



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 42 28 295 B4 2006.03.02

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: P 42 28 295.0  
(22) Anmelddatum: 26.08.1992  
(43) Offenlegungstag: 04.03.1993  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 02.03.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C07K 5/023 (2006.01)  
C11D 1/10 (2006.01)  
C11D 1/37 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

|   |   |
|---|---|
| (30) Unionspriorität:<br>3-213808 26.08.1991 JP<br>3-246162 25.09.1991 JP | (72) Erfinder:<br>Tachizawa, Osamu, Wakayama, JP; Kawaguchi, Masayo, Wakayama, JP; Sotoya, Kohshiro, Wakayama, JP |
| (73) Patentinhaber:<br>Ajinomoto Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP               | (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:<br>US 29 56 068                 |
| (74) Vertreter:<br>HOFFMANN & EITLE, 81925 München                        |   |

(54) Bezeichnung: **N-(N'-langkettiges Acyl-Beta-Alanyl)-Beta-Alanin oder dessen Salz und diese enthaltende Detergenszusammensetzungen**

(57) Hauptanspruch: N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin der allgemeinen Formel (1):



worin R eine geradkettige oder verzweigtkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen; und M ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein Ammonium, ein Alkylammonium, ein Alkanolammonium oder eine basische Aminosäure darstellt;  
oder dessen Salz.

**Beschreibung****Bereich der Erfindung**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft N-(N'-lankettiges Acyl-beta-alanyl)beta-alanin oder dessen Salz und diese enthaltende Detergenszusammensetzung gemäß den Patentansprüchen. Die Detergenszusammensetzung weist hohes Schäumvermögen auf, wodurch nach dem Waschen ein angenehmes Anfühlen verursacht wird. Eine solche Detergenszusammensetzung zur Haar- oder Hautwäsche zeigt eine anhaltende Schaumbildung und kann leicht ausgewaschen werden.

**Hintergrund der Erfindung**

**[0002]** Im allgemeinen enthalten Detergenszusammensetzungen gewöhnliche anionische Tenside als Hauptkomponenten zusammen mit höheren Fettsäuren (im Falle von Hautreinigungsmitteln) oder höheren Alkohol-Sulfatsalzen oder Polyoxyethylen-höheren Alkoholsulfatsalzen (im Falle von Haarshampoos). Diese herkömmlichen Tenside haben jedoch verschiedene Nachteile. Beispielsweise verursacht ein Tensid, das höhere Fettsäuren enthält, häufig die Bildung von einer Schwimmschicht (Kalziumsalze von höheren Fettsäuren) beim Auswaschen. Ferner ist solch ein Tensid unzureichend bezüglich des Schäumvermögens und der Schaumstabilität. Andererseits sind höhere Alkohol-Sulfatsalze schlecht bezüglich des Schaumzerfalls oder können nicht erreichen, daß sich das shampoonierte Haar weich anfühlt.

**Stand der Technik**

**[0003]** Anorganische oder organische Salze von N-langkettigen Acylaminosäuren, welche nicht nur bezüglich ihrer Oberflächenaktivität ausgezeichnet sind, sondern auch bezüglich ihrer bakteriziden Wirkung, wurden in den vergangenen Jahren weithin eingesetzt. Es ist bekannt, daß Detergentien, die diese Verbindungen enthalten, eine hohe Waschwirkung haben und milde auf die Haut wirken. Zum Beispiel offenbaren JP-A-50-150701 und JP-A-63-2962 flüssige Detergentien mit niedriger Reizwirkung, die die N-langkettigen Acylaminosäurensäure als Gründungsdienzen enthalten, während JP-A-53-132007 ein verbessertes festes Detergens offenbart, das eine N-langkettige Acyl-Neutralaminosäure enthält (die Bezeichnung "JP-A" wie hier verwendet bedeutet eine "ungeprüft veröffentlichte japanische Patentanmeldung").

**[0004]** Obwohl die in diesen Patenten offenbarten N-langkettiges Acyl-Aminosäuresalze vom tertiären Amidtyp, die in den Detergentien eingesetzt werden, sehr gut löslich in Wasser sind, sind sie schlecht bezüglich ihrer Schäumkraft und ihres Schaumzerfalls. Zudem rufen sie bei der Verwendung ein schleimiges Gefühl hervor.

**[0005]** Andererseits wird ein N-langkettiges Acyl-Aminosäuresalz vom sekundären Amidtyp als ein Tensid mit niedriger Reizwirkung in einem Beispiel in JP-A-63-2962 beschrieben. Dadurch können jedoch gemäß diesem Beispiel keine ausreichenden Wirkungen erzielt werden. Ferner zeigt eine Detergenszusammensetzung, die allein das N-langkettiges Acyl-Aminosäuresalz vom sekundären Amidtyp als Grundlage enthält, kaum eine zufriedenstellende Schäumkraft oder Schaumstabilität und verursacht bei der Verwendung auch kein gutes Anfühlen.

**[0006]** Die Druckschrift US-A-2,956,068 offenbart die Herstellung von Acyl-Ammino-Carbonsäuren mit der Formel



worin R ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, n eine ganze Zahl von 3 bis 7 ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von nicht mehr als 5, ist. Diese Acyl-Amino-Carbonsäuren seien zur Verwendung bei der Herstellung von Detergentien und Textilhilfsmitteln geeignet.

