylglycinate wie z. B. Cocoylglycinate mit Na^+ oder K^+ als Gegenionen sind
Tenside, die besonders in der Kosmetik für Gesichtereinigungsrezepturen in Asien
in Hautreinigungsprodukten geschätzt werden. Die Tenside, insbesondere das
Natrium- und das Kaliumcocoylglycinat, schäumen in leicht alkalischer Lösung
exzellent und erzeugen ein angenehmes, nicht öliges Hautgefühl.

15

Im Gegensatz zu den entsprechenden N-Methylglycinderivaten, den sogenannten
Sarkosinaten, weisen Glycinate bei der Herstellung jedoch problematische
Eigenschaften auf. Wie in JP 8053693 (Ajinomoto) beschrieben, lassen sich
Acylglycinate in Wasser ohne zusätzliche Lösungsmittel zwar in Reinheiten von
knapp über 90 % erhalten, bilden aber bei der Schotten-Baumann-Reaktion sehr
hochviskose Reaktionslösungen. Die JP 8053693 schlägt bei der Herstellung von
Acylglycinaten die Zugabe von Alkoholen wie Isopropanol, Isobutanol oder
tert.-Butanol vor.

20

Diese Vorgehensweise ist jedoch wegen des Geruchs der Alkohole nicht
vorteilhaft, weshalb die Alkohole aus der Reaktionsmischung auch nach Ansäuern
und Phasentrennung wieder entfernt werden und das gewünschte
Alkanoylglycinat nach Neutralisation meist als salzarme Qualität erhalten wird.

25

Dieses Verfahren ist aufwändig und verursacht kochsalzhaltige Abwässer, die
entsorgt werden müssen.

30

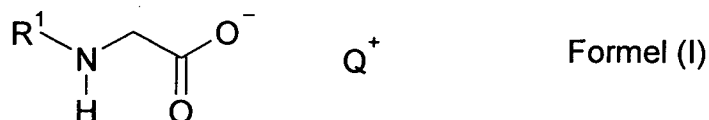
Die WO 2009/065530 (Clariant) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Acylglycinaten der Formel $R^1-NH-CH_2-COO^+X^+$, worin R^1 für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkanoylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenoylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und Q^+ für ein Kation ausgewählt aus den Alkalimetallen Li^+ , Na^+ und K^+ steht, wobei Glycin mit Fettsäurechlorid R^1Cl in Wasser und in Gegenwart einer basischen Alkaliverbindung, die Kationen Q^+ ausgewählt aus Li^+ , Na^+ und K^+ liefert, aber in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln, bei 30 bis 35 °C umgesetzt wird, und der Anteil an Fettsäurechlorid R^1Cl enthaltend Acylgruppen R^1 mit 18 oder mehr Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, kleiner als 2,0 Gew.-% ist. Des Weiteren werden in der WO 2009/065530 auch bestimmte Zusammensetzungen beschrieben enthaltend spezielle Acylglycinate und Wasser aber keine organischen Lösungsmittel sowie deren Verwendung zur Herstellung kosmetischer Zubereitungen oder als Tensid in kosmetischen Zubereitungen. Nachteil des in der WO 2009/065530 beschriebenen Verfahrens ist allerdings, dass keine preiswerten Standard-Fettsäurekettenschnitte Verwendung finden und deshalb noch ökonomische Verbesserungsmöglichkeiten bestehen. Zudem ist das Schaumverhalten der resultierenden Tenside bzw. Zusammensetzungen noch weiter verbesserungswürdig, insbesondere die erzielbaren Gesamtschaumhöhen.

Die WO 02/057217 (Cognis) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Acylaminosäuren, bei dem man in einem Reaktor eine Mischung aus mindestens einer Aminosäure oder deren Salz und einer Alkaliquelle vorlegt und diese in einem Mischelement mit Fettsäurehalogeniden der Formel R^1COX , worin R^1 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für Chlor, Brom, Jod steht, versetzt, die daraus resultierenden Produkte, sowie deren Verwendung in kosmetischen Produkten sowie in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. In den Beispielen gemäß der Lehre der WO 02/057217 wird die Herstellung in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln durchgeführt.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Acylglycinaten bzw. von Zusammensetzungen enthaltend Acylglycinate zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist oder diese Nachteile zumindest abschwächt und insbesondere den Vorteil aufweist, dass es ohne Einsatz von
 5 organischen Lösungsmitteln unter Verwendung preisgünstiger und marktgängiger Kettenschnitte der Fettsäurekomponente erfolgen kann und Acylglycinate von hoher Reinheit und mit vorteilhaftem Schaumvermögen wie z. B. vorteilhaften erzielbaren Gesamtschaumhöhen liefert. Das Verfahren sollte auch die direkte Herstellung von Zusammensetzungen mit hohem Aktivgehalt an Acylglycinat und
 10 mit niedrigen Viskositäten ermöglichen.

Weiterhin Aufgabe war es auch, entsprechende Zusammensetzungen enthaltend Acylglycinate zur Verfügung zu stellen. Diese Zusammensetzungen sollten daher beispielsweise folgende Vorteile aufweisen: Sie sollten das Acylglycinat in hoher
 15 Reinheit enthalten, ein vorteilhaftes Schaumvermögen besitzen und insbesondere vorteilhafte erzielbare Gesamtschaumhöhen ermöglichen. Die Zusammensetzungen sollten niedrige Viskositäten besitzen und gleichzeitig das Acylglycinat mit hohem Aktivgehalt enthalten. Sie sollten zudem keine organischen Lösungsmittel enthalten. Es sollte auch möglich sein, die in den
 20 Zusammensetzungen enthaltenen Acylglycinate oder die Zusammensetzungen selbst mit preisgünstigen und marktgängigen Kettenschnitten der Fettsäurekomponente herzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Aufgabe gelöst wird, wenn
 25 Acylglycinate der Formel (I)



