

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 466 959 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

13.10.2004 Patentblatt 2004/42

(51) Int Cl.7: **C11D 1/65**, C11D 1/94

(21) Anmeldenummer: **04007141.7**

(22) Anmeldetag: **25.03.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(30) Priorität: **07.04.2003 DE 10316001**

(71) Anmelder: **Goldschmidt AG**

45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:

• **Meyer, Jürgen, Dr.**

45138 Essen (DE)

• **Peggau, Jörg**

45357 Essen (DE)

(54) **Wässrige Formulierungen enthaltend Kombination aus anionischen und kationischen Tensiden zur Erzeugung einer Fließgrenze**

(57) Gegenstand der Erfindung sind wässrige Formulierungen enthaltend

- a) mindestens ein anionisches Tensid und
 - b) mindestens ein kationisches Tensid
- in einem zur Erzeugung einer Fließgrenze wirksamen Verhältnis von a zu b,
und gegebenenfalls
- c) nichtionische und/oder amphotere Cotenside

und/oder Betaine
und gegebenenfalls
d) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

EP 1 466 959 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige reinigende Formulierungen, bestehend aus einer kohärenten flüssigen Phase und einer dispersen festen, flüssigen oder gasförmigen Phase, in denen zur Erzeugung einer Fließgrenze bestimmte Kombinationen aus anionischen und nichtionischen oder kationischen Cotensiden verwendet werden.

[0002] Fließgrenzen enthaltende Formulierungen gehören zum bekannten Stand der Technik und werden in kosmetischen und pharmazeutischen Anwendungen, zur Reinigung von harten Oberflächen, in der Lackindustrie vielfältig angewandt.

[0003] Derartige Systeme werden hauptsächlich dazu verwandt, dispergierte Bestandteile stabil und homogen in einer kohärenten flüssigen Phase zu verteilen.

[0004] Als dispergierte Bestandteile können Pigmente, Farbstoffe, Polymere, gegebenenfalls verkapselte Wirkstoffe oder Enzyme, Abrasiva, Pflanzenextrakte, gasförmige oder flüssige Komponenten zur Erzeugung sensorischer Effekte mitverwendet werden.

[0005] Die bekannten Formulierungen basieren üblicherweise auf Basis von Makromolekülen, die in ausreichenden Konzentrationen ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden und so in den zu stabilisierenden Systemen eine Fließgrenze ausbilden. Als Makromoleküle werden üblicherweise Hydroxyethylcellulose, Carmellose-Natrium (Cellulose Gum) sowie Carbomere (Polyacrylate) verwandt. Neuerdings wurde auch eine Kombination aus Chitosan und EDTA vorgeschlagen.

[0006] Weniger gebräuchlich sind anorganische Additive auf Basis von Schichtsilikaten (Bentonite, Clays), hochdisperses Siliciumdioxid, die prinzipiell ebenfalls Fließgrenzen in wässrigen Formulierungen ausbilden können, aber teilweise in manchen Formulierungen nicht akzeptable Gele bilden oder die aufgrund ihrer Eigenfarbe und Teilchengröße gefärbte opake Gele erzeugen.

[0007] Der Nachteil bei Verwendung der gebräuchlichen Polymeradditive ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Elektrolyten, insbesondere gegenüber den in reinigenden Anwendungen obligaten anionischen Tensiden.

[0008] Nachteilig wirkt sich in anionensidreichen Systemen insbesondere aus, dass bei hohen Konzentrationen an polymeren Verdickern starke Viskositätssteigerungen resultieren, welche die Handhabbarkeit (pumpen, gießen, dosieren) stark beeinträchtigen. Trotz der hohen Viskosität ist es auch nicht immer möglich, in elektrolyt- oder tensidreichen Systemen Fließgrenzen zu erzeugen.

[0009] Hohe Viskositäten in diesen Formulierungen sind zum Teil gewollt und auch erforderlich, um Separationerscheinungen in dispersen Systemen zu verzögern. Sie können allerdings alleine keine dauerhafte Stabilisierung bewirken.

[0010] Es bestand daher ein Bedarf an dauerhaft stabilisierten Systemen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeiden, eine ausreichende Fließgrenze aufweisen, unter Anwendungsbedingungen niedrigviskos sind und somit die Handhabbarkeit ermöglichen bzw. erleichtern und Toleranz gegenüber erhöhten Elektrolytkonzentrationen aufweisen.

[0011] Diese Aufgabe wird gelöst durch Erzeugung wässriger Formulierungen, enthaltend eine Kombination aus anionischen und kationischen Tensiden, sowie gegebenenfalls nichtionischen oder amphoteren Cotensiden.

[0012] Ein Gegenstand der Erfindung sind demnach wässrige Formulierungen enthaltend

- a) mindestens ein anionisches Tensid
- und
- b) mindestens ein kationisches Tensid
- in einem zur Erzeugung einer Fließgrenze wirksamen Verhältnis von a zu b,
- und gegebenenfalls
- c) nichtionische und/oder amphotere Cotenside und/oder Betaine
- und gegebenenfalls
- d) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

[0013] Das Verhältnis von a zu b ist weitgehend variabel und ist abhängig von der Art der verwendeten Tenside und von der Höhe der gewünschten Fließgrenze.

[0014] Erfindungsgemäß werden Verhältnisse von a und b von 4 : 1 bis 1 : 4 verwendet, bevorzugt von 1,8 : 1 bis 1 : 1,8 wobei die Fließgrenze ausreichend sein muss, um dispergierte Partikel stabil in der kohärenten wässrigen Phase zu halten.