**Aufgabenstellung****Zusammenfassung der Erfindung**

**[0007]** Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine neue Detergenszusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die ein Nlangkettiges Acyl-Aminosäurederivat enthält und welche eine zufriedenstellende Schäumkraft hat und nach dem Waschen ein angenehmes Anfühlen verursacht.

**[0008]** Als Ergebnis ausgedehnter Untersuchungen, um die oben erwähnten Probleme zu lösen, waren die Erfinder der vorliegenden Erfindung dahingehend erfolgreich, daß sie herausfanden, daß eine Detergenszusammensetzung, die ein N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin enthält, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1), oder dessen Salz ausgezeichnet bezüglich seines Schaumvermögens und seines Schaumzerfalls ist und nach dem Waschen ein angenehmes Gefühl verursacht. Diese Befunde haben nun zur Vervollständigung der vorliegenden Erfindung geführt.

**[0009]** Somit stellt die vorliegende Erfindung ein N-(N'-lang-kettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin zur Verfügung, das durch die Formel (1):



dargestellt ist, worin R eine geradkettige oder verzweigtkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen darstellt; und M ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein Ammonium, ein Alkylammonium, ein Alkanolammonium oder eine basische Aminosäure darstellt; oder dessen Salz und eine Detergenszusammensetzung, die diese enthält.

**[0010]** Zudem fanden die Erfinder der vorliegenden Erfindung, daß eine Detergenszusammensetzung, welche eine Kombination eines N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanins, dargestellt durch die obige allgemeine Formel (1), oder dessen Salz, mit einer N-langkettiges Acyl-Aminosäure, dargestellt durch die Formel (2):



umfaßt, worin R und M wie in obiger allgemeiner Formel (1) definiert sind; in einem spezifischen Verhältnis (d.h. umfassend (a) ein N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin, dargestellt durch die allgemeine Formel (1) oder dessen Salz und (b) eine N-langkettiges Acyl-Aminosäure, dargestellt durch die allgemeine Formel (2) in einem Gewichtsverhältnis (a)/(b) von 1/100 bis 5/100) ein gutes Schäumverhalten und eine gute Schaumstabilität beim Waschen zeigt, dazu einen guten Schaumzerfall beim Auswaschen und nach dem Waschen ein gutes Anführen hervorruft.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0011]** Beispiele für die Alkylgruppe, dargestellt durch R im N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin der allgemeinen Formel (1) (im folgenden als "die Verbindung (1)" bezeichnet) und in der N-langkettiges Acyl-Aminosäure der allgemeinen Formel (2) (im folgenden als "die Verbindung (2)" bezeichnet) schließen geradkettige oder verzweigtkettige Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosyl-, Heneicosyl-, Docosyl- und Tricosylgruppen ein, und Beispiele für die Alkenylgruppe schließen geradkettige oder verzweigtkettige Heptenyl-, Octenyl-, Nonenyl-, Decenyl-, Undecenyl-, Dodecenyl-, Tridecenyl-, Tetradecenyl-, Pentadecenyl-, Hexadecenyl-, Heptadecenyl-, Octadecenyl-, Nonadecenyl-, Eicosenyl-, Heneicosenyl-, Docosenyl- und Tricosenylgruppen ein.

**[0012]** Beispiele für die Alkylammoniumgruppe, dargestellt durch M in der Verbindung (1) und der Verbindung (2) schließen Trimethylammonium und Triethylammonium ein, Beispiele für Alkanolammonium schließen Monoethanolammonium, Diethanolammonium und Triethanolammonium ein, Beispiele für die basische Aminosäure schließen Lysin und Arginin ein, und Beispiele für das Alkalimetall schließen Natrium und Kalium ein.

**[0013]** Die Verbindung (1) kann beispielsweise hergestellt werden, indem man ein N-langkettiges Acyl-beta-Alanin in ein Säurehalogenid unter Verwendung eines Halogenierungsmittels wie Phosphortrichlorid, Thionylchlorid oder Phosgen umwandelt, und dann das resultierende Säurehalogenid mit beta-Alanin kondensiert, oder indem man ein N-langkettiges Acyl-beta-Alanin in ein Säureanhydrid umwandelt und dann das resultierende Säureanhydrid mit beta-Alanin umsetzt.

**[0014]** Die erstere Methode, via Säurehalogenid, kann beispielsweise auf folgende Weise ausgeführt werden. Zunächst wird ein N-langkettiges Acyl-beta-Alanin in einem Lösungsmittel dispergiert, und ein Halogenierungsmittel wird in 1 bis 5 Äquivalenten bezüglich des N-langkettiges Acyl-beta-Alanins zugegeben, wodurch dann

ein N-langkettiges Acyl-3-Aminopropionsäurehalogenid entsteht.

**[0015]** Beispiele für die Lösungsmittel zur Verwendung bei der Halogenierung schließen Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol und Xylol ein.

**[0016]** Das so erhaltene N-langkettiges Acyl-3-Aminopropionsäurehalogenid ist ein geradkettiges oder verzweigtkettiges Säurehalogenid mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, das gesättigt oder ungesättigt sein kann. Beispiele dafür schließen Säurehalogenide, die aus einer Einzelverbindung bestehen, wie etwa N-Lauroyl-3-aminopropionsäurehalogenid, N-palmitoyl-3-aminopropionsäurehalogenid und N-stearoyl-3-aminopropionsäurehalogenid ebenso ein, wie gemischte Säurehalogenide wie N-Kokosöl-3-Amino-propionsäurehalogenid und N-Talg-3-aminopropionsäurehalogenid. Beispiele für das Halogenid schließen Chlorid und Bromid ein.