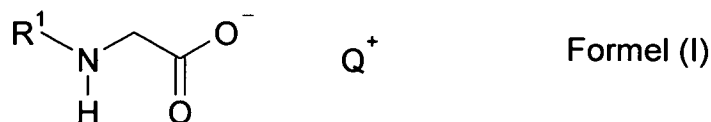
worin

30 R¹ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkanoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18

Kohlenstoffatomen, oder für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, steht, und
 5 Q^+ für ein Kation ausgewählt aus den Alkalimetallkationen Na^+ und K^+ und vorzugsweise für Na^+ steht,

durch Umsetzung von Glycin mit Fettsäurechlorid R^1Cl , wobei R^1 die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt, in Wasser und in Gegenwart einer basischen Alkaliverbindung, die Kationen Q^+ ausgewählt aus Na^+ und K^+ und vorzugsweise
 10 Na^+ liefert, aber in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln, bei einer Temperatur von 25 - 50 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 - 40 °C, hergestellt werden, und der Anteil an Fettsäurechlorid R^1Cl enthaltend ungesättigte Acylgruppen R^1 mit 18 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, größer oder gleich 2,0 Gew.-%
 15 ist und gleichzeitig der Anteil an Fettsäurechlorid R^1Cl enthaltend gesättigte Acylgruppen R^1 mit 8 und 10 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, jeweils größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von
 20 Acylglycinaten der Formel (I)



worin

25 R^1 für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkanoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, steht, und
 30 Q^+ für ein Kation ausgewählt aus den Alkalimetallkationen Na^+ und K^+ und vorzugsweise für Na^+ steht,

dadurch gekennzeichnet, dass Glycin mit Fettsäurechlorid R^1Cl , wobei R^1 die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt, in Wasser und in Gegenwart einer basischen Alkaliverbindung, die Kationen Q^+ ausgewählt aus Na^+ und K^+ und vorzugsweise Na^+ liefert, aber in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln, bei 25 - 50 °C, vorzugsweise bei 30 - 40 °C, umgesetzt wird, und der Anteil an Fettsäurechlorid R^1Cl enthaltend ungesättigte Acylgruppen R^1 mit 18 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, größer oder gleich 2,0 Gew.-% ist und gleichzeitig der Anteil an Fettsäurechlorid enthaltend gesättigte Acylgruppen R^1 mit 8 und 10 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, jeweils größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die linearen oder verzweigten, gesättigten Alkanoylgruppen R^1 aus Formel (I) und die linearen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenoylgruppen R^1 aus Formel (I) zusammen auch als "Acylgruppen" bezeichnet.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man Zusammensetzungen, die bei 40 °C als einphasige Zusammensetzungen vorliegen und sich deshalb für einen ökonomischen Transport eignen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Fettsäurechloride können nach dem Fachmann bekannten Methoden erhalten werden, z. B. durch Chlorierung von Fettsäuren wie z. B. handelsüblicher Kokosfettsäure mittels Phosphortrichlorid, Thionylchlorid oder Phosgen.

Als basische Alkaliverbindungen werden vorzugsweise Carbonate oder Hydroxide der Alkalimetallkationen Na^+ oder K^+ , d.h. Na_2CO_3 , $NaOH$, K_2CO_3 oder KOH , oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Na_2CO_3 oder $NaOH$ oder Mischungen davon und insbesondere bevorzugt ist $NaOH$.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 9 bis 13, besonders bevorzugt 12 bis 13, durchgeführt.

5 Weiterhin bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass Glycin und Fettsäurechlorid R^1Cl in annähernd äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird das Fettsäurechlorid R^1Cl bezogen auf Glycin in äquimolarer Menge oder in leichtem Unterschuss eingesetzt. Das molare Verhältnis von Glycin zu Fettsäurechlorid R^1Cl ist insbesondere bevorzugt von 1,1 : 1,0 bis 1,0 : 1,0 und außerordentlich bevorzugt von 1,05 : 1,0 bis
10 1,0 : 1,0.

Weiterhin bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Fettsäurechloride R^1Cl , worin R^1 für eine Acylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wobei
15 der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_8 -Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 - 10,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 5,0 - 8,0 Gew.-% ist,
der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_{10} -Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 - 10,0 Gew.-% und besonders bevorzugt
20 5,0 - 8,0 Gew.-% ist,
der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{12} -Acylgruppen 40,0 - 55,0 Gew.-% und bevorzugt 44,0 - 50,0 Gew.-% ist,
der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{14} -Acylgruppen 13,0 - 22,0 Gew.-% und bevorzugt 14,0 - 20,0 Gew.-% ist,
25 der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{16} -Acylgruppen 5,0 - 11,0 Gew.-% und bevorzugt 8,0 - 10,0 Gew.-% ist,
der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_{18} -Acylgruppen 0 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 - 3,0 Gew.-% ist und
der Anteil an Fettsäurechloriden mit ungesättigten C_{18} -Acylgruppen, vorzugsweise
30 Ölsäurechlorid, größer oder gleich 2,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 - 11,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 4,0 - 10,0 Gew.-% ist,
jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, umgesetzt. Vorzugsweise findet diese Umsetzung in Gegenwart einer basischen

Alkaliverbindung, die Na^+ -Kationen liefert, statt. Bei den basischen Alkaliverbindungen handelt es sich dabei vorzugsweise um Na_2CO_3 oder NaOH oder um Mischungen davon und besonders bevorzugt um NaOH .

5 Die Fettsäurechloride sind vorzugsweise linear.

Die Fettsäurechloride mit 12, 14 und 16 Kohlenstoffatomen sind vorzugsweise gesättigt.

10 Vorzugsweise ist der Anteil an Fettsäurechlorid mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, 95 Gew.-% oder größer und besonders bevorzugt 96,5 Gew.-% oder größer.