[0015] Im Gegensatz zu den auf Makromolekülen basierenden Lösungsvorschlägen wurde überraschenderweise gefunden, dass allein die erfindungsgemäße Kombination aus anionischen und kationischen Tensiden ausreichend ist, Formulierungen mit einer praxisgerechten Fließgrenze herzustellen, die dispergierte Bestandteile ohne Mitverwendung von zusätzlichen Verdickungsmitteln dauerhaft in der kohärenten Phase stabilisieren können.

[0016] Insbesondere zeigen diese Systeme auch bei höheren Temperaturen von 40 bis 60 °C stabile Fließgrenzen

(im Gegensatz zu den meisten makromolekularen Verdickern). Dabei zeichnen sich diese Formulierungen dadurch aus, dass sie bereits unter Einwirkung geringer Kräfte fließfähig werden und dabei relativ niedrige Viskositäten aufweisen.

[0017] Ein weiterer Vorteil liegt in der überraschend hohen Elektrolytverträglichkeit dieser Formulierungen gegenüber den Elektrolytkonzentrationen wie sie üblicherweise in Reinigerformulierungen auftreten (zumeist > 1 % Salz).

[0018] Als reinigende wässrige Formulierungen können diese Tensidsysteme auf dem Gebiet für Haushalts- und Industriereiniger üblichen anionischen Tenside enthaltenden Formulierungen eingesetzt werden. Diesen Formulierungen werden die zur Erzeugung einer Fließgrenze erforderlichen Mengen kationischen Tenside und gegebenenfalls Cotenside, sowie erforderlichenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt.

[0019] Die Fließgrenze in dem erfindungsgemäßen Mittel bewirkt, dass feste, flüssige oder gasförmige Substanzen in Tensidsystemen stabil und unabhängig vom Dichteunterschied verteilt werden können. Verschiedene Gruppen von Substanzen können hierdurch in üblichen Tensidsystemen Verwendung finden und stabilisiert werden.

- Flüssige/feste unlösliche Aktivstoffe:

Hierzu gehören Hautschutzstoffe die schützende, pflegende oder physiologische Eigenschaften hervorrufen wie z.B. Kreatin, Phytosphingosine, Ceramide, Pflanzenextrakte oder Vitamine.

- Unlösliche Feststoffe bzw. kristalline Substanzen:

Hierzu gehören reinigungsverstärkende Substanzen wie Abrasiva, z.B. Marmormehl, PUR-Mehl, Metalloxide wie Titandioxid und Aluminiumoxide, Aluminiumsilikate. Auch werden kristalline Substanzen verwendet um optische Effekte zu erzielen, wie z.B. Ethylenglykoldistearat als Trübungs- bzw. Perlglanzmittel oder als sichtbare Feststoffteilchen die eingefärbt dem Produkt ein besonderes Aussehen geben sowie mikroverkapselte Aktivstoffe, wie z.B. Percarbonat oder Chlorisocyanurat.

- Gasförmige Substanzen:

Hierunter versteht man im wesentlichen beim Herstellungsprozess bewusst eingebrachte Luftblasen, die dem Produkt ein besonderes brillantes Aussehen geben. Verwendet wird dieser Effekt zum Beispiel bei Haargelen, Weiterhin auch gasförmige Duftstoffe, die bei der Handhabung solcher Produkte freigegeben werden.

[0020] Bei all diesen Substanzen würde sich eine instabile Verteilung technisch und/oder sensorisch negativ auswirken. Beispiele sind hierfür z.B. perlglanzhaltige Geschirrspülmittel oder Duschgele, bei denen die Auftrennung bereits optisch deutlich erkennbar wird. Beispiele für leistungsreduzierte Produkte stellen eine Scheuermilch oder eine Politur dar, die im Gebrauch keine Schleifmittel mehr enthalten.

[0021] Die Zusammensetzung der genannten Produkte, insbesondere solcher mit hohem Elektrolytanteil und Anionensidgehalt, kann den Einsatz von üblichen Verdickungsmitteln erschweren oder ineffektiv machen. Die Verwendung von mehr als 1 % anionischer Tenside, was insbesondere in Reinigungsmitteln üblich ist, verhindert bei den meisten polymeren Verdickungsmitteln die zur Stabilisierung notwendige Erzeugung einer Fließgrenze. Auch wenn die Viskosität der Produkte erhöht wird, führt dies nicht zu lagerfähigen Produkten. Erschwerend kommt in der Praxis noch die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit üblicher Verdicker hinzu.

[0022] Mit den erfindungsgemäßen Kombinationen aus anionischen und kationischen Tensiden können jedoch auch in diesen problematischen Fällen fließfähige Formulierungen mit ausreichender Fließgrenze gewährleistet werden.

[0023] Einige dieser quaternären Verbindungen zeigen überraschenderweise eine gute Löslichkeit in den erfindungsgemäßen Kombinationen und weisen hierin bereits in geringen Konzentrationen eine verdickende Wirkung (vergl. A14 und A15) auf. In diesen niedrigen Konzentrationen zeigen sie keine Fließgrenze, dies ist erst bei erhöhter Konzentration der Fall (vergl. A8). Die Fließgrenze wird nach Durchlaufen der Phasen von klar über trüb nach wieder klar erreicht. Diese Eigenschaft zeigen vor allem quaternäre Verbindungen mit einer Alkylkette kleiner C₁₀ und hier vor allem die Verbindungen C₆ bis C₁₀, wie z.B. Bis-(octylcarboxyethyl)-hydroxyethyl-methylammonium-methosulfate und Bis-(octylcarboxy-isopropylester)-dimethylammonium-methosulfate. Diese Verbindungen zeigen in Kombination mit anionischen Tensiden ein ausgezeichnetes verdickendes Verhalten. Bei Zugabemengen von 3 bis 10 % Kationensid zum anionischen Wirkstoffanteil sind diese Lösungen klar und verdickend.