**[0017]** Als nächstes werden beta-Alanin und eine alkalische Substanz in 0,8 bis 2 Äquivalenten bezüglich beta-Alanin in einem Lösungsmittel aufgelöst oder dispergiert. Dann wird das oben erwähnte N-langkettiges Acyl-3-aminopropionsäurehalogenid in 0,3 bis 1 Äquivalent bezüglich beta-Alanin zugegeben während die Mischung bei einer Temperatur von 5 bis 50°C gehalten wird und so die Acylierung ausgeführt wird, wodurch man die Zielverbindung (1) erhält.

**[0018]** Beispiele für das Lösungsmittel zur Verwendung bei dieser Acylierung schließen Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, t-Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Toluol, DMF und DMSO ein. Das Lösungsmittel kann entweder alleine oder in einer Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Ausserdem kann bei dieser Reaktion eine alkalische Substanz in einer Menge von 0,3 bis 1 Äquivalent bezüglich beta-Alanin gleichzeitig, falls erforderlich, zugegeben werden.

**[0019]** Beispiele für die alkalische Substanz, die hier verwendet werden kann, schließen Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid ein. Die alkalische Substanz kann entweder allein oder als Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden.

**[0020]** Vorzugsweise wird das so verwendete N-(N'-langkettige Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin in der Form seines Natriumsalzes, Kaliumsalzes, Ammoniumsalzes, Triethanolaminsalzes oder seines Salzes mit einer basischen Aminosäure wie etwa Lysin verwendet.

**[0021]** Die N-langkettiges Acyl-Aminosäure (b), dargestellt durch die obige allgemeine Formel (2) kann durch Schotten-Baumann Reaktion hergestellt werden, worin eine wässrige alkalische Lösung einer Aminosäure mit einem Fettsäurehalogenid umgesetzt wird, oder einer modifizierten Methode dazu, worin eine wässrige Lösung einer Aminosäure, welche ein hydrophiles Lösungsmittel enthält, mit einem Fettsäurehalogenid in Gegenwart von Alkali umgesetzt wird (vgl. JP-B-46-8685 (entsprechend US-Patent 3.758.525) oder JP-8-51-38681, wobei der Term "JP-B" wie hier verwendet bedeutet: "geprüfte japanische Patentveröffentlichung").

**[0022]** Der Gesamtgehalt des N-(N'-lang-kettigen Acyl-beta-alanyl)beta-alanins (a) und der N-langkettigen Acyl-Aminosäure (b) in der Detergenszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann 5 Gew.% oder mehr betragen und vorzugsweise im Bereich von 10 bis 80 Gew.% liegen. Wenn der Gesamtgehalt dieser Verbindungen weniger als 5 Gew.% beträgt, kann ein zufriedenstellendes Anföhnen bei der Verwendung nicht erreicht werden.

**[0023]** Das Gewichtsverhältnis der Verbindung (a) zur Verbindung (b) kann vorzugsweise 1/100 bis 5/100 betragen. Wenn das Gewichtsverhältnis weniger als 1/100 oder mehr als 5/100 beträgt, tendiert die resultierende Detergenszusammensetzung dazu, unzureichend bezüglich der Schaumstabilität und des Anführens zu sein.

**[0024]** Die Detergenszusammensetzung der vorliegenden Erfindung, die N(N'-lang-kettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin enthält, kann beispielsweise als Küchenreiniger, Detergens für harte Oberflächen, Shampoo, Gesichtsreiniger, Körperreiniger oder Schaumbaddetergens verwendet werden, abhängig vom jeweiligen Zweck. Eine Detergenszusammensetzung, die weiterhin eine Verbindung der allgemeinen Formel (2) enthält, ist insbesondere für ein Shampoo, einen Gesichtsreiniger oder einen Körperreiniger geeignet. Die Detergenszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann ferner verschiedenen Hilfskomponenten enthalten, wie sie gewöhnlich auf diesem Gebiet verwendet werden (zum Beispiel Duftstoffe, Farbstoffe, Benetzungsmittel, Builder, hydrotrope Stoffe oder Konservierungsmittel).

**[0025]** Um das Schaumverhalten oder die Waschwirkung zu kontrollieren, kann die Detergenszusammensetzung

zung der vorliegenden Erfindung ferner verschiedene anionische Tenside, kationische Tenside, ampholytische Tenside oder nichtionische Tenside enthalten. Beispiele dieser Tenside schließen Fettsäureseifen, höhere Alkohol-Sulfatsalze, Polyoxyethylen-, höherer Alkohol-Sulfatsalze, höhere Alkoholphosphate und deren Salze, Polyoxyethylen- höhere Phosphate und deren Salze, Polyoxyethylen- höhere Fettsäurephosphate und deren Salze, sulfonierte höhere Fettsäuresalze, sulfonierte höhere Fettsäurealkoholestersalze, Isethionsäuresalze- höhere Fettsäureestersalze, alpha-Sulfo höhe Fettsäureestersalze, höhere Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, höhere Alkylamine, höhere Alkyltrimethylammoniumsalze, höhere Fettsäurediethanolamide und Ethylenoxid- oder Propylenoxidaddukte davon, höhere Fettsäuremonoethanolamide und Ethylenoxid- oder Propylenoxidaddukte davon, Polyoxyethylen- höhere Fettsäuremonoethanolamidphosphate, N-langkettiges Acyl-Aminosäuresalze wie N-langkettiges Acyl- saure Aminosalze, N-langkettiges Acylsarcosinsalze und N-langkettiges Acyl-beta-Alaninsalze, höhere Alkylaminopropionate wie etwa Laurylaminopropionate, höhere Alkyliminodiacetate wie etwa Lauryliminodiacetat, und Aminamidverbindungen wie höheres Alkyldimethylbetaein, höheres Alkyldihydroxyethylbetaein, N-alkyloyl-N'-(2-hydroxyethyl)-N'-carboxymethylethylendiamin -salze und N-alkyloyl-N-(2-hydroxyethyl)-N', N'-biscarboxymethylethylendiamin, ein, obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf diese beschränkt ist.