Weiterhin bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Cocoylchloride
15 umgesetzt, wobei der Cocoylschnitt einer natürlichen Kokosfettsäure entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise derart ausgeführt, dass Glycin in Wasser in Gegenwart der basischen Alkaliverbindung vorgelegt wird und das Fettsäurechlorid bei 25 bis 50 °C und bevorzugt bei 30 bis 40 °C zugegeben
20 wird. Die Zugabe des Fettsäurechlorids erfolgt dabei vorzugsweise langsam unter Rühren.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können hoch konzentrierte, salzhaltige Glycinatlösungen mit niedrigem Gehalt an Nebenprodukten (wie beispielsweise
25 Fettsäuresalz) hergestellt werden, die bei 40 °C einphasig und niedrigviskos und dementsprechend einfach zu handhaben sind und darüber hinaus kosteneffektiv sind, da kein Separationsschritt durchgeführt werden muss. Außerdem wird dabei kein organisches Reaktionslösungsmittel benötigt, das wieder abgetrennt und gegebenenfalls entsorgt werden muss.

30

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend

a) ein oder mehrere Acylglycinate der Formel (I)



worin

- 5 R^1 für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkanoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, steht, und
- 10 Q^+ für ein Kation ausgewählt aus den Alkalimetallkationen Na^+ und K^+ und vorzugsweise für Na^+ steht,

in Mengen von 21,0 - 28,0 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von 23,0 - 27,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

15

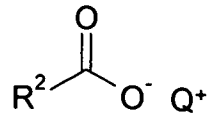
und wobei in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I) der Anteil an ungesättigten Acylgruppen R^1 mit 18 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen, größer oder gleich 2,0 Gew.-% ist und gleichzeitig der Anteil an gesättigten Acylgruppen R^1 mit 8 und 10 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen, jeweils größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist, und wobei die genannten Anteile nicht auf Basis der Acylgruppen selbst, sondern auf Basis der zu den Acylgruppen korrespondierenden Fettsäurechloride berechnet werden,

25

b) ein oder mehrere Substanzen Q^+Cl^- , worin Q^+ die Bedeutung von Q^+ aus Formel (I) hat, in Mengen größer oder gleich 1,0 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 2,0 bis 7,0 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 4,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

30

c) ein oder mehrere Fettsäuresalze der Formel (II)



Formel (II)

5 worin

R^2CO die Bedeutung von R^1 aus Formel (I) und
 Q^+ die Bedeutung von Q^+ aus Formel (I) hat,

10 in Mengen kleiner oder gleich 3,0 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis
 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,0 Gew.-% und
 insbesondere bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die
 gesamte Zusammensetzung, und

d) Wasser,

15

e) aber keine organischen Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ermöglichen vorteilhafte erzielbare
 Gesamtschaumhöhen und zudem gute Schaumstabilitäten.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die
 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Komponente a) ein oder mehrere
 Acylglycinate der Formel (I), worin R^1 für eine Acylgruppe mit 6 bis 30,
 vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht,
 25 und Q^+ für ein Kation ausgewählt aus Na^+ und K^+ und vorzugsweise für Na^+ steht,
 in Mengen von 21,0 - 28,0 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von
 23,0 - 27,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, und wobei in
 dem einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I)
 der Anteil an gesättigten C_8 -Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-%,
 30 bevorzugt 3,0 - 10,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 5,0 - 8,0 Gew.-% ist,

der Anteil an gesättigten C₁₀-Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 - 10,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 5,0 - 8,0 Gew.-% ist, der Anteil an C₁₂-Acylgruppen 40,0 - 55,0 Gew.-% und bevorzugt 44,0 - 50,0 Gew.-% ist,

5 der Anteil an C₁₄-Acylgruppen 13,0 - 22,0 Gew.-% und bevorzugt 14,0 - 20,0 Gew.-% ist,

der Anteil an C₁₆-Acylgruppen 5,0 - 11,0 Gew.-% und bevorzugt 8,0 - 10,0 Gew.-% ist,

10 der Anteil an gesättigten C₁₈-Acylgruppen 0 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 - 3,0 Gew.-% ist und

der Anteil an ungesättigten C₁₈-Acylgruppen, vorzugsweise an Acylgruppen abgeleitet von Ölsäure, größer oder gleich 2,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 - 11,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 4,0 - 10,0 Gew.-% ist,

15 und wobei die genannten Anteile auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen bezogen sind, aber nicht auf Basis der Acylgruppen selbst, sondern auf Basis der zu den Acylgruppen korrespondierenden Fettsäurechloride berechnet werden.

20 Die Acylgruppen in der einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I) sind vorzugsweise linear.

In dem einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I) sind die Acylgruppen mit 12, 14 und 16 Kohlenstoffatomen vorzugsweise gesättigt.

25 Vorzugsweise ist in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I) der Anteil an Acylgruppen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen 95 Gew.-% oder größer und besonders bevorzugt 96,5 Gew.-% oder größer, wobei die genannten Anteile auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen bezogen sind, aber nicht auf Basis der Acylgruppen
30 selbst, sondern auf Basis der zu den Acylgruppen korrespondierenden Fettsäurechloride berechnet werden.

Weiterhin bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend Natriumcocoylglycinat, wobei der Cocoylschnitt einer natürlichen Kokosfettsäure entspricht.

Q^+Cl^- wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch als QCl bezeichnet, z. B.

5 Na^+Cl^- als NaCl.

In den Verbindungen der Formeln (I) und (II) sowie in Q^+Cl^- ist Q^+ ausgewählt aus Na^+ und K^+ und vorzugsweise steht Q^+ für Na^+ .

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten die eine oder die mehreren Substanzen Q^+Cl^- in Mengen größer oder gleich 1,0 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 2,0 bis 7,0 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 4,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Dies ist z.B. für
15 kosmetische Anwendungen sehr vorteilhaft, weil eine gesonderte Zugabe von Q^+Cl^- als Viskositätsregulierer in den mit Hilfe von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten kosmetischen Endformulierungen entfallen kann.