[0024] Beispiel: Bei 10 % anionischem Wirkstoffanteil wirken Zugabemengen von 0,3 bis 1 % verdickend. Oberhalb von 1 % sind diese Lösungen dann trübe und klaren erst bei ca. 6 % wieder auf.

[0025] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung wässriger Formulierungen enthaltend

a) mindestens ein anionisches Tensid

und

b) mindestens ein kationisches Tensid

in niedrigeren Konzentrationen als zur Erreichung der Fließgrenze als Verdicker.

[0026] Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten Tenside in einer Gesamtmenge von üblicherweise 0,5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% und äußerst bevorzugt 12 bis 40 Gew.-%. Handelsübliche Haushaltsreiniger enthalten in der Regel ca. 8 bis 30 Gew.-% an Tensiden.

Erfindungsgemäß mitverwendbare anionische Tenside (a):

[0027] Die Alkylethersulfate, Alkyl- und/oder Arylsulfonate und/oder Alkylsulfate sowie die weiteren anionischen Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolamin in situ zu neutralisierenden korrespondierenden Säure eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei als Alkalimetalle Kalium und insbesondere Natrium, als Erdalkalimetalle Calcium und insbesondere Magnesium, sowie als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze.

Alkylethersulfate:

[0028] Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, INCI Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen, d.h. mit aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, acyclischen, gesättigten, Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus n-Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade ($n = 0$ bis 30, vorzugsweise 0,3 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10, besonders bevorzugt 0,3 bis 5). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 0,3 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 0,3 bis 2 EO, beispielsweise 0,5 EO, 1,0 EO, 1,3 EO und/oder 2,0 EO wie Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 0,5 EO-sulfat, Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 1,3 EO-sulfat, Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 2,8 EO-sulfat und/oder Mg-C₁₁₋₁₄-Fettalkohol + 1,0 EO-sulfat.

[0029] Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von üblicherweise 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere mehr als 6 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 16 Gew.-% enthalten.

Alkyl- und/oder Arylsulfonate:

[0030] Die Alkylsulfonate (INCI Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein- oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten, acyclischen, gesättigten, Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

[0031] Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die - sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrundeliegenden alkoxylierten Alkoholen ableitenden - Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (n-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (i-Ethersulfonate) mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion unterscheidet.

[0032] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären, Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat und das sekundäre Na-C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat (INCI Sodium-C₁₄₋₁₇-Alkyl-Sec-Sulfonate).

[0033] Bevorzugt eingesetzte Arylsulfonate sind Alkylbenzolsulfonate, wobei die Alkylreste verzweigte und unverzweigte Ketten mit C₁₋₂₀ bevorzugt C₂₋₁₈ besonders bevorzugt C₆₋₁₆ und am meisten bevorzugt C₈₋₁₂ darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele sind hierbei lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und/oder Cumolsulfonate.

Alkylsulfate:

[0034] In der vorliegenden Erfindung können auch Alkylsulfate wie z.B. Fettalkoholsulfate eingesetzt werden. Ge-

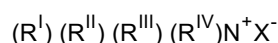
eignete Alkylsulfate sind Sulfate gesättigter und ungesättigter Fettalkohole mit C₆₋₂₂ bevorzugt C₁₀₋₁₈ und besonders bevorzugt von C₁₂₋₁₆. Besonders geeignete Alkylsulfate sind solche mit nativem C-Schnitt C₁₂₋₁₄₋₁₆ und/oder petrochemischem C-Schnitt C₁₂₋₁₃/C₁₄₋₁₅ im Bereich von 0 bis 15 %, bevorzugt 0 bis 10 %, besonders bevorzugt 0 bis 8 %.

[0035] Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere dieser Verbindungen in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% enthalten.

Erfindungsgemäß mitverwendbare kationischen Tenside (b):

[0036] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kationtenside; INCI Quaternary Ammonium Compounds) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%.

[0037] Besonders bevorzugte kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen (QAV; INCI Quaternary Ammonium Compounds) z.T. antimikrobiell wirkende Ammoniumverbindungen gemäß der allgemeinen Formel:



in der

R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C₁₋₂₂-Alkylreste, C₇₋₂₀-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16 C-Atomen auf.

[0038] QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder hydroxysubstituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

[0039] Bevorzugte QAV sind Imidazoliniumquats, Ester aus Alkanolaminen und Fettsäuren, sogenannte Esterquats, insbesondere die Di- und Triester des Triethanolamins (TEA), Methyldiethanolamins (MDEA), die Di- und Triester des Triisopropanolamins, Methyldiisopropanolamins oder deren alkoxilierten Derivate, insbesondere die Ethoxilate und Propoxilate.

[0040] Erfindungsgemäß sind TEA-Esterquats auf der Basis von Fettsäuren mit 6 bis 22, insbesondere 8 bis 18 C-Atomen bevorzugt, die aus Gründen ihrer guten Umweltverträglichkeit vor allem in Haushaltsreinigungsmitteln als QAV bevorzugt sind.

[0041] Diese Kationtenside werden in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% insbesondere < 15 Gew.-% eingesetzt.

Gegebenenfalls mitzuverwendende nichtionische und/oder amphotere Cotenside c):

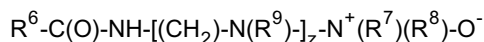
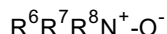
[0042] Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

[0043] Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Fettalkoholglykolether sowie Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykolether. Wichtige Klassen erfindungsgemäßer nichtionischer Tenside sind weiterhin die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside. Besonders bevorzugt werden weiterhin Sorbitanester, wie z.B. Sorbitanmonoalkylate mit C₈₋₁₈ Alkylresten verwendet.