**[0026]** Der Gehalt des N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanins oder dessen Salzes in der Detergenszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann wahlweise in Abhängigkeit vom Einsatzzweck gewählt werden. Im allgemeinen enthält die Detergenszusammensetzung gewöhnlich von 0,01 bis 90 Gew.% (vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%) der obigen Verbindung oder deren Salz.

**[0027]** Die Detergenszusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist bezüglich Schäumvermögen, Schaumstabilität und Schaumzerfall konventionellen Detergentien überlegen, welche höhere Fettsäurealkalisalze, höhere Alkoholsulfatsalze oder Polyoxyethylen-höhere Alkoholsulfatsalze als Hauptkomponenten umfassen. Zudem führt sie zu einem ausgezeichneten Anföhnen der Haare bei ihrer Verwendung, ohne irgendeine Rauhigkeit aufzuzeigen oder ein schleimartiges Gefühl zu verursachen, im Unterschied zu herkömmlichen Produkten.

**[0028]** Die vorliegende Erfindung wird weiterhin in größerem Detail durch die folgenden Beispiele erläutert, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1

Herstellung von N-(N'-Lauroyl-beta-alanyl)-beta-alanin:

###### (1) Halogenierung

**[0029]** 46,8 g N-Lauroyl-beta-alanin wurden in 150 ml Methylenechlorid dispergiert. Dann wurden dazu 24,8 g Thionylchlorid innerhalb von 10 Minuten unter Rühren und unter Halten der Temperatur der Mischung bei 20°C zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung bei derselben Temperatur 30 Minuten lang gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Als die so erhaltene Reaktionslösung durch Infrarotspektroskopie analysiert wurde, verschwand der Carbonsäure (-COOH) Peak bei 1695 cm<sup>-1</sup>, während ein neuer Säurechloridpeak (-COCl) bei 1782 cm<sup>-1</sup> entstanden war. Diese Tatsachen wiesen darauf hin, daß ein Säurechlorid gebildet wurde. Dann wurde das als Lösungsmittel eingesetzte Methylenchlorid und Nebenprodukte (Schwefel-dioxid und Chlorwasserstoff) aus der Reaktionsmischung unter reduziertem Druck abdestilliert. So wurden 50,5 g N-Lauroyl-3-aminopropionsäurechlorid erhalten.

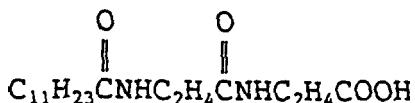
###### (2) Acylierung

**[0030]** 17,1 g beta-Alanin und 10,6 g Kaliumhydroxid wurden in 90 ml Wasser gelöst. Zur erhaltenen Lösung wurden 50,5 g N-Lauroyl-3-aminopropionsäurechlorid, wie unter obigem Punkt (1) erhalten, gelöst in 130 ml Tetrahydrofuran, und 32,7 g einer 30%igen wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid innerhalb einer Stunde zugepfropft. Während dieser Zugabe wurde die Reaktionsmischung gerührt, wobei Temperatur und pH-Wert der Reaktionsmischung bei 20 bis 25° bzw. von 11 bis 13 gehalten wurden.

**[0031]** Nach Vervollständigung der Zugabe wurde die Mischung bei derselben Temperatur eine weitere Stunde gerührt, um die Acylierung zu vervollständigen. Danach wurde 6 N Salzsäure zur Reaktionsmischung unter Rühren zugegeben, bis der pH-Wert der Mischung 1 betrug. Danach wurde die erhaltene Mischung eine wei-

tere Stunde lang gerührt. Die so ausgefällten Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und dann bei 50°C/100 mm Hg getrocknet. Somit wurden 55 g der Zielverbindung erhalten.

**[0032]** Das IR Spektrum und NMR Spektrum der so erhaltenen Kristalle bewies, daß das Produkt die folgende Struktur hatte:



NMR Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, interner Standard TMS):

2,0 ppm (t, 2H), 2,25 ppm (t; 2H), -CH<sub>2</sub>CONH-

2,4 ppm (t, 2H), -CH<sub>2</sub>COOH

3,2 – 3,4 ppm (m, 4H) -CONHCH<sub>2</sub>-

7,75 ppm (t, 1H), 7,9 ppm (t, 1H) – CONH-;

IR Spektrum (KBr Preßling):

1720 cm<sup>-1</sup>, 1655 cm<sup>-1</sup>, 1565 cm<sup>-1</sup>

## Beispiel 2

Herstellung von N-(N'-Kokosöl-beta-alanyl)-beta-alanin:

### (1) Halogenierung

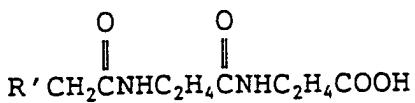
**[0033]** 46,6 g N-Kokosöl-beta-alanin wurden in 155 ml Methylenechlorid dispergiert. Dann wurden 24,8 g Thionylchlorid innerhalb von 10 Minuten unter Rühren dazugegeben, während die Temperatur der Mischung bei 20°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung bei derselben Temperatur 30 Minuten lang gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Als die so erhaltene Reaktionslösung durch Infrarotspektroskopie analysiert wurde, verschwand der Carbonsäurepeak (-COOH) bei 1695 cm<sup>-1</sup>, während ein neuer Carbonsäurechloridpeak (-COCl) bei 1785 cm<sup>-1</sup> auftrat. Diese Befunde wiesen darauf hin, daß ein Säurechlorid erhalten wurde. Dann wurden das Methylenchlorid, das als Lösungsmittel verwendet worden war, und Nebenprodukte (Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff) aus der Reaktionsmischung unter reduziertem Druck abdestilliert. Somit wurden 50,0 g N-Kokosöl-3-aminopropionsäurechlorid erhalten.

### (2) Acylierung

**[0034]** 17,1 g beta-Alanin und 10,6 g Kaliumhydroxid wurden in 90 ml Wasser gelöst. Zur erhaltenen Lösung wurden 49,0 g des oben erhaltenen N-Kokosöl-3-aminopropionsäurechlorids, gelöst in 130 ml Tetrahydrofuran, und 32,7 g einer 30%igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung innerhalb 1 Stunde zugetropft. Während dieser Zugabe wurde die Reaktionsmischung gerührt, und Temperatur und pH-Wert der Reaktionsmischung wurden auf 20 bis 25°C bzw. 11 bis 13 gehalten.

**[0035]** Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung bei derselben Temperatur eine weitere Stunde lang gerührt, um die Acylierung zu vervollständigen. Als nächstes wurde 6 N Salzsäure zur Reaktionsmischung unter Rühren zugegeben, bis der pH Wert der Mischung 1 betrug. Dann wurde die erhaltene Mischung eine weitere Stunde lang gerührt. Die so ausgefällten Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und dann bei 50°C/100 mmHg getrocknet. Somit wurden 53,5 g der Zielverbindung erhalten.

**[0036]** Das IR Spektrum und NMR Spektrum der so erhaltenen Kristalle bewies, daß das Produkt die folgende Struktur



worin R'CH<sub>2</sub>C=O- eine Acylgruppe bedeutet, die aus Kokosölfettsäuren stammt.

**[0037]** NMR Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, interner Standard TMS):

2,1 ppm (t, 2H), 2,3 ppm (t, 2H), -CH<sub>2</sub>CONH-

2,4 ppm (t, 2H), -CH<sub>2</sub>COOH

3,1 – 3,4 ppm (m, 4H) -CONHCH<sub>2</sub>-

7,7 ppm (t, 1H), 7,9 ppm (t, 1H) – CONH-,  
 IR Spektrum (KBr Preßling):  
 1725 cm<sup>-1</sup>, 1645 cm<sup>-1</sup> und 1550 cm<sup>-1</sup>

### Beispiel 3

Herstellung von N-(N'-Oleoyl-beta-alanyl)-beta-alanin:

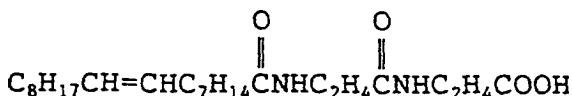
#### (1) Halogenierung

**[0038]** 61,3 g N-Oleoyl-beta-alanin wurden in 200 ml Methylenchlorid dispergiert. Danach wurden 24,8 g Thionylchlorid innerhalb von 10 Minuten unter Rühren zugegeben, während die Temperatur der Mischung bei 20°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung bei derselben Temperatur 30 Minuten lang gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Als die so erhaltene Reaktionslösung durch Infrarotspektroskopie analysiert wurde, verschwand der Carbonsäurepeak (-COOH) bei 1695 cm<sup>-1</sup>, während ein neuer Säurechloridpeak (-COCl) bei 1782 cm<sup>-1</sup> auftrat. Diese Befunde wiesen darauf hin, daß ein Säurechlorid erhalten wurde. Dann wurden das als Lösungsmittel eingesetzte Methylenchlorid und Nebenprodukte (Schwefelkohlenstoff und Chlorwasserstoff) aus der Reaktionsmischung unter reduziertem Druck abdestilliert. Somit wurden 64,1 g N-Oleoyl-3-aminopropionsäurechlorid erhalten.

**[0039]** (2) Acylierung 17,1 g beta-Alanin und 10,6 g Kaliumhydroxid wurden in 120 ml Wasser gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurden 64,1 g N-Oleoyl-3-aminopropionsäurechlorid, wie unter obigem Punkt (1) erhalten, gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran, und 32,7 g einer 30%igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung während 1 Stunde zugetropft. Während dieser Zugabe wurde die Reaktionsmischung gerührt und Temperatur und pH Wert der Reaktionsmischung wurden bei 20 bis 25°C bzw. 11 bis 13 gehalten.

**[0040]** Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung bei derselben Temperatur eine weitere Stunde lang gerührt, um die Acylierung zu vervollständigen. Danach wurde 6 N Salzsäure zur Reaktionsmischung unter Rühren zugegeben, bis der pH Wert der Mischung 1 betrug. Dann wurde die erhaltene Mischung eine weitere Stunde gerührt. Die so ausgefällten Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und dann bei 50°C/100 mmHg getrocknet. Somit wurden 68 g der Zielverbindung erhalten.