20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können somit beispielsweise vorteilhaft für kosmetische Anwendungen und zur Herstellung kosmetischer Zubereitungen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten das eine oder die
25 mehreren Fettsäuresalze der Formel (II) in Mengen kleiner oder gleich 3,0 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

30 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, dass diese nur geringe Mengen an Fettsäuresalz der Formel (II) und dadurch Acylglycinate der Formel (I) mit hoher Reinheit enthalten.

Vorzugsweise ist die Reinheit der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Acylglycinate der Formel (I) und vorzugsweise der Natriumcocoylglycinate 90 % oder größer und vorzugsweise 92 % oder größer. Diese Reinheit ist auf die Summe an Fettsäuresalz der Formel (II) und Acylglycinat der Formel (I) bezogen. Sie berechnet sich nach der Formel "Reinheit der Acylglycinate = [Menge an Acylglycinat : (Menge an Acylglycinat + Menge an Fettsäuresalz)]".

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bei 40 °C flüssig und einphasig.

Sehr vorteilhaft ist auch die relativ geringe Viskosität und damit eine einfache Handhabung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Viskositäten bei 40 °C von kleiner als 5 000 mPa·s, besonders bevorzugt von 50 bis 2 000 mPa·s und insbesondere bevorzugt von 80 bis 500 mPa·s auf.

Bei dem für die Bestimmung der Viskosität verwendeten Gerät handelt es sich um ein Rotameter der Firma Thermo Haake (Viskotester 550). Als Spindel wurde MV-DIN (45,3 Umdrehungen / Minute) verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten keine organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise niedere Alkohole, Diole oder andere organische Lösungsmittel.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus den Komponenten a), b), c) und d).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus den Komponenten a), b), c), d) und $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^- \text{Q}^+$, wobei Q^+ für ein Kation ausgewählt aus Na^+ und K^+ und vorzugsweise für Na^+ steht. In diesen erfindungsgemäßen

Zusammensetzungen ist die Verbindung $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^- \text{Q}^+$, bezogen auf die gesamte erfindungsgemäße Zusammensetzung, vorzugsweise von 0,01 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, enthalten.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft auch die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch das erfindungsgemäße Verfahren.

10 Wie bereits erwähnt sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in vorteilhafter Weise zur Herstellung kosmetischer Zubereitungen geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung einer kosmetischen Zubereitung. Besonders vorteilhaft dabei ist, dass die erfindungsgemäßen
15 Zusammensetzungen wie aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten, d. h. ohne weitere Aufarbeitung oder Aufreinigung, verwendet werden können.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind zudem in vorteilhafter Weise als Tenside in kosmetischen Zubereitungen geeignet.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Tenside in kosmetischen Zubereitungen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch hierbei direkt wie aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten verwendet
25 werden.

Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken. Bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gewichtsprozent (Gew.-%), sofern nicht explizit anders
30 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Cocoylchlorid (A): Cocosschnitt mit reduziertem Anteil an C₁₆ und C₁₈

Spezifikation des verwendeten Cocoylchlorids:

5	C ₈ /C ₁₀ gesättigt:	10,0 - 14,0 Gew.-%
	C ₁₂ :	60,0 - 62,0 Gew.-%
	C ₁₄ :	19,0 - 24,0 Gew.-%
	C ₁₆ :	3,0 - 10,0 Gew.-%
	C ₁₈ gesättigt:	< 2,0 Gew.-%

10

37,8 g (0,504 mol) Glycin wird in 276 g VE-Wasser (vollentsalztes Wasser) unter Rühren gelöst und der pH-Wert (telquel) mit Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) auf 12 - 13 eingestellt. Anschließend wird unter Rühren auf 30 - 35 °C aufgeheizt und 106,4 g (0,478 mol) Cocoylchlorid (A) innerhalb 6 Stunden bei 30 - 35 °C

15

unter Kühlung des Reaktionsgemisches zudosiert. Der pH-Wert wird durch gleichzeitige Dosierung von Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) bei 12 - 13 gehalten. Gegen Ende der Dosierung des Cocoylchlorids lässt man den pH-Wert auf 9,5 - 10,5 abfallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden bei pH 9,5 - 10,5 gerührt.

20

Das erhaltene Produkt hat folgende Eigenschaften:

	Bei 25 °C:	flüssig, opal
	Trockenrückstand (1 Stunde, 140 °C):	31,0 Gew.-%
	Glycinsalz (HPLC):	0,6 Gew.-%
25	Fettsäuresalz (HPLC):	0,6 Gew.-%
	NaCl (Titration):	5,3 Gew.-%
	Aktivgehalt:	24,5 Gew.-%
	Viskosität (35 °C):	756 mPa·s

30

Die Berechnung der Gewichtsmenge an Acylglycinat in den Zusammensetzungen erfolgt durch die Formel "Gewichtsmenge an Acylglycinat = Trockenrückstand - Fettsäuresalz - Glycinsalz - Q⁺Cl⁻". Der Wert wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung als "Aktivgehalt" bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 1 entspricht dem Stand der Technik der WO 2009/065530.

Hierbei wird eine bei Raumtemperatur (25 °C) flüssige Lösung von Natriumcocoylglycinat erhalten, die jedoch auf einem kommerziell weniger verfügbaren Kettenschnitt beruht.