[0044] Unter Fettalkoholpolyglykolethern sind erfindungsgemäß mit Ethylen- (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁₀₋₂₂-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30 zu verstehen, vorzugsweise ethoxylierte C₁₀₋₁₈-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 12, besonders bevorzugt von 1 bis 8, äußerst bevorzugt von 2 bis 5, beispielsweise C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO, fettsäurepolyethylenglykolether bestehend aus C₈₋₁₈-Alkyl- sowie Alkenylresten mit einem Ethoxy-

lierungsgrad von > 20 EO.

[0045] Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formeln



in denen

R^6 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe $-CO-NH-(CH_2)_z-$ und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxyalkylengruppe $-O-(CH_2)_z-$ an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei
 z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, steht und
 R^9 H und/oder R^7 , R^8 bedeutet und
 R^7 , R^8 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

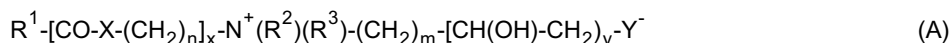
[0046] Ein bevorzugtes Aminoxid ist beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Coco-amidopropylaminoxid).

Amphotenside (amphotere Tenside, zwitterionische Tenside):

[0047] Hierzu zählen Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen dieser Erfindung bevorzugt werden.

Betaine:

[0048] Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel (A)



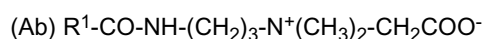
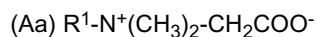
in der

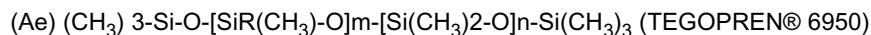
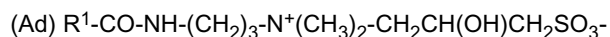
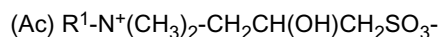
R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest,
 X NH, NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S,
 n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,
 x 0 oder 1, vorzugsweise 1,
 R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
 m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
 y 0 oder 1 und
 Y^- COO^- , SO_3^- , $OPO(OR^5)O$ oder $P(O)(OR^5)O$, wobei

R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

[0049] Diese Alkyl- und Alkylamidobetaine mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch Carbobetaine.

[0050] Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (A), die Alkylamidobetaine der Formel (B), die Sulfobetaine der Formel (C), die Amidosulfobetaine der Formel (D) und die Amidosulfobetaine der Formel (E),





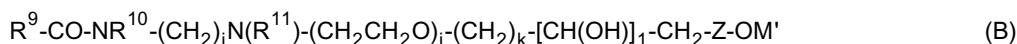
in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel (A) hat.

[0051] Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (Aa), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (Ab).

[0052] Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl-Betaine, Apricotamidopropyl-Betaine, Avocamidopropyl-Betaine, Babassuamidopropyl-Betaine, Behenamidopropyl-Betaine, Behenyl-Betaine, Betaine, Canolamidopropyl-Betaine, Capryl/Capramidopropyl-Betaine, Carnitine, Cetyl-Betaine, Cocamidoethyl-Betaine, Cocamidopropyl-Betaine, Cocamidopropyl-Hydroxysultaine, Coca-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl-Betaine, Coco-Sultaine, Decyl-Betaine, Dihydroxyethyl-Oleyl-Glycinate, Dihydroxyethyl-Soy-Glycinate, Dihydroxyethyl-Stearyl-Glycinate, Dihydroxyethyl-Tallow-Glycinate, Dimethicone-Propyl-PG-Betaine, Erucamidopropyl-Hydroxysultaine, Hydrogenated-Tallow-Betaine, Isostearamidopropyl-Betaine, Lauramidopropyl-Betaine, Lauryl-Betaine, Lauryl-Hydroxysultaine, Lauryl-Sultaine, Milkamidopropyl-Betaine, Minkamidopropyl-Betaine, Myristamidopropyl-Betaine, Myristyl-Betaine, Oleamidopropyl-Betaine, Oleamidopropyl-Hydroxysultaine, Oleyl-Betaine, Olivamidopropyl-Betaine, Palmamidopropyl-Betaine, Palmitamidopropyl-Betaine, Palmitoyl-Carnitine, Palm-Kernelamidopropyl-Betaine, Polytetrafluoroethylene-Acetoxypentyl-Betaine, Ricinoleamidopropyl-Betaine, Sesamidopropyl-Betaine, Soyamidopropyl-Betaine, Stearamidopropyl-Betaine, Stearyl-Betaine, Tallowamidopropyl-Betaine, Tallowamidopropyl-Hydroxysultaine, Tallow-Betaine, Tallow-Dihydroxyethyl-Betaine, Undecylenamidopropyl-Betaine und Wheat-Germamidopropyl-Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl-Betaine (Cocamidopropylbetain), Siliconbetain wie beispielsweise Dimethicone-Propyl-PG-Betaine wie TEGOPREN® 6950.