**[0041]** Das IR Spektrum und NMR Spektrum der so erhaltenen Kristalle bewies, daß das Produkt die folgende Struktur hatte:



NMR Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>; interner Standard TMS):

2,1 ppm (t, 2H), 2,3 ppm (t, 2H), -CH<sub>2</sub>CONH-  
 2,4 ppm (t, 2H), -CH<sub>2</sub>COOH

3,2 – 3,4 ppm (m, 4H) – CONHCH<sub>2</sub>-

5,3 – 5,4 ppm (m, 2H) – CH=CH-

7,8 ppm (t, 1H), 7,9 ppm (t, 1H) – CONH-IR Spektrum (KBr Preßling):

1720 cm<sup>-1</sup>, 1650 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup>.

### Beispiel 4

**[0042]** Unter Verwendung der Verbindungen der vorliegenden Erfindung, die in den obigen Beispielen 1 bis 3 erhalten wurden, und N-lauroyl-N-methyl-beta-alanin, welches zu Vergleichszwecken eingesetzt wurde, wurden die unten spezifizierten Detergenszusammensetzungen 1 bis 4 hergestellt. Dann wurde das Schäumvermögen, der Schaumzerfall beim Auswaschen, Geschmeidigkeit, Geschmeidigkeit nach dem Auswaschen und Geschmeidigkeit nach dem Trocknen für jeden Fall überprüft. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle 1 gezeigt.

### Testverfahren

Messung des Schaumvolumens:

**[0043]** Jede Detergenszusammensetzung wurde 20fach mit Wasser verdünnt, und 100 ml der so erhaltenen

Lösung (Temperatur der Lösung: 40°C) wurden in einen kalibrierten Zylinder eingegossen. Dann wurde die oben erwähnte Lösung mit Mischblättern versehen. 30 Sekunden nach Beginn des Mischens wurde das Volumen (ml) des so gebildeten Schaums gemessen und als Schaumvolumen bezeichnet. Die Mischblätter wurden bei einer Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen/Min. gerührt und der Drehsinn wurde in Intervallen von 5 Sekunden umgekehrt.

**[0044]** Bewertung des Anfühlens bei der Verwendung: Eine sensorische Bewertung wurde unter Einsatz von 10 männlichen und weiblichen Versuchspersonen (5 männliche und 5 weibliche), welche das Haar und die Haut mit der jeweiligen Detergenszusammensetzung wuschen, durchgeführt.

**[0045]** Die Auswertung wurde aufgrund der folgenden Kriterien vorgenommen. Der Durchschnitt der Ergebnisse für jeden Auswertepunkt wurde berechnet und ein Ergebnis von 4,5 oder darüber wurde als sehr gut (◎) betrachtet, ein Ergebnis von 3,5 bis 4,4 wurde als gut betrachtet (O), eines von 2,5 bis 3,4 wurde als mittelmäßig bezeichnet (Δ), und eines von 2,4 oder darunter wurde als schlecht bezeichnet (X).

(1) Schaumzerfall beim Auswaschen:

|    |               |
|----|---------------|
| 5: | sehr gut      |
| 4: | gut           |
| 3: | mittelmäßig   |
| 2: | schlecht      |
| 1: | sehr schlecht |

(2) Geschmeidigkeit beim Auswaschen; (3) Geschmeidigkeit nach dem Auswaschen; und (4) Geschmeidigkeit nach dem Trocknen:

|    |                |
|----|----------------|
| 5: | sehr gut       |
| 4: | gut            |
| 3: | mittelmäßig    |
| 2: | schlecht       |
| 1: | sehr schlecht. |

Zusammensetzung 1 (Produkt der Erfindung):

|   | (Gew.%)       |
|---|---------------|
| (1) N-(N'-Lauroyl-beta-alanyl)beta-alanin | 30            |
| (2) Laurinsäure TEA Salz                  | 5             |
| (3) Lauryldimethylaminoxid                | 2             |
| (4) Duftstoff                             | 0,5           |
| (5) Dibutylhydroxytoluol                  | 0,2..         |
| (6) Ethanol                               | 3             |
| (7) Wasser                                | auf 100 Gew.% |

Zusammensetzung 2 (Produkt der Erfindung):

|   | (Gew.%)       |
|---|---------------|
| (1) N-(N'-Kokosöl-beta-alanyl)beta-alanin | 30            |
| (2) Laurinsäure TEA Salz                  | 5             |
| (3) Lauryldimethylaminoxid                | 2             |
| (4) Duftstoff                             | 0,5           |
| (5) Dibutylhydroxytoluol                  | 0,2           |
| (6) Ethanol                               | 3             |
| (7) Wasser                                | auf 100 Gew.% |

## Zusammensetzung 3 (Produkt der Erfindung):

|   | (Gew.%)       |
|---|---------------|
| (1) N-(N'-Oleyl-beta-alanyl)beta-alanin | 30            |
| (2) Laurinsäure TEA Salz                | 5             |
| (3) Lauryldimethylaminoxid              | 2             |
| (4) Duftstoff                           | 0,5           |
| (5) Dibutylhydroxytoluol                | 0,2           |
| (6) Ethanol                             | 3             |
| (7) Wasser                              | auf 100 Gew.% |