Vergleichsbeispiel 2:

Cocosschnitt mit erhöhtem Anteil an C_{16/18}, hydriert, aber ohne Anteil an C₈ und C₁₀

Verteilung des verwendeten Cocoylchlorids (B) :

C₁₂: 55,6 Gew.-%

C₁₄: 23,0 Gew.-%

C₁₆: 11,1 Gew.-%

C₁₈ gesättigt: 10,3 Gew.-%

36,0 g (0,480 mol) Glycin wird in 280 g VE-Wasser unter Rühren gelöst und der pH-Wert (telquel) mit Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) auf 12-13 eingestellt. Anschließend wird unter Rühren auf 30 - 35 °C aufgeheizt und 109,6 g (0,456 mol)

Cocoylchlorid (B) innerhalb 6 Stunden bei 30 - 35 °C unter Kühlung des Reaktionsgemisches zudosiert. Der pH-Wert wird durch gleichzeitige Dosierung von Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) bei 12 - 13 gehalten. Im Laufe der Dosierung des Cocoylchlorids wird der Ansatz immer zähflüssiger bis er nicht mehr rührbar ist. Durch Zugabe von 110 g Wasser und anschließende Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C bleibt der Ansatz einigermaßen rührbar.

Gegen Ende der Dosierung des Cocoylchlorids lässt man den den pH-Wert auf 9,5 - 10,5 abfallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden bei pH 9,5 - 10,5 gerührt.

Das erhaltene Produkt hat folgende Eigenschaften:

Bei 25 °C: flüssig, trüb

Trockenrückstand (1 Stunde, 140 °C): 25,8 Gew.-%

Glycinsalz (HPLC): 0,8 Gew.-%

Fettsäuresalz (HPLC):	1,2 Gew.-%
NaCl (Titration):	4,1 Gew.-%
Aktivgehalt:	19,7 Gew.-%
Viskosität:	nicht bestimmt

5

Vergleichsbeispiel 2 zeigt, dass höhere Gehalte an gesättigten C_{16/18}-Fettsäurechloriden zu niedrigkonzentrierten, nicht handhabbaren Glycinatlösungen führen, sofern im Säurechlorid keine Anteile an C₈-, C₁₀- und ungesättigtem C₁₈-Säurechlorid vorliegen.

10

Beispiel 1:

Cocosschnitt mit Anteilen an C₈ und C₁₀ und ungesättigten Anteilen an C₁₈

Verteilung des verwendeten Cocoylchlorids:

Fettsäurechlorid	Gew.-%
C ₆ -Fettsäurechlorid	0,5
C ₈ -Fettsäurechlorid, gesättigt	7,4
C ₁₀ -Fettsäurechlorid, gesättigt	5,9
C ₁₂ -Fettsäurechlorid	49,4
C ₁₄ -Fettsäurechlorid	18,5
C ₁₆ -Fettsäurechlorid	8,4
C ₁₈ -Fettsäurechlorid, ungesättigt	5,2
C ₁₈ -Fettsäurechlorid, gesättigt	2,2
Summe x	2,5

15

x: unbestimmte Substanzen

18,9 g (0,252 mol) Glycin wird in 146 g VE-Wasser unter Rühren gelöst und der pH-Wert (telquel) mit Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) auf 12 - 13 eingestellt.

20 Anschließend wird unter Rühren auf 35 - 40°C aufgeheizt und 53,1 g (0,239 mol)

Cocoylchlorid innerhalb 6 Stunden bei 35 - 40°C unter Kühlung des Reaktionsgemisches zudosiert. Der pH-Wert wird durch gleichzeitige Dosierung von Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) bei 12 - 13 gehalten. Gegen Ende der Dosierung des Cocoylchlorids lässt man den pH-Wert auf 9,5 - 10,5 abfallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden bei 40 °C und pH 9,5 - 10,5 gerührt.

Das erhaltene Produkt hat folgende Eigenschaften:

	Bei 40 °C:	dünflüssig, klar, homogen
10	Trockenrückstand (1 Stunde, 140 °C):	30,0 Gew.-%
	Glycinsalz (HPLC):	0,9 Gew.-%
	Fettsäuresalz (HPLC):	1,8 Gew.-%
	NaCl (Titration):	5,0 Gew.-%
	Aktivgehalt:	22,3 Gew.-%
15	Viskosität (40 °C):	100 mPa·s

Das erfindungsgemäße Beispiel 1 zeigt, dass mit Fettsäurechloriden, die sowohl signifikante Mengen C₈- und C₁₀-Fettsäurechlorid, als auch ungesättigtes C₁₈-Fettsäurechlorid enthalten (Kettenschnitt entsprechend einem natürlich vorkommenden Kokosfettsäureschnitt), bei 40 °C homogene Glycinatlösungen mit einem hohen Aktivgehalt erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 3:

Cocosschnitt mit ungesättigten Anteilen an C₁₈, aber geringen Anteilen an C₈ und C₁₀

Verteilung des verwendeten Cocoylchlorids:

Fettsäurechlorid	Gew.-%
C ₈ -Fettsäurechlorid, gesättigt	0,1
C ₁₀ -Fettsäurechlorid, gesättigt	0,5
C ₁₂ -Fettsäurechlorid	55,1

C ₁₄ -Fettsäurechlorid	23,0
C ₁₆ -Fettsäurechlorid	10,7
C ₁₈ -Säurechlorid, ungesättigt	6,8
C ₁₈ -Säurechlorid, gesättigt	2,9
Summe x	1,0

x: unbestimmte Substanzen

18,9 g (0,252 mol) Glycin wird in 155 g VE-Wasser unter Rühren gelöst und der
 5 pH-Wert (telquel) mit Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) auf 12 - 13 eingestellt.
 Anschließend wird unter Rühren auf 35 - 40 °C aufgeheizt und 57,2 g (0,239 mol)
 Cocoylchlorid innerhalb 6 Stunden bei 35 - 40 °C unter Kühlung des
 Reaktionsgemisches zudosiert. Der pH-Wert wird durch gleichzeitige Dosierung
 von Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) bei 12 - 13 gehalten. Im Laufe der
 10 Dosierung des Cocoylchlorids wird der Ansatz immer zähflüssiger bis er
 schließlich nicht mehr rührbar ist. Dies macht es notwendig, die Temperatur zuerst
 auf 45 °C und dann auf 50 °C anzuheben. Trotzdem bleibt der Ansatz viskos.
 Gegen Ende der Dosierung des Cocoylchlorids lässt man den pH-Wert auf
 9,5 - 10,5 abfallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden bei
 15 50 °C und pH 9,5 - 10,5 gerührt.