Alkylamidoalkylamine:

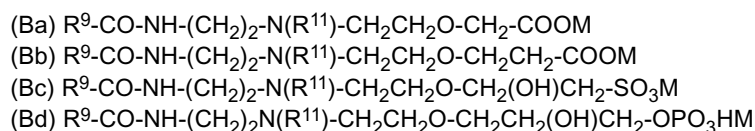
[0053] Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (B)



[0054] In der

- R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,
 R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M siehe unten),
 i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,
 j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,
 k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,
 l 0 oder 1, wobei $k \geq 1$ ist, wenn $l \geq 1$ ist,
 Z CO , SO_2 , $OPO(OR^{12})$ oder $P(O)(OR^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (siehe unten) ist, und
 M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

[0055] Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln (Ba) bis (Bd),



in denen R^{11} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (B) haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen:

[0056] Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Coco-amphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheat Germamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphodiacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphodiacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphodiacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphodiacetate, Sodium Oleoamphodiacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphodiacetate, Sodium Stearoamphodiacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphodiacetate, Sodium Undecylenoamphodiacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphodiacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Alkylsubstituierte Aminosäuren:

[0057] Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (C),



in der

- R^{13} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 R^{14} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,
 u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und
 M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

und alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (D)



in der

- R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und
 M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (E),



in der

- R¹⁶ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,
 5 R¹⁷ ein Wasserstoffatom oder ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminosubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminopropylrest,
 R¹⁸ der Rest einer der 20 natürlichen α-Aminosäuren H₂NCH(R¹⁸)COOH, und
 M^{'''} ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

10 **[0058]** Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (Ea),



15 in der

R¹³ und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (E) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen:

20 **[0059]** Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Di-carboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C₁₂₋₁₅-Alkoxypropyl-Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren:

30 **[0060]** Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α-Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest R¹⁹CO einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure R¹⁹COOH tragen, wobei R¹⁹ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden.
 35 Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefassten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

[0061] Die nichtionischen und amphoteren Cotenside können sowohl einzeln als auch in Mischungen miteinander und untereinander verwendet werden. In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von mehr als 8 Gew.-%. In noch einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von weniger als 5 Gew.-%.

40 **[0062]** Die kohärente äußere Phase der erfindungsgemäßen Formulierungen besteht dabei überwiegend aus Wasser und gegebenenfalls aus mitverwendeten Hilfsstoffen wie beispielsweise mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, welche gegebenenfalls eine oder mehrere Ethergruppen enthalten wie beispielsweise die bekannten Polyoxyalkylenalkohole.

45 **[0063]** Geeignete Polyalkylenalkohole sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₂₋₁₀-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Etherfunktionen C-O-C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

[0064] Bevorzugte Polyoxyalkylenalkohole sind die gegebenenfalls einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten -C₂₋₆-Alkylenglykole und Poly-C₂₋₃-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül wie auch die C₁₋₆-Alkohole, vorzugsweise Ethanol, Propanol oder Butanol, insbesondere n-Butanol.

50 **[0065]** Besonders bevorzugte Polyoxyalkylenalkohole sind die einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten Poly-C₂₋₃-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2-Methylether (Dipropylenglykolmonomethylether). Besonders bevorzugt wird auch Dipropylenglykol-n-Butylether eingesetzt.

55 **[0066]** Diese Zusatzstoffe werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 20 % eingesetzt.

EP 1 466 959 A1

[0067] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind demzufolge Mischungen aus anionischen, kationischen sowie den genannten Cotensiden.

[0068] Insbesondere bevorzugt werden die in der Tabelle 1 genannten Formulierungen.

Tabelle 1:

Zusammensetzung in Gew.-%	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	V1	V2
Na-C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol + 1,3 EO-sulfat	10,7	5,8	5,8	8	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Sek. Na-C ₁₂₋₁₆ -Alkansulfonat	5,3	2,9	2,9	4	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Bis-(oleylcarboxyethyl)-hydroxyethylmethylammonium-methosulfate*	16,7	-	9,0	12,5	12,1	12,1	-		
Bis-(cocoylcarboxyethyl)-hydroxyethylmethylammonium-methosulfate	-	9,0	-	-	-	-	10,0	1,5	-
Cocamidoalkylbetain	5,3	2,9	2,9	4	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
C ₈₋₁₈ -Fettsäureethoxylat	-	-	3,0	-	0,1	-	-	-	-
Sorbitanmonopalmitat	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Dipropylenglykol-n-Butylether	5,0	5,0	3,0	7,5	1,0	4,0	7,0	-	-
Dipropylenglykol-mono-methylether	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Xanthan Gum	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5
Ethanol	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Zitronensäuremonohydrat	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser, Parfüm, Farbstoff, Konservierungsmittel	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Fließgrenze 1-200 Pa in 200s [25 °C]	3 Pa	1 Pa	2 Pa	2 Pa	3 Pa	5 Pa	5 Pa	-	-
Viskosität bei Scherrate 10/s [Pa·s]	3,5	2,1	1,9	3,8	3,3	3,5	4,1	3,5	1,3

*hergestellt aus Mischfettsäure

Tabelle 2:

Zusammensetzung in Gew.-%	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	V3
Na-C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol + 2,8 EO-sulfat	8,0	8,0	6,8	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Sek. Na-C ₁₂₋₁₆ -Alkansulfonat	4,0	4,0	3,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Cocamidoalkylbetain	4,0	4,0	0,9	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,1
Bis-(oleylcarboxyethyl)-hydroxyethylmethylammonium-methosulfate**		8,0	27,7						
Bis-(octylcarboxyethyl)-hydroxyethylmethylammonium-methosulfate	7,0						1,5	0,8	

**hergestellt aus reiner Ölsäure

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Zusammensetzung in Gew.-%	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	V3
Bis-(oleyicarboxyisopropylester)- dimethylammonium-methosulfate				8,8					
1-Methyl-2-noroleyl-3-oleic acid- amidoethylimidazolinium- methosulfate					9,0				
Dicoco-Dimethylammonium- chloride						4,8			
Dipropylenglykol-n-Butylether	11,0	7,0	1,6	7,0	7,0	7,0	0,4	0,2	-
Zitronensäuremonohydrat	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser, Parfüm, Farbstoff, Konservierungsmittel	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
Fließgrenze 1-200 Pa in 200s [25 °C]	0,8	1,0	-	4,5	n.B.	n.B.	-	-	-
Viskosität bei Scherrate 10/s [Pa. s]	0,2	2,1	0,2	4,8	2,1	3,5	3,5	1,0	0,08

[0069] Mit Hilfe von rheologischen Messungen konnte eindeutig gezeigt werden, dass alle erfindungsgemäßen Proben Fließgrenzen aufweisen. Die Proben V1, V2 und V3 sind Vergleichsprodukte die zwar viskos sind, jedoch keine Fließgrenzen aufzeigen.