## Zusammensetzung 4 (Vergleichsprodukt):

[0046] (N-Lauryl-N-Methyl-beta-alanin, welches bisher als wenig-hautreizendes Tensid eingesetzt wurde und eine Struktur hatte, die der Verbindung der vorliegenden Verbindung ähnlich ist, wurde als Vergleichsprodukt verwendet).

|                                    | (Gew.%)       |
|------------------------------------|---------------|
| (1) N-Lauroyl-N-methyl-beta-alanin | 30            |
| (2) Laurinsäure TEA Salz           | 5             |
| (3) Lauryldimethylaminoxid         | 2             |
| (4) Duftstoff                      | 0,5           |
| (5) Dibutylhydroxytoluol           | 0,2           |
| (6) Ethanol                        | 3             |
| (7) Wasser                         | auf 100 Gew.% |

Tabelle 1

## Zusammensetzung Nr.

|                    | Erfindung |     | Vergleich |     |
|--------------------|-----------|-----|-----------|-----|
|                    | 1         | 2   | 3         | 4   |
| Schaumvolumen (ml) | 220       | 210 | 200       | 160 |

## Anföhlen bei Verwendung:

|                                       |   |   |   |   |
|---------------------------------------|---|---|---|---|
| Schaumzerfall beim<br>Ausspülen       | ◎ | ◎ | ◎ | ✗ |
| Geschmeidigkeit beim<br>Ausspülen     | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| Geschmeidigkeit nach<br>dem Ausspülen | ○ | ○ | ○ | ✗ |
| Geschmeidigkeit nach<br>dem Trocknen  | ○ | ○ | ○ | △ |

[0047] Aus den in Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen kann ersehen werden, daß eine Detergenszusammensetzung, die das N-(N'-langketiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin der vorliegenden Erfindung als Hauptkomponente enthält, exzellent bezüglich Schäumvermögen ist und bei der Verwendung ein gutes Anföhlen ergibt.

## Beispiel 4

[0048] Das Schaumvolumen, der Schaumzerfall und das Anföhlen bei der Verwendung von jeder der folgenden Detergenszusammensetzungen 5 bis 8 gemäß der vorliegenden Erfindung und der folgenden Deter-

genszusammensetzungen 9 bis 11, die zum Vergleich eingesetzt wurden, wurde nach den unten spezifizierten Methoden ausgewertet. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle 2 gezeigt.

Messung des Schaumvolumens:

**[0049]** Das in obigem Beispiel 4 beschriebene Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das Schaumvolumen, das 2 Minuten nach Beendigung des Mischens verblieb, ausserdem als Indikator für die Schaumstabilität gemessen wurde.

Auswertung des Anfühlens bei der Verwendung:

**[0050]** Das Verfahren in obigem Beispiel 4 wurde wiederholt.

Zusammensetzung 5 (Produkt der Erfindung)

|  | (Gew.%)       |
|--|---------------|
| (1) N-Lauroyl-beta-alanintriethanolaminsalz (im folgenden wird Triethanolamin ausschließlich als "TEA" bezeichnet) | 30            |
| (2) N-(N'-Lauroyl-beta-alanyl)beta-alanin TEA Salz   | 0,6           |
| (3) Laurinsäure TEA Salz   | 5             |
| (4) Lauryldimethylaminoxid   | 2             |
| (5) Duftstoff  | 0,5           |
| (6) Dibutylhydroxytoluol   | 0,2           |
| (7) Ethanol  | 3             |
| (8) Wasser   | auf 100 Gew.% |

Zusammensetzung 6 (Produkt der Erfindung):

|  | (Gew.%)       |
|--|---------------|
| (1) N-(N'-Kokosöl-beta-alanin)-TEA Salz            | 30            |
| (2) N-(N'-Kokosöl-beta-alanyl)-betaalanin TEA Salz | 0,6           |
| (3) Laurinsäure TEA Salz                           | 5             |
| (4) Lauryldimethylaminoxid                         | 2             |
| (5) Duftstoff                                      | 0,5           |
| (6) Dibutylhydroxytoluol                           | 0,2           |
| (7) Ethanol  | 3             |
| (8) Wasser   | auf 100 Gew.% |

Zusammensetzung 7 (Produkt der Erfindung):

|   | (Gew.%)       |
|---|---------------|
| (1) N-Lauroyl-beta-alanin TEA Salz                    | 30            |
| (2) N-(N'-lauroyl-beta-alanyl)beta-alanin TEA Salz    | 1,5           |
| (3) Alkylpolyglucosid (C12, Kondensationsgrad: G 1,4) | 5             |
| (4) Lauryldimethylaminoxid                            | 2             |
| (5) Duftstoff   | 0,5           |
| (6) Dibutylhydroxytoluol                              | 0,2           |
| (7) Ethanol   | 3             |
| (8) Wasser  | auf 100 Gew.% |

## Zusammensetzung 8 (Produkt der Erfindung)

|   | (Gew.%)       |
|---|---------------|
| (1) N-Oleoyl-beta-alanin TEA Salz                 | 30            |
| (2) N-(N'-oleoyl-beta-alanyl)beta-alanin TEA Salz | 0,6           |
| (3) Laurinsäure TEA Salz                          | 5             |
| (4) Lauryldimethylaminioxid                       | 2             |
| (5) Duftstoff                                     | 0,5           |
| (6) Dibutylhydroxytoluol                          | 0,2           |
| (7) Ethanol                                       | 3             |
| (8) Wasser  | auf 100 Gew.% |