Das erhaltene Produkt hat folgende Eigenschaften:

Bei 40 °C:	nicht rührbare zähe Masse
Trockenrückstand (1 Stunde, 140 °C):	31,2 Gew.-%
20 Glycinsalz (HPLC):	2,5 Gew.-%
Fettsäuresalz (HPLC):	4,4 Gew.-%
NaCl (Titration):	4,6 Gew.-%
Aktivgehalt:	19,7 Gew.-%
Viskosität:	nicht bestimmt

Das Vergleichsbeispiel 3 zeigt, dass mit Fettsäurechloriden, die keine signifikanten Mengen C₈- und C₁₀-Fettsäurechlorid, aber andererseits signifikante Mengen ungesättigtes C₁₈-Fettsäurechlorid enthalten (entsprechend einem kommerziellen, natürlich vorkommenden Kokosfettsäureschnitt, der gekappt wurde), als Produkte bei 40 °C lediglich nicht rührbare, zähe Massen mit geringer Reinheit erhalten werden.

Beispiel 2:

Cocosschnitt mit ungesättigten Anteilen aus Vergleichsbeispiel 3, aufgestockt mit C₈ und C₁₀

Verteilung des verwendeten Cocoylchlorids:

Fettsäurechlorid	Gew.-%
C ₈ -Fettsäurechlorid, gesättigt	5,0
C ₁₀ -Fettsäurechlorid, gesättigt	8,0
C ₁₂ -Fettsäurechlorid	48,3
C ₁₄ -Fettsäurechlorid	20,1
C ₁₆ -Fettsäurechlorid	9,3
C ₁₈ -Fettsäurechlorid, ungesättigt	5,8
C ₁₈ -Fettsäurechlorid, gesättigt	2,5
Summe x	1,0

x: unbestimmte Substanzen

15

18,9 g (0,252 mol) Glycin wird in 156 g VE-Wasser unter Rühren gelöst und der pH-Wert (telquel) mit Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) auf 12 - 13 eingestellt. Anschließend wird unter Rühren auf 35 - 40 °C aufgeheizt und 55,5 g (0,239 mol) Cocoylchlorid innerhalb 6 Stunden bei 35 - 40 °C unter Kühlung des

20

Reaktionsgemisches zudosiert. Der pH-Wert wird durch gleichzeitige Dosierung von Natronlauge (33 Gew.-% in Wasser) bei 12 - 13 gehalten. Der Ansatz ist gut

rührbar. Gegen Ende der Dosierung des Cocoylchlorids lässt man den pH-Wert auf 9,5 - 10,5 abfallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden bei 40 °C und pH 9,5 - 10,5 gerührt.

5 Das erhaltene Produkt hat folgende Eigenschaften:

Bei 40 °C: dünnflüssig, klar, homogen

Trockenrückstand (1 Stunde, 140 °C): 29,7 Gew.-%

Glycinsalz (HPLC): 0,8 Gew.-%

Fettsäuresalz (HPLC): 1,9 Gew.-%

10 NaCl (Titration): 4,6 Gew.-%

Aktivgehalt: 22,4 Gew.-%

Viskosität (40 °C): 388 mPa·s

15 Das erfindungsgemäße Beispiel 2 zeigt, dass mit Fettsäurechloriden, die sowohl signifikante Mengen an C₈- und C₁₀-Fettsäurechlorid, als auch an ungesättigtem C₁₈-Fettsäurechlorid enthalten (Kettenschnitt entsprechend einem natürlich vorkommenden Kokosfettsäureschnitt), bei 40 °C homogene Glycinatlösungen mit hohem Aktivgehalt erhalten werden.

20 Vergleichsbeispiel A:

Schaumvermögen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen:

25 Das Schaumvermögen wurde in einem SITA Foamtaster bei einer Tensidkonzentration von 0,01 Gew.-% bei pH = 9 und 37 °C gemessen. In der folgenden Tabelle 1 sind die Schaumhöhen in Abhängigkeit den Rührzyklen wiedergegeben.

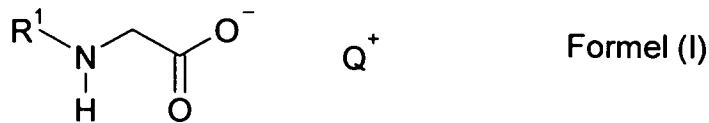
Tabelle 1: gemessene Schaumhöhen [mm] in Abhängigkeit von den Rührzyklen

Rührzyklen	2	4	6	8	10	15	20	25	30
Schaumhöhen [mm] Beispiel 1	22	60	98	130	150	195	225	235	245
Schaumhöhen [mm] Vergleichsbeispiel 1	96	130	130	130	130	130	130	130	130

- 5 Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass das erfindungsgemäße Acylglycinat bzw. die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen deutlich höhere erzielbare Gesamtschaumhöhen als das Acylglycinat bzw. die Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel 1 ermöglichen. Die hohen erzielbaren Gesamtschaumhöhen führen z. B. in kosmetischen
- 10 Formulierungen zu cremigen Schäumen, die sensorisch ansprechend sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Acylglycinaten der Formel (I)



5

worin

R¹ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkanoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18

10 Kohlenstoffatomen oder für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, und

Q⁺ für ein Kation ausgewählt aus den Alkalimetallkationen Na⁺ und K⁺ steht,

15 dadurch gekennzeichnet, dass Glycin mit Fettsäurechlorid R¹Cl, wobei R¹ die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt, in Wasser und in Gegenwart einer basischen Alkaliverbindung, die Kationen Q⁺ ausgewählt aus Na⁺ und K⁺ liefert, aber in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln, bei 25 - 50 °C umgesetzt wird, und der Anteil an Fettsäurechlorid R¹Cl enthaltend ungesättigte Acylgruppen

20 R¹ mit 18 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, größer oder gleich 2,0 Gew.-% ist und gleichzeitig der Anteil an Fettsäurechlorid enthaltend gesättigte Acylgruppen mit 8 und

10 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, jeweils größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als basische Alkaliverbindungen Carbonate oder Hydroxide der Alkalimetallkationen Na⁺ oder K⁺ oder Mischungen davon eingesetzt werden.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem pH-Wert von 9 bis 13 durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Glycin zu Fettsäurechlorid R^1Cl von 1,1 : 1,0 bis 1,0 : 1,0 ist.

5

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Fettsäurechlorid R^1Cl , worin R^1 für eine Acylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wobei

10 der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_8 -Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_{10} -Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{12} -Acylgruppen 40,0 - 55,0 Gew.-% ist,

15 der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{14} -Acylgruppen 13,0 - 22,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{16} -Acylgruppen 5,0 - 11,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_{18} -Acylgruppen 0 - 5,0 Gew.-% ist, und

20 der Anteil an Fettsäurechloriden mit ungesättigten C_{18} -Acylgruppen größer oder gleich 2,0 Gew.-% ist,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, umgesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein

25 Fettsäurechlorid R^1Cl , worin R^1 für eine Acylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wobei

der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_8 -Acylgruppen 3,0 - 10,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C_{10} -Acylgruppen

30 3,0 - 10,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{12} -Acylgruppen 40,0 - 55,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{14} -Acylgruppen 13,0 - 22,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit C_{16} -Acylgruppen 5,0 - 11,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C₁₈-Acylgruppen 0,1 - 5,0 Gew.-% ist und

der Anteil an Fettsäurechloriden mit ungesättigten C₁₈-Acylgruppen 2,0 - 11,0 Gew.-% ist,

5 jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, umgesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Fettsäurechlorid R¹Cl, worin R¹ für eine Acylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8

10 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wobei der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C₈-Acylgruppen 5,0 - 8,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C₁₀-Acylgruppen 5,0 - 8,0 Gew.-% ist,

15 der Anteil an Fettsäurechloriden mit C₁₂-Acylgruppen 44,0 - 50,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit C₁₄-Acylgruppen 14,0 - 20,0 Gew.-% ist,

der Anteil an Fettsäurechloriden mit C₁₆-Acylgruppen 8,0 - 10,0 Gew.-% ist,

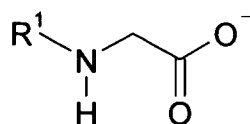
der Anteil an Fettsäurechloriden mit gesättigten C₁₈-Acylgruppen 1,0 - 3,0 Gew.-% ist und

20 der Anteil an Fettsäurechloriden mit ungesättigten C₁₈-Acylgruppen 4,0 - 10,0 Gew.-% ist,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Fettsäurechlorid, umgesetzt wird.

25 8. Zusammensetzung enthaltend

a) ein oder mehrere Acylglycinate der Formel (I)



Q⁺

Formel (I)

30 worin

R¹ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkanoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenoylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, und

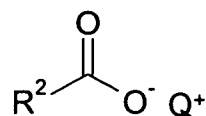
Q⁺ für ein Kation ausgewählt aus den Alkalimetallkationen Na⁺ und K⁺ steht,

in Mengen von 21,0 - 28,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

und wobei in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I) der Anteil an ungesättigten Acylgruppen R¹ mit 18 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen, größer oder gleich 2,0 Gew.-% ist und gleichzeitig der Anteil an gesättigten Acylgruppen R¹ mit 8 und 10 Kohlenstoffatomen, bezogen auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen, jeweils größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist, und wobei die genannten Anteile nicht auf Basis der Acylgruppen selbst, sondern auf Basis der zu den Acylgruppen korrespondierenden Fettsäurechloride berechnet werden,

b) ein oder mehrere Substanzen Q⁺Cl⁻, worin Q⁺ die Bedeutung von Q⁺ aus Formel (I) hat, in Mengen größer oder gleich 1,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

c) ein oder mehrere Fettsäuresalze der Formel (II)



Formel (II)

worin

R²CO die Bedeutung von R¹ aus Formel (I) und

Q⁺ die Bedeutung von Q⁺ aus Formel (I) hat,

in Mengen kleiner oder gleich 3,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, und

d) Wasser,

5

e) aber keine organischen Lösungsmittel.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente a) ein oder mehrere Acylglycinate der Formel (I), worin R¹ für eine Acylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, und Q⁺ für ein Kation ausgewählt aus Na⁺ und K⁺ steht, in Mengen von 21,0 - 28,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthält, und wobei in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I)

10

15 der Anteil an gesättigten C₈-Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist, der Anteil an gesättigten C₁₀-Acylgruppen größer oder gleich 3,0 Gew.-% ist, der Anteil an C₁₂-Acylgruppen 40,0 - 55,0 Gew.-% ist, der Anteil an C₁₄-Acylgruppen 13,0 - 22,0 Gew.-% ist, der Anteil an C₁₆-Acylgruppen 5,0 - 11,0 Gew.-% ist,

20

der Anteil an gesättigten C₁₈-Acylgruppen 0 - 5,0 Gew.-% ist und der Anteil an ungesättigten C₁₈-Acylgruppen größer oder gleich 2,0 Gew.-% ist, und wobei die genannten Anteile auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen bezogen sind, aber nicht auf Basis der Acylgruppen selbst, sondern auf Basis der zu den Acylgruppen korrespondierenden Fettsäurechloride berechnet werden.

25

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente a) ein oder mehrere Acylglycinate der Formel (I), worin R¹ für eine Acylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, und Q⁺ für ein Kation ausgewählt aus Na⁺ und K⁺ steht, in Mengen von 21,0 - 28,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung enthält, und wobei in dem einen oder den mehreren Acylglycinaten der Formel (I)

30

der Anteil an gesättigten C₈-Acylgruppen 3,0 - 10,0 Gew.-% ist,
der Anteil an gesättigten C₁₀-Acylgruppen 3,0 - 10,0 Gew.-% ist,
der Anteil an C₁₂-Acylgruppen 40,0 - 55,0 Gew.-% ist,
der Anteil an C₁₄-Acylgruppen 13,0 - 22,0 Gew.-% ist,
5 der Anteil an C₁₆-Acylgruppen 5,0 - 11,0 Gew.-% ist,
der Anteil an gesättigten C₁₈-Acylgruppen 0,1 - 5,0 Gew.-% ist und
der Anteil an ungesättigten C₁₈-Acylgruppen 2,0 - 11,0 Gew.-% ist,
und wobei die genannten Anteile auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den
mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen bezogen sind, aber nicht auf
10 Basis der Acylgruppen selbst, sondern auf Basis der zu den Acylgruppen
korrespondierenden Fettsäurechloride berechnet werden.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie
als Komponente a) ein oder mehrere Acylglycinate der Formel (I), worin R¹ für
15 eine Acylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 8
bis 18 Kohlenstoffatomen steht, und Q⁺ für ein Kation ausgewählt aus Na⁺ und K⁺
steht, in Mengen von 21,0 - 28,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte
Zusammensetzung enthält, und wobei in dem einen oder den mehreren
Acylglycinaten der Formel (I)
20 der Anteil an gesättigten C₈-Acylgruppen 5,0 - 8,0 Gew.-% ist,
der Anteil an gesättigten C₁₀-Acylgruppen 5,0 - 8,0 Gew.-% ist,
der Anteil an C₁₂-Acylgruppen 44,0 - 50,0 Gew.-% ist,
der Anteil an C₁₄-Acylgruppen 14,0 - 20,0 Gew.-% ist,
der Anteil an C₁₆-Acylgruppen 8,0 - 10,0 Gew.-% ist,
25 der Anteil an gesättigten C₁₈-Acylgruppen 1,0 - 3,0 Gew.-% ist und
der Anteil an ungesättigten C₁₈-Acylgruppen 4,0 - 10,0 Gew.-% ist,
und wobei die genannten Anteile auf die Gesamtmenge der in dem einen oder den
mehreren Acylglycinaten enthaltenen Acylgruppen bezogen sind, aber nicht auf
Basis der Acylgruppen selbst, sondern auf Basis der zu den Acylgruppen
30 korrespondierenden Fettsäurechloride berechnet werden.

12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponente a) in Mengen von 23,0 - 27,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthält.
- 5 13. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Q⁺ für Na⁺ steht.
14. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie die eine oder die mehreren Substanzen Q⁺Cl⁻ in
10 Mengen von 1,0 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthält.
15. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie das eine oder die mehreren Fettsäuresalze der
15 Formel (II) in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthält.
16. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinheit der darin enthaltenen Acylglycinate
20 der Formel (I) 90 % oder größer ist, wobei diese Reinheit auf die Summe an Fettsäuresalz der Formel (II) und Acylglycinat der Formel (I) bezogen ist und sich nach der Formel "Reinheit der Acylglycinate = [Menge an Acylglycinat : (Menge an Acylglycinat + Menge an Fettsäuresalz)]" berechnet.
- 25 17. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskosität bei 40 °C von kleiner als 5 000 mPa·s aufweist.
18. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der
30 Ansprüche 8 bis 17 zur Herstellung einer kosmetischen Zubereitung.
19. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 17 als Tensid in einer kosmetischen Zubereitung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C231/02 A61K8/44 A61Q19/00
ADD.

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)
C07C A61K A61Q

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/065530 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; KLUG PETER [DE]; SCHERL FRANZ-XAVER [DE]) 28 May 2009 (2009-05-28) cited in the application the whole document	1-19
A	WO 02/057217 A2 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; RATHS HANS-CHRISTIAN [DE]; SYLDATH ANDRE) 25 July 2002 (2002-07-25) cited in the application the whole document	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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 15 October 2012	Date of mailing of the international search report 23/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fritz, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/002931

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009065530	A2	28-05-2009	
		CN 101903336 A	01-12-2010
		DE 102007055265 A1	28-05-2009
		EP 2212278 A2	04-08-2010
		EP 2248512 A2	10-11-2010
		JP 2011503218 A	27-01-2011
		US 2010273879 A1	28-10-2010
		WO 2009065530 A2	28-05-2009

WO 02057217	A2	25-07-2002	
		EP 1419137 A2	19-05-2004
		JP 2004529084 A	24-09-2004
		US 2004063980 A1	01-04-2004
		WO 02057217 A2	25-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002931

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C231/02 A61K8/44 A61Q19/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C A61K A61Q		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/065530 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; KLUG PETER [DE]; SCHERL FRANZ-XAVER [DE]) 28. Mai 2009 (2009-05-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-19
A	WO 02/057217 A2 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; RATHS HANS-CHRISTIAN [DE]; SYLDATH ANDRE) 25. Juli 2002 (2002-07-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-19
<input 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 15. Oktober 2012		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 23/10/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Fritz, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009065530 A2	28-05-2009	CN 101903336 A	01-12-2010
		DE 102007055265 A1	28-05-2009
		EP 2212278 A2	04-08-2010
		EP 2248512 A2	10-11-2010
		JP 2011503218 A	27-01-2011
		US 2010273879 A1	28-10-2010
		WO 2009065530 A2	28-05-2009

WO 02057217 A2	25-07-2002	EP 1419137 A2	19-05-2004
		JP 2004529084 A	24-09-2004
		US 2004063980 A1	01-04-2004
		WO 02057217 A2	25-07-2002