Messung der Fließgrenze:

[0070] Mit Hilfe von oszillierenden rheologischen Messungen kann der Ruhezustand der Formulierungen charakterisiert werden. Dazu wird eine oszillierende Schubspannungsamplitude an die Probe angelegt, die klein genug ist, um die Ruhestuktur der Proben nicht zu zerstören (die Proben wurden bei 0,5 Pa vermessen). Die angelegte Schubspannungsamplitude bewirkt eine phasenverschobene Deformationsbewegung der Probe. Aus den Verhältnissen der angelegten Schubspannungsamplitude und der gemessenen Deformationsamplitude können die entsprechenden Schubmodule bestimmt werden. Diese Schubmodule sind komplexe Größen (enthalten einen elastischen und einen viskosen Anteil). Aus der gemessenen Phasenverschiebung von Deformation und Schubspannung kann nun eine Bestimmung dieser Anteile erfolgen. Dabei beschreibt der Speichermodul G' die elastischen Anteile einer Probe und der Verlustmodul G'' die viskosen Anteile einer Probe.

[0071] Die Messung bei verschiedenen Frequenzen ermöglicht einen Einblick, wie sich eine Probe bei einer kurz einwirkenden Kraft verhält (hohe Frequenzen) bzw. wie sich eine Probe unter Langzeitbelastung verhält (kleine Frequenzen).

[0072] Eine klassische Fließgrenze lässt sich in diesen Messungen so erkennen, dass über den gesamten Frequenzraum der elastische Anteil deutlich über dem viskosen Anteil liegt ($G' > G''$). Gleichzeitig zeigt sich eine langzeitstabile Fließgrenze darin, dass G' auch bei kleinen Frequenzen kaum abnimmt.

[0073] Die komplexe Viskosität fällt in der doppeltlogarithmischen Auftragung über den gesamten Frequenzraum hin ab bzw. steigt für niedrige Frequenzen gegen unendlich an. Dies ist ein anderer typischer Nachweis für Systeme mit Fließgrenzen.

[0074] Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich durch das Vorliegen derartiger Fließgrenzen aus (siehe z.B. Abb.1 und Abb.2).

[0075] Neben diesen aussagekräftigen qualitativen Nachweis für Fließgrenzen, der vor allem den zeitabhängigen Charakter solcher Größen berücksichtigt, können auch Zahlenwerte für solche Fließgrenzen bestimmt werden, die in Tabelle 1 mit aufgeführt wurden.

[0076] Dabei gilt es allerdings zu beachten, dass der Zahlenwert einer so bestimmten Fließgrenze stets abhängt von der Art des Experiments, der Art der Auftragung und der Geschwindigkeit, mit der das Experiment durchgeführt wurde (Zeitabhängigkeit).

[0077] Zur Bestimmung der Fließgrenzen wurden Schubspannungsrampen von 1 bis 200 Pa angelegt (Rotationsmessung), die in einer Zeit von 200 Sekunden durchlaufen wurden (bei 25 °C).

[0078] Dabei wurde in einem doppeltlogarithmischen Diagramm die detektierte Deformation der Probe gegen die angelegte Schubspannung aufgetragen (Abb. 3).

[0079] Unterhalb der Fließgrenze (elastisches Verhalten) steigt die Deformation der Proben linear an (analog der Auslenkung einer Feder). Oberhalb der Fließgrenze beginnt die Probe zu fließen, was dazu führt, dass diese lineare Auslenkung verlassen wird (steiler Anstieg der Deformation ab einer gewissen Schubspannung τ_Y ; τ_Y = Fließgrenze).

[0080] Als Beispiele seien die Proben A5 und A6 herausgegriffen.

[0081] Sowohl Formulierung A5 als auch Formulierung A6 zeigen solche für Systeme mit Fließgrenzen typischen oszillierenden Rheogramme (Abb. 1 und 2).

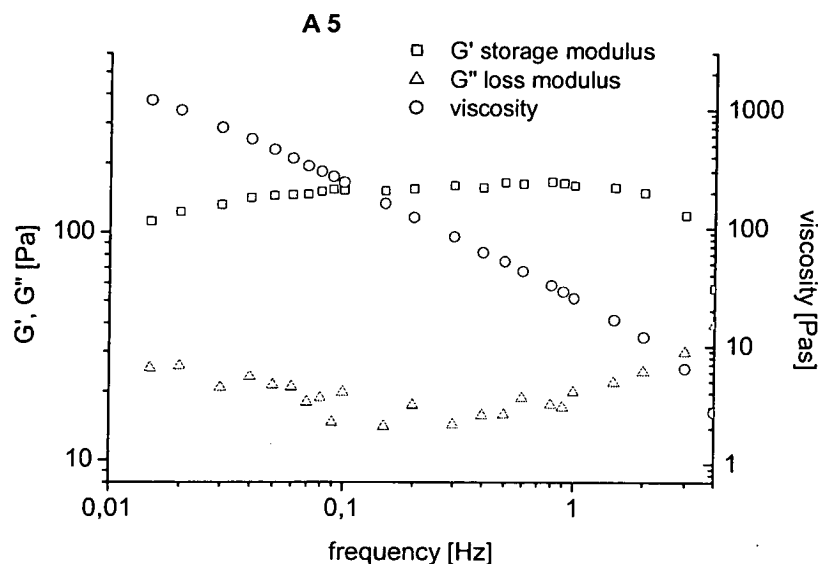


Abb. 1:

[0082] Frequenzabhängige oszillierende Messung an A5 (bei 25°C).

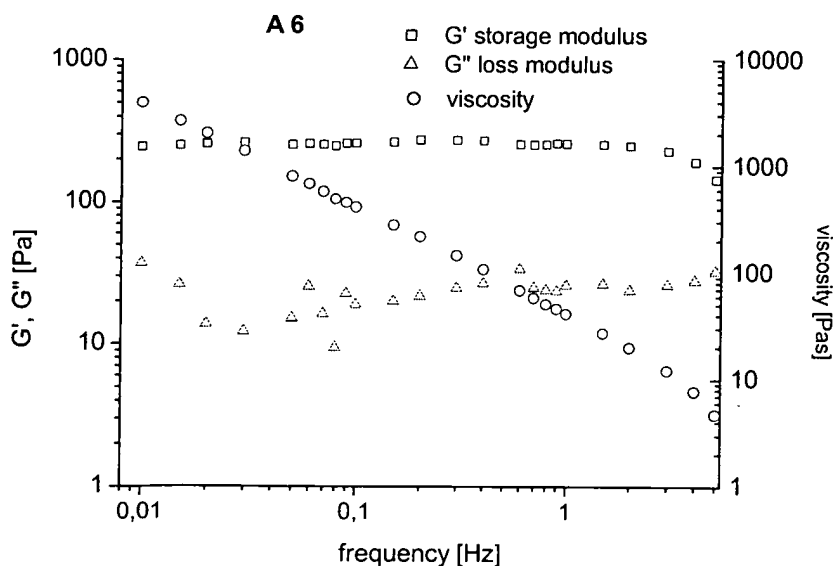


Abb. 2:

[0083] Frequenzabhängige oszillierende Messung an A6 (bei 25°C).

[0084] Beide Formulierungen zeigen also langzeitstabile Fließgrenzen, wie sie für die erfindungsgemäße Stabilisie-

nung disperser Phasen benötigt werden.

Bestimmung der Zahlenwerte der Fließgrenzen:

5 **[0085]**

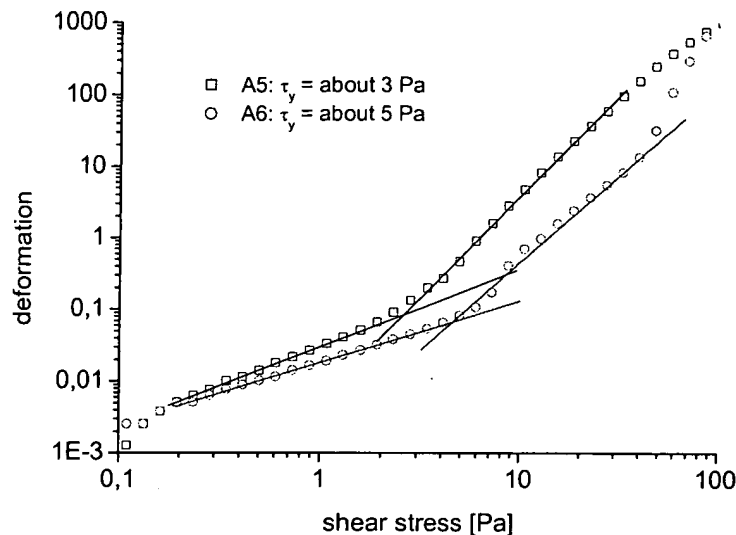


Abb. 3:

- 30 **[0086]** Bestimmung der Fließgrenzen für A5 und A6 (Schubspannungsrampen von 1 bis 200 Pa in 200 s bei 25°C).
[0087] Für A5 ergibt sich so eine Fließgrenze von ca. 3 Pa, für A6 eine Fließgrenze von ca. 5 Pa.
[0088] Gut kann man erkennen, wie die höhere Fließgrenze von A5 mit den höheren Werten für G' von A6 in den oszillierenden Messungen korreliert.
 35 **[0089]** Überraschend war, wie in der Zusammenfassung der Ergebnisse ersichtlich, die hohe Effektivität des Dicocodimethyl ammonium-chlorids (A13) und des Bis-(octylcarboxyethyl)-hydroxyethyl-methylammonium-methosulfate (A8), bei welchen eine um 50 % verringerte Konzentration bereits zur Erzielung eines deutlichen Effekts ausreichend ist.

Messung der Viskositätskurve:

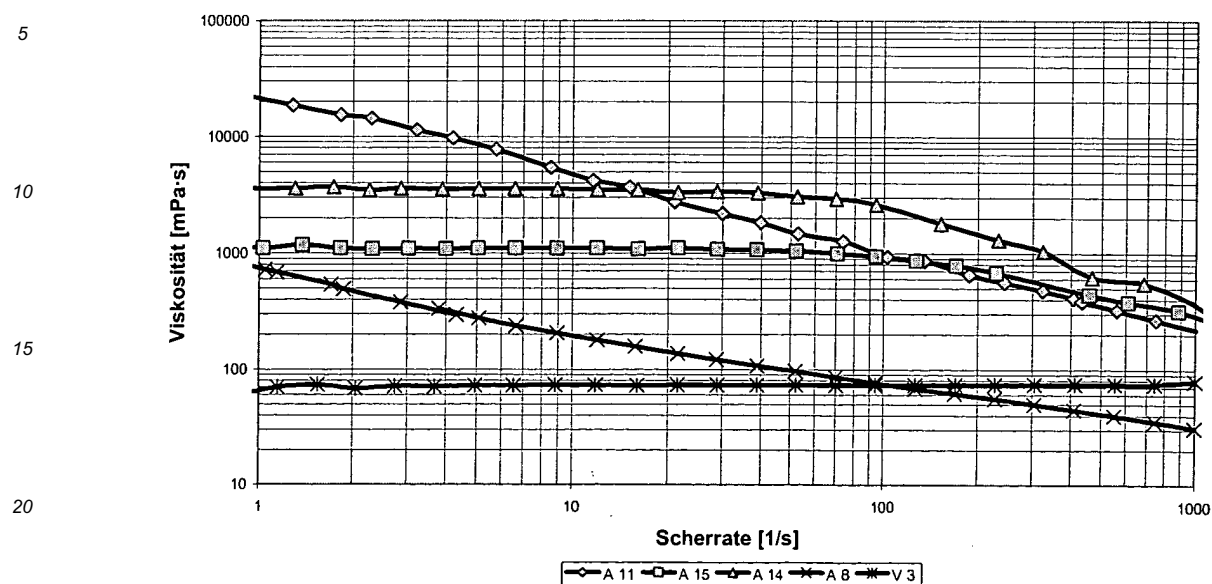
- 40 **[0090]** Da es sich bei dieser Art von Verdickungssystem um strukturviskose Flüssigkeiten handelt, umfassten die rheologischen Messungen zusätzlich eine Viskositätskurve um das Fließverhalten bei Scherung zu beschreiben. Hier zeigen die mit Fließgrenzen charakterisierten Formulierungen A8 und A11 kein Viskositätsplateau, was mit den vorherigen Erkenntnissen auch zu erwarten war. Die Formulierungen A14 und A15 zeigen ein Viskositätsplateau aber keine Fließgrenze. Mit diesen Zugabemengen kann man anionisch/amphotere- Tensidmischungen sehr effektiv verdicken, was für die beschriebene Produktgruppe sehr überraschend war. Die Vergleicheslösung V3 beschreibt ein Newtonsches Viskositätsverhalten. Mit diesen genannten Beispielen sind die diversen Modifikationen des Fließverhaltens solcher Lösungen ausreichend beschrieben.

50

55

Viskositätskurve ausgewählter Formulierungen aus Tabelle 2

(Messsystem: P 40 Spalt: 0.500 mm)



Patentansprüche

1. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen enthaltend

- a) mindestens ein anionisches Tensid
und
- b) mindestens ein kationisches Tensid
in einem zur Erzeugung einer Fließgrenze wirksamen Verhältnis von a zu b,
und gegebenenfalls
- c) nichtionische und/oder amphotere Cotenside und/oder Betaine
und gegebenenfalls
- d) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

2. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von a und b von 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

3. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Ansprüche 1 bis 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von a und b von 1,8 : 1 bis 1 : 1,8 beträgt.

4. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** als anionische Tenside gemäß a) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate, sekundäre Alkensulfonate mitverwendet wird.

5. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Ansprüche 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, dass** als kationische Tenside gemäß b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Alkanolaminesterquats mitverwendet wird.

6. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als kationische Tenside gemäß b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Triethanolaminesterquats mitverwendet wird.

7. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass**

als Co-Tenside gemäß c) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der (Poly)Sorbitanester, Fettalkoholalkoxylate, Fettsäurealkoxylate, Betaine, amphotere Tenside, Aminoxide mitverwendet wird.

8. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass** als Hilfsstoffe gemäß d) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der kurzkettigen ein- oder mehrwertigen Alkohole oder deren Alkoxylate mitverwendet wird.

9. Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Ansprüche 1 bis 8 enthaltend

a) 8 bis ≤ 30 Gew.-% von mindestens einem anionisches Tensid
und

b) 3 bis 15 Gew.-% von mindestens einem kationisches Tensid,
in einem zur Erzeugung einer Fließgrenze wirksamen Verhältnis von a zu b,
und

c) 0 bis 15 Gew.-% von mindestens einem nichtionischen und/oder amphoteren Cotensid
und gegebenenfalls

d) 0 bis 20 Gew.-% an weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen

e) ad 100 Gew.-% Wasser.

10. Verwendung der Fließgrenzen aufweisende wässrige Formulierungen gemäß Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Reinigungs- und Pflegemitteln für die Anwendung in technischen, kosmetischen, pharmazeutischen tensidischen Zubereitungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 7141

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 235 759 A (JOHNA NOBUO ET AL) 25. November 1980 (1980-11-25) * Beispiel 2; Tabelle 2 *	1-10	C11D1/65 C11D1/94
X	US 5 929 024 A (GORLIN PHILIP ET AL) 27. Juli 1999 (1999-07-27) * Ansprüche 1; Beispiele 5,7 *	1-10	
X	US 3 579 456 A (CAMBRE CUSHMAN M) 18. Mai 1971 (1971-05-18) * Spalte 1, Zeile 40 - Zeile 50 * * Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 8 * * Spalte 5, Zeile 71 - Zeile 73; Ansprüche; Beispiel *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26. Juli 2004	Prüfer Grittern, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 7141

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4235759 A	25-11-1980	JP 1543570 C	15-02-1990
		JP 54159416 A	17-12-1979
		JP 63037158 B	22-07-1988
US 5929024 A	27-07-1999	US 6156712 A	05-12-2000
US 3579456 A	18-05-1971	CH 522031 A	30-04-1972
		NL 6912568 A	22-02-1971
		NL 6917462 A	25-05-1970
		BE 737033 A	04-02-1970
		DE 1767855 A1	30-09-1971
		FR 1585069 A	09-01-1970
		GB 1181607 A	18-02-1970
		US 3623990 A	30-11-1971

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82