## Zusammensetzung 9 (Vergleichsprodukt)

|                                    | (Gew.%)       |
|------------------------------------|---------------|
| (1) N-Lauroyl-beta-alanin TEA Salz | 30            |
| (2) Laurinsäure TEA Salz           | 5             |
| (3) Lauryldimethylaminioxid        | 2             |
| (4) Duftstoff                      | 0,5           |
| (5) Dibutylhydroxytoluol           | 0,2           |
| (6) Ethanol                        | 3             |
| (7) Wasser                         | auf 100 Gew.% |

## Zusammensetzung 10 (Vergleichsprodukt)

|                              | (Gew.%)       |
|------------------------------|---------------|
| (1) N-Lauroylglycin TEA Salz | 30            |
| (2) Laurinsäure TEA Salz     | 5             |
| (3) Lauryldimethylaminioxid  | 2             |
| (4) Duftstoff                | 0,5           |
| (5) Dibutylhydroxytoluol     | 0,2           |
| (6) Ethanol                  | 3             |
| (7) Wasser                   | auf 100 Gew.% |

## Zusammensetzung 11 (Vergleichsprodukt)

|  | (Gew:%)       |
|--|---------------|
| (1) N-Lauroyl-N-methyl-betaalanin TEA Salz | 30            |
| (2) Laurinsäure TEA Salz                   | 5             |
| (3) Lauryldimethylaminioxid                | 2             |
| (4) Duftstoff                              | 0,5           |
| (5) Dibutylhydroxytoluol                   | 0,2           |
| (6) Ethanol                                | 3             |
| (7) Wasser                                 | auf 100 Gew:% |

Tabelle 2

|                                   | Zusammensetzung Nr. |     |     |     |           |     |     |
|-----------------------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|
|                                   | Erfindung           |     |     |     | Vergleich |     |     |
|                                   | 5                   | 6   | 7   | 8   | 9         | 10  | 11  |
| Schaumvolumen (ml)                |                     |     |     |     |           |     |     |
| Sofort                            | 240                 | 220 | 235 | 200 | 220       | 200 | 160 |
| Nach 2 Minuten (Schaumstabilität) | 225                 | 210 | 225 | 205 | 160       | 150 | 125 |

## Anfühlen bei der Verwendung:

|                                       |   |   |   |   |   |   |   |
|---------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| Schaumzerfall beim<br>Ausspülen       | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ✗ |
| Geschmeidigkeit beim<br>Ausspülen     | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| Geschmeidigkeit nach<br>dem Ausspülen | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ✗ |
| Geschmeidigkeit nach<br>dem Trocknen  | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |

**[0051]** Aus den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen kann ersehen werden, daß die erfindungsgemäße Detergenszusammensetzung exzellent bezüglich Schäumvermögen, Schaumstabilität und Schaumzerfall ist und bei der Verwendung ein gutes Anfühlen der Haare ergibt, ohne irgendeine Rauhigkeit zu zeigen oder ein schleimartiges Anfühlen hervorzurufen, im Unterschied zu herkömmlichen Produkten.

**[0052]** Wenn die Detergenszusammensetzung der vorliegenden Erfindung zur Haar- oder Hautwäsche verwendet wird, zeigt sie ein exzellentes Schäumvermögen und Schaumstabilität.

**[0053]** Ferner ist sie exzellent bezüglich des Anfühlens bei der Verwendung (zum Beispiel Schaumzerfall beim Ausspülen, Geschmeidigkeit bei Ausspülen, Geschmeidigkeit nach dem Ausspülen, Geschmeidigkeit nach dem Trocknen) und verursacht niemals ein ungeschmeidiges oder schleimartiges Gefühl, was im Fall von herkömmlichen Produkten oft beobachtet wird.

**[0054]** Während die Erfindung im Detail und unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen beschrieben wurde, wird dem Fachmann doch offensichtlich sein, daß verschiedene Veränderungen und Modifizierungen vorgenommen werden können, ohne daß von ihrem Geist oder Bereich abgewichen wird.

## Patentansprüche

1. N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin der allgemeinen Formel (1):



worin R eine geradkettige oder verzweigtkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen; und M ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein Ammonium, ein Alkylammonium, ein Alkanolammonium oder eine basische Aminosäure darstellt; oder dessen Salz.

2. Detergenszusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-betaalanin nach Anspruch 1 enthält.
3. Detergenszusammensetzung gemäß Anspruch 2, worin das N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin in einer Menge von 0,01 bis 90 Gew.-% enthalten ist.
4. Detergenszusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin das N-(N'-langkettiges Acyl-beta-alanyl)-beta-alanin in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-% enthalten ist.
5. Detergenszusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie
  - (a) ein N-(N'-langkettiges Acyl-Beta-alanyl)-betaalanin der allgemeinen Formel (1) und
  - (b) eine N-langkettige Acyl-Aminosäure der allgemeinen Formel (2)



worin R und M wie in Anspruch 1 definiert sind, in einem Gewichtsverhältnis (a)/(b) im Bereich von 1/100 bis 5/100 enthält.

6. Detergenszusammensetzung gemäß Anspruch 5, worin der Gesamtgehalt der Komponente (a) und der Komponente (b) 5 Gew.-% oder mehr beträgt.

7. Detergenszusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei der Gesamtgehalt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-% liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen