

Kokosöl und Maisstärke sind die Rohstoffbasis in der
technischen Synthese von Alkylpolyglycosiden.

Alkylpolyglycoside – Eigenschaften und Anwendungen einer neuen Tensidklasse

Wolfgang von Rybinski* und Karlheinz Hill*

Die Entwicklung von Tensiden auf Basis von Kohlenhydraten und Ölen ist das Ergebnis eines Produktkonzepts, das auf der ausschließlichen Verwendung nachwachsender Rohstoffe beruht. Während Fette und Öle bereits seit langer Zeit als Rohstoffe zur Herstellung von Tensiden, wie Seife, Fettalkoholsulfat und Fettalkoholpolyethylenglycolether, eingesetzt werden, ist deren Verknüpfung mit Kohlenhydraten als hydrophiler Gruppe im Tensidmolekül erst seit relativ kurzer Zeit im industriellen Maßstab möglich. Die „Zuckertenside“ basieren auf den in großen Mengen verfügbaren und preislich attraktiven Kohlenhydraten Saccharose, Glucose und Sorbitol in Form von Saccharoseestern, Soritanestern, N-Methylglucamiden und Alkylglucosiden (siehe Schema 1).^[1] Die selektive Funktionalisierung von Saccharose und Sorbitol zum Aufbau einer perfekten amphiphilen Struktur ist aufgrund der Polyfunktionalität der Moleküle und der recht geringen Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Hydroxygruppen in einfachen technischen Prozessen nicht zu realisieren. Die am Markt angebotenen Produkte enthalten deshalb unterschiedliche Mengen an Mono-, Di- und Triester und sind deshalb nur für bestimmte Anwendungen geeignet, z.B. als Nahrungsmittel- und Kosmetikemulgatoren oder im Falle der Sorbitanester auch in technischen Bereichen wie den Explosivstoffen und in der Emulsionspolymerisation. Der ideale Rohstoff für selektive Derivatisierungen ist Glucose. Die Umsetzung mit Alkohol liefert Alkylglucoside, durch reduktive Aminierung mit Methylamin und anschließende Acylierung werden N-Methylglucamide hergestellt. Beide Produkte haben sich als hochwirksame Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln er-

wiesen. Für diese Einsatzgebiete werden die N-Methylglucamide gegenwärtig exklusiv von einem Wasch- und Reinigungsmittel-Hersteller eingesetzt. Die Alkylglucoside sind darüber hinaus auch im Bereich der Kosmetikprodukte, als Hilfsstoffe in Pflanzenschutzformulierungen und als Tenside für industrielle Reiniger etabliert und können heute angesichts der jährlichen Produktionsmengen als das bedeutendste Zuckertensid bezeichnet werden. Im folgenden wird ein Überblick über die Tensidklasse der Alkylglucoside gegeben, der den weiten Bogen von Synthese und industrieller Produktion über physikalisch-chemische Eigenschaften bis zu ökotoxikologischer Bewertung und ausgewählten Anwendungen schließt.

Stichwörter: Glycoside • Grenzflächen • Oberflächenchemie • Tenside

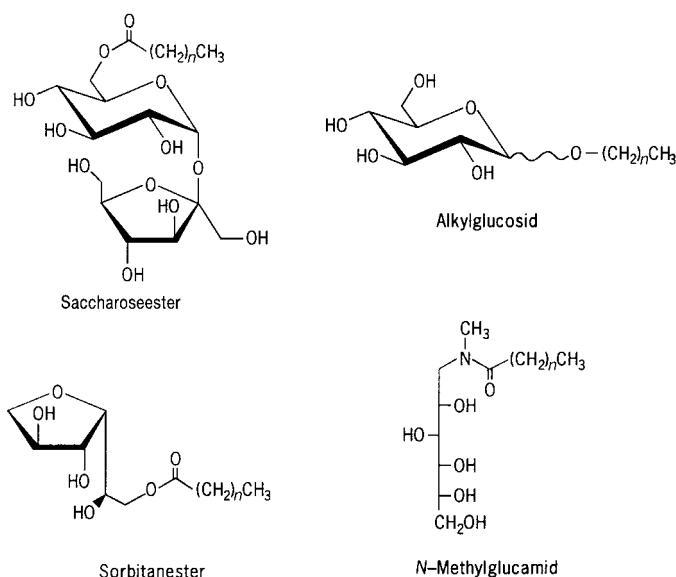
1. Stationen der industriellen Entwicklung

Alkylglucoside – oder Alkylpolyglycoside, wie die industriell hergestellten Produkte bezeichnet werden – waren lange nur von akademischen Interesse. Das erste Alkylglucosid wurde von Emil Fischer bereits vor über 100 Jahren synthetisiert und charakterisiert. 40 Jahre später wurde das erste Patent, das die Verwendung von Alkylglucosiden in Wasch- und Reinigungsmitteln beschreibt, in Deutschland angemeldet.^[2] Danach vergingen weitere 40 Jahre, bis sich

Forschergruppen in verschiedenen Industrieunternehmen erneut den Alkylglucosiden widmeten und technische Prozesse zu deren Herstellung im industriellen Maßstab entwickelten.

Im Verlauf dieser Forschungsarbeiten wurden die von Fischer gefundenen Bedingungen zur Umsetzung von Glucose mit hydrophilen Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Glycerin auf hydrophobe Alkohole mit Alkylketten von C₈ bis C₁₆ – den typischen Fettalkoholen – übertragen. Unter den technischen Reaktionsbedingungen entstehen komplexe Isomerengemische aus Alkylmono-, -di-, -tri- und -oligo-glucosiden. Aus diesem Grund hat sich für die technischen Produkte der Begriff Alkylpolyglycoside eingebürgert. Die Produkte werden durch die Länge der Alkylkette und die durchschnittliche Zahl der im Produktgemisch vorhandenen Glucoseeinheiten – den Polymerisationsgrad (degree of polymerization, DP) – beschrieben.

[*] Dr. W. von Rybinski, Dr. K. Hill
Henkel KGaA
Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf
Fax: (+49) 211-7988953, (+49) 211-7982014
E-mail: wolfgang.rybinski@henkel.de
karlheinz.hill@henkel.de



Schema 1. Industriell hergestellte Zuckertenside.

Das erste industrielle Produkt, ein Octyl/Decylpolyglycosid wurde Ende der 70er Jahre durch Rohm & Haas (Philadelphia, USA) in den Markt eingeführt, BASF (Ludwigshafen) und SEPPIC (Paris, Frankreich) folgten mit dem gleichen Produkt. Wegen der ungenügenden grenzflächenaktiven Eigenschaften und der relativ schlechten Farbqualität der Produkte, blieb die Anwendung dieser Octyl/Decylpolyglycoside (C_8/C_{10} -Alkylpolyglycoside) auf wenige Einsatzgebiete, z.B. die industrielle Flaschenreinigung, beschränkt. In den letzten Jahren wurde die Produktqualität dieser „kurzkettigen Alkylpolyglycoside“ weiter verbessert, und es wurden neue Typen entwickelt. Unter den Anbietern sind Akzo Nobel (Stenungsund, Schweden), BASF, Henkel (Düsseldorf, Deutschland), ICI (Middlesborough, Großbritannien), SEPPIC und Union Carbide (Danbury, USA).

Etwa Anfang der 80er Jahre wurde in einigen Unternehmen mit der Entwicklung des langkettigen Produkts Dodecyl/Tetradecylpolyglycosid ($\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -Alkylpolyglycosid) für die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Kosmetikprodukten begonnen. Gemessen an der Zahl der Patentanmeldungen^[3] sind hier die Firmen Procter & Gamble (Cincinnati, USA), Henkel, Horizon (Decator, USA) – ein Tochterunternehmen von A.E. Staley Manufacturing Company (Decator, USA), das später von Henkel übernommen wurde, – Hüls (Marl, Deutschland), Kao (Tokio, Japan) und SEPPIC zu nennen.

Henkel errichtete 1988/1989 in Crosby (USA) eine Versuchsanlage zur Herstellung der langkettigen Alkylpolyglycoside mit einer Jahreskapazität von ca. 5000 t. 1990 bis 1992 kündigten weitere Firmen die großtechnische Herstellung der Produkte an, unter ihnen die Chemischen Werke Hüls, ICI, Kao und SEPPIC. Der endgültige Durchbruch für die Herstellung der Alkylpolyglycoside erfolgte in 1992 mit der Inbetriebnahme einer Anlage mit einer Jahreskapazität von ca. 25000 t bei Henkel in Cincinnati (USA) und 1995 mit der Eröffnung einer weiteren Anlage gleicher Kapazität bei Henkel in Düsseldorf.^[2d]

2. Synthese der Alkylpolyglycoside

2.1. Glycosylierungen

Zur Herstellung von Glycosiden wird ein polyfunktioneller, reduzierender Zucker mit einem Nucleophil – Alkohol, Kohlenhydrat oder Protein – verknüpft. Die Reaktion, die in der Natur weit verbreitet ist, hat ein großes Synthesepo-

Wolfgang von Rybinski, geboren 1951 in München, studierte Chemie an der Universität Bochum und promovierte 1980 in Physikalischer Chemie mit dem Schwerpunkt Kolloid- und Grenzflächenchemie. 1980 trat er in den Bereich Forschung der Henkel KGaA ein und arbeitete bis Anfang 1988 auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie. Nach Tätigkeiten in der Tensidproduktion sowie der Produktentwicklung Metall- und Oberflächenbehandlung in Deutschland und in den USA kehrte er in die Forschung zurück und leitet seit 1989 die Forschung Physikalische Chemie der Henkel KGaA. Seit 1995 ist er stellvertretender Vorsitzender der Deutschen Kolloidgesellschaft. An der Universität Düsseldorf lehrt er Kolloid- und Grenzflächenchemie.



W. von Rybinski



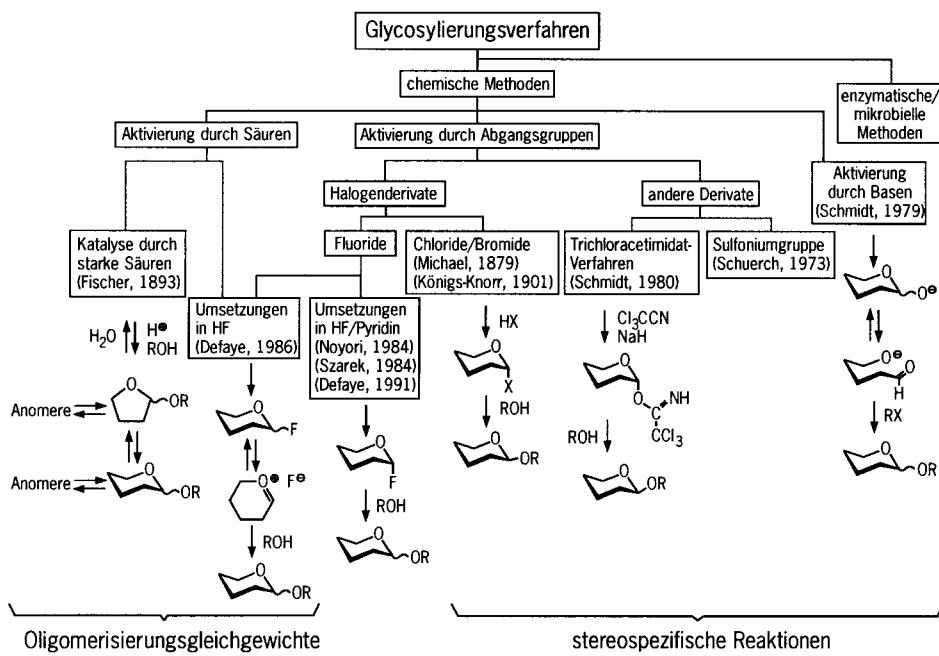
K. Hill

Karlheinz Hill, geboren 1955 in Bayreuth, studierte Chemie an der Universität Würzburg und promovierte 1984 bei W. Adam. Nach einem Post-doc-Aufenthalt am Weizmann-Institut in Rehovot (Israel) bei M. Lahav trat er 1986 in den Bereich Forschung der Henkel KGaA ein und arbeitete bis 1989 auf dem Gebiet der Alkylpolyglycosid-Synthese. Die folgenden zwei Jahre entwickelte er bei der Henkel Research Corporation in Santa Rosa (USA) neue Kohlenhydratderivate. Nach seiner Rückkehr hatte er im Bereich Forschung verschiedene Funktionen auf den Gebieten Organische Chemie und Tensidchemie inne, unter anderem die Leitung der Forschung Organische Chemie ab 1994 und die der Forschung Oleochemie ab 1995. Seit 1998 leitet er die Forschung Chemieprodukte der Henkel KGaA. Innerhalb der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) ist er für die Fachgruppe Oleochemie zuständig.

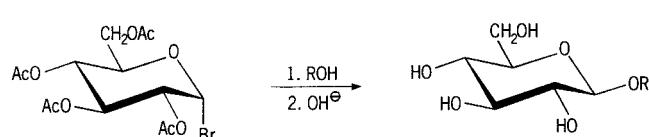
tential. R. R. Schmidt, P. Sinaÿ sowie K. Toshima und K. Tatsuta haben die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten in detaillierten Übersichtsartikeln beschrieben.^[4] Selektive Glycosylierungen erfordern spezielle Aktivierungsmethoden, Schutzgruppen oder selektive Katalyse durch Enzyme. Heute gibt es viele interessante Routen zu Glycosiden – eine Auswahl ist in Schema 2 in allgemeiner Form zusammengestellt; der Einfluß bestimmter Nachbargruppen auf die Stereospezifität der Glycosylierung ist hier außer Acht gelassen.^[4, 5] Enzymatisch katalysierte Reaktionen sind dabei ebenso wie die rein chemischen Prozesse Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten.^[6] Im Hinblick auf eine mittelfristige industrielle Nutzung erscheinen allerdings gegenwärtig die chemischen Methoden interessanter. Diese lassen sich grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen: in säurekatalysierte Glycosylierungen, die zu komplexen Gleichgewichtsreaktionen mit den entsprechenden Produktgemischen führen (Fischer-Glycosylierungen^[2a] oder Reaktionen in Wasserstofffluorid^[7, 8]), und kinetisch kontrollierte, meist stereospezifisch ablaufende Substitutionsreaktionen an entsprechend aktivierte Kohlenhydratsubstraten.^[9–13] Reaktionen des zuletzt genannten Typs führen zu einem Hauptprodukt, insbesondere dann, wenn gleichzeitig in bestimmten Positionen Schutzgruppen eingeführt werden. Die Aktivierung des anomeren Kohlenstoffatoms erfolgt durch Abgangsgruppen wie Halogenide,^[7–10] die Sulfoniumgruppe^[11] und die Trichloracetimidgruppe^[12] oder durch Basen.^[13]

Die Geschichte der Glycosidsynthesen beginnt im Jahr 1870, als M. A. Colley^[14] die Herstellung von „Acetochlorhydose“ aus Dextrose (Glucose) und Acetylchlorid beschrieb. Tetra-*O*-acetylglucopyranosylhalogenide erwiesen sich später als geeignete Ausgangsverbindungen für die stereoselektive Reaktion zur Herstellung anomerenreiner Glucoside. A. Michael gelang bereits 1879 die Synthese von Phenyl- β -D-glucopyranosid.^[9] Breite Anwendungsmöglichkeiten im Hinblick auf unterschiedliche Kohlenhydrate und Aglycone bot schließlich die 1901 von W. Koenigs und E. Knorr entwickelte, stereoselektiv ablaufende Synthese (Schema 3). Beispielsweise reagiert das α -Anomer der Acetobromoglucose in Gegenwart von Silber- oder Quecksilberkatalysatoren mit dem

entsprechenden Alkohol ROH überwiegend zum Alkyl- β -glucosid.^[10] Grundsätzlich andere Reaktionsbedingungen wählte 1893 Emil Fischer, als er die nach ihm benannte Glycosylierung entwickelte: die sauer katalysierte Reaktion von Glucose mit Alkohol (Schema 4a). Diesbezüglich soll auch auf A. Gautiers Versuche im Jahr 1874 hingewiesen werden, Glucose in Gegenwart von Salzsäure in Ethanol umzusetzen. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde von ihm als „Diglucose“ charakterisiert.^[15] Fischer analysierte das Produkt schließlich korrekt und gab die Struktur richtig wieder – in der furanosiden „Fischer-Projektion“ (Schema 4b).^[2a] Ein einzelnes Produkt gibt allerdings das Ergebnis der Fischer-Glycosylierung nicht exakt wieder. Tatsächlich handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, während deren Verlauf über die



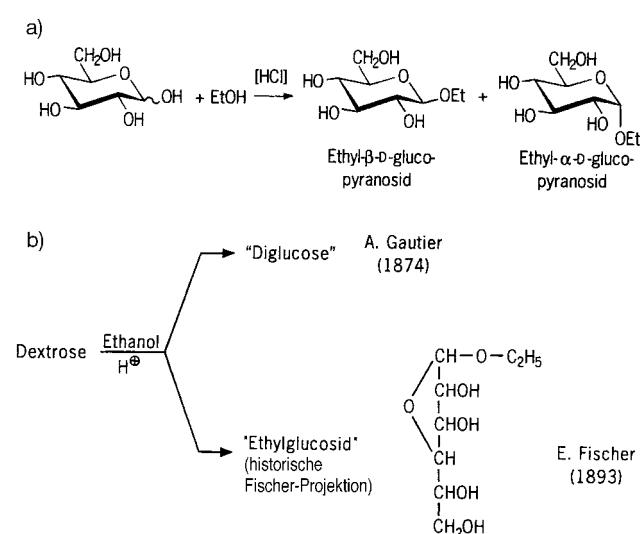
Schema 2. Glycosylierungsreaktionen – eine Übersicht.



Schema 3. Stereoselektive Synthese von Glycosiden nach Koenigs-Knorr.
R = Alkyl.

entsprechenden Alkohol ROH überwiegend zum Alkyl- β -glucosid.^[10]

Grundsätzlich andere Reaktionsbedingungen wählte 1893 Emil Fischer, als er die nach ihm benannte Glycosylierung entwickelte: die sauer katalysierte Reaktion von Glucose mit Alkohol (Schema 4a). Diesbezüglich soll auch auf A. Gautiers Versuche im Jahr 1874 hingewiesen werden, Glucose in Gegenwart von Salzsäure in Ethanol umzusetzen. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde von ihm als „Diglucose“ charakterisiert.^[15] Fischer analysierte das Produkt schließlich korrekt und gab die Struktur richtig wieder – in der furanosiden „Fischer-Projektion“ (Schema 4b).^[2a] Ein einzelnes Produkt gibt allerdings das Ergebnis der Fischer-Glycosylierung nicht exakt wieder. Tatsächlich handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, während deren Verlauf über die



Schema 4. Synthese von Ethylglucosid nach Fischer (a) und deren historische Formulierungen von Gautier und Fischer (b).

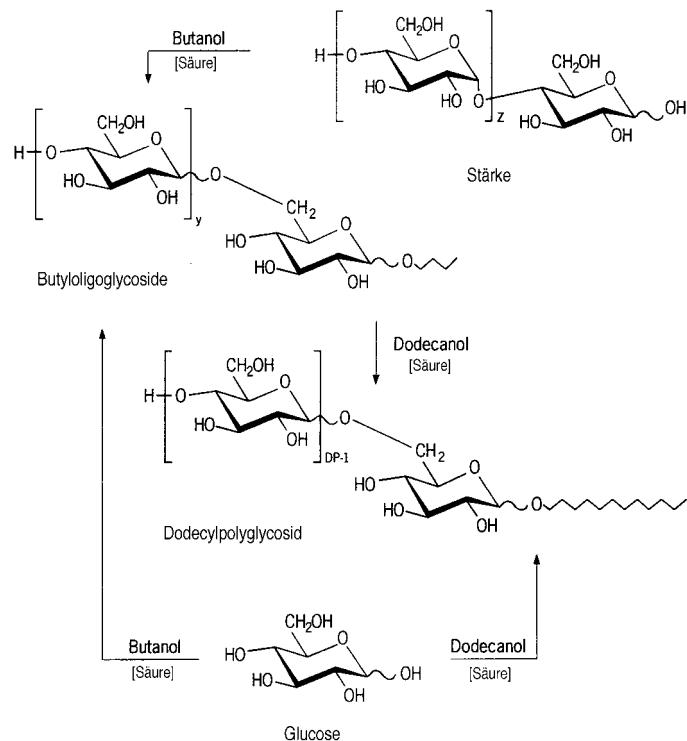
kinetisch bevorzugten Furanosidstufen ein Gleichgewichts-Produktgemisch entsteht, in dem Pyranoside vorherrschen. Bedingt durch die Polyfunktionalität des Kohlenhydrats bilden sich neben Glycopyranosiden und -furanosiden in Form der α - und β -Anomere ($\alpha:\beta \approx 2:1$ im technischen Prozeß) auch Produkte mit zwei oder mehreren Glycoseeinheiten (Isomaltoside, Maltoside, Maltotrioside etc.).^[16] Je nach Aglycon-Typ lassen sich deshalb reine Produkte nur schwer aus den Reaktionsgemischen isolieren. Zur Herstellung definierter Produkte und der Bestimmung ihrer Produkteigenschaften wurden deshalb in der Folge sowohl durch Fischer selbst^[17] als auch durch verschiedene Arbeitsgruppen in jüngerer Vergangenheit^[10b, 18] stereoselektive Synthesemethoden angewendet. Bereits 1911 erkannten dabei Fischer und Helferich die oberflächenaktive Eigenschaft langkettiger Alkylglucoside.^[17c]

2.2. Verfahren zur Herstellung langkettiger Alkylpolyglycoside

Ein für den großtechnischen Einsatz geeignetes Syntheseverfahren muß mehreren Kriterien genügen. Die Herstellbarkeit von Produkten, die den anwendungstechnischen Anforderungen entsprechen, unter ökonomisch vertretbaren Bedingungen sind lediglich zwei aus einer Vielzahl von Prämissen. Hinzu kommen Aspekte wie die Minimierung von Nebenreaktionen, die Minimierung von Abfällen und Emissionen und eine technologische Flexibilität, die die laufende Anpassung von Produkteigenschaften und Qualitätsmerkmalen an einen dynamischen Markt ermöglicht. Diesen Kriterien wird am ehesten die Fischer-Glycosylierung gerecht. Durch Entwicklungsarbeiten in den letzten zehn Jahren ist es gelungen, die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zur Herstellung langkettiger Alkylpolyglycoside so zu optimieren, daß deutliche Verbesserungen im Hinblick auf Produktqualität und Prozeßwirtschaft resultierten. Moderne, technische Varianten der Fischer-Synthese sind abfallarme und nahezu emissionsfreie Verfahren mit maximal zwei Reaktionsschritten, die ohne Lösemittel ablaufen. Ein weiterer Vorteil der Fischer-Glycosylierung ist eher grundsätzlicher Natur: Über das Verhältnis Kohlenhydrat/Fettalkohol lassen sich das Verhältnis Alkylmonoglycosid/Alkyloligoglycoside und damit die Hydrophilie des Produktgemisches steuern und den anwendungstechnischen Erfordernissen anpassen. Trennoperationen zur Anreicherung bestimmter Komponenten im Produktgemisch sind nicht erforderlich.^[5]

Edukt für die großtechnische Synthese können sowohl polymere (Stärke oder Glucosesirup mit niedrigem „dextrose equivalent“, DE) als auch monomere Anbietungsformen der Glucose sein. Der Fettalkohol ist entweder synthetisch zugänglich oder wird aus Fetten und Ölen nach Fettspaltung und Hydrierung der Fettsäuremethylester erhalten. Zur Herstellung von Dodecanol/Tetradecanol bieten sich wegen der günstigen Glycerid-Zusammensetzung Kokos- und Palmkernöl an. Das Fettalkoholgemisch fällt dabei typischerweise in einer Zusammensetzung von Dodecanol/Tetradecanol = 70/30 an.^[5, 19]

Die Art des Kohlenhydrats bestimmt die Syntheseroute. Hierbei kann es sich, vor allem ausgehend von fester, feinverteilter Glucose, um die einfache Direktumsetzung in heterogener Phase handeln.^[20] Apparativ aufwendiger ist das zweistufige Umacetalisierungsverfahren, das bei Verwendung polymerer Kohlenhydrate eingesetzt wird.^[21] In der ersten Stufe wird das Kohlenhydrat mit einem kurzkettigen Alkohol (z. B. *n*-Butanol oder Propylenglycol) umgesetzt. Im Falle der polymeren Kohlenhydrate sind wegen der notwendigen Depolymerisation Temperaturen von $>140^\circ\text{C}$ und entsprechend hohe Reaktionsdrücke notwendig. Das so gebildete kurzkettige Alkylglycosid wird dann in einer zweiten Stufe mit einem langkettigen Alkohol zum gewünschten Alkylpolyglycosid umacetalisiert. Sofern die Molverhältnisse Kohlenhydrat:Alkohol gleich sind, erhält man nach dem Umacetalisierungsverfahren annähernd die gleiche Oligomerenverteilung wie bei der Direktsynthese (Schema 5). Auf der Basis beider Verfahrensvarianten sind auch kontinuierlich ablaufende Prozesse beschrieben.^[20c, 22]



Schema 5. Reaktionswege zur industriellen Herstellung von Dodecylpolyglycosid.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf das einstufige Verfahren, die Direktsynthese zur Herstellung von Dodecyl/Tetradecylpolyglycosid.^[20] Hier wird Glucose in Fettalkohol im Überschuß suspendiert (2–6 M) und in Gegenwart eines sauren Katalysators (Sulfonsäure) bei $100\text{--}120^\circ\text{C}$ umgesetzt. Unter Abspaltung von 1 Mol-Äquiv. Wasser (bezogen auf Glucose) entsteht das komplexe Produktgemisch aus Alkylmono-, Alkyloligo- und Alkylpolyglucosid. Der Polymerisationsgrad (DP) dieses Produktgemisches ist im wesentlichen vom Überschuß des bei der Reaktion eingesetzten Fettalkohols abhängig und errechnet sich aus den

Anteilen p der jeweiligen Spezies im Glycosidgemisch. Eine typische Verteilung zeigt Abbildung 1. Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten wurde in den letzten Jahren eine Reihe analytischer Methoden entwickelt.^[23] Abbildung 2 zeigt beispielhaft ein Hochtemperatur-Gaschromatogramm eines technischen Dodecyl/Tetradecylpolyglycosids.

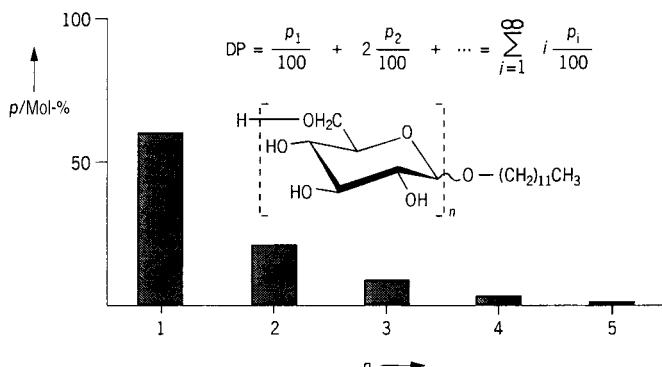


Abb. 1. Oligomerenverteilung eines Dodecylpolyglycosids (DP = 1.3).

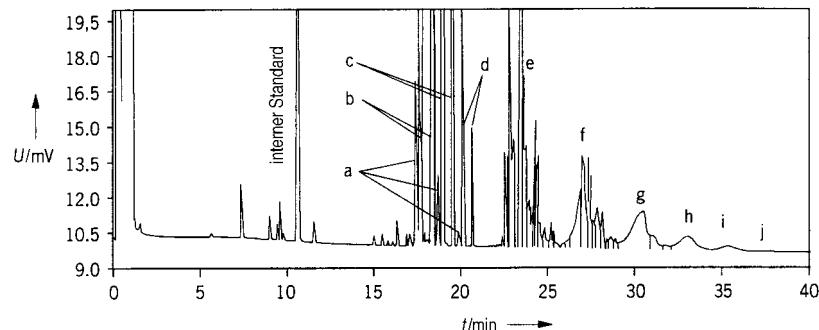


Abb. 2. Hochtemperatur-GC-Chromatogramm eines Dodecyl/Tetradecylpolyglycosids. a) C₁₄/C₁₆-Furanoside, b) C₁₂-Monoglycoside, c) C₁₄-Monoglycoside, d) C₁₆-Monoglycoside, e) Diglycoside, f) Triglycoside, g) Tetraglycoside, h) Pentaglycoside, i) Hexaglycoside, j) Heptaglycoside; Detektor: FID, 420 °C; Detektor-Gastrom: Wasserstoff 30 mL min⁻¹, Luft 300 mL min⁻¹; Duranglas-Kapillarsäule, 10 m × 0.53 mm ID, SIMDIS; On-column-Injektor, Injektionsmenge 1 µL; Trägergas: Wasserstoff 20 mL min⁻¹; Temperaturprogramm: 70 °C (4 min)/10 Grad min⁻¹/400 °C (12 min).

Durch die Prozeßbedingungen der sauer katalysierten Fischer-Synthese entstehen neben dem gewünschten Alkylpolyglycosid auch Nebenprodukte wie Glucosepolymere,^[24] Ether und farbige Verunreinigungen. Als Glucosepolymere werden Substanzen bezeichnet, die im Verlauf der Synthese durch Polymerisation von Glycopyranosen entstehen. Die Art und Konzentration der durch Nebenreaktionen entstehenden Produkte ist abhängig von Prozeßparametern wie Temperatur, Druck, Reaktionszeit und Katalysatortyp, die aufeinander abzustimmen und exakt zu kontrollieren sind.^[19] Die Fischer-Glycosylierung kann als ein Prozeß beschrieben werden, in dem die Dextrose in einem ersten Schritt recht schnell unter Einstellung eines Oligomerengleichgewichts abreagiert. Diesem Schritt folgt ein langsamer Abbau des Alkylpolyglycosids. Im Verlauf des aus Desalkylierungs- und Polymerisationsschritten bestehenden Abbaus werden in steigender Konzentration nahezu irreversibel die thermody-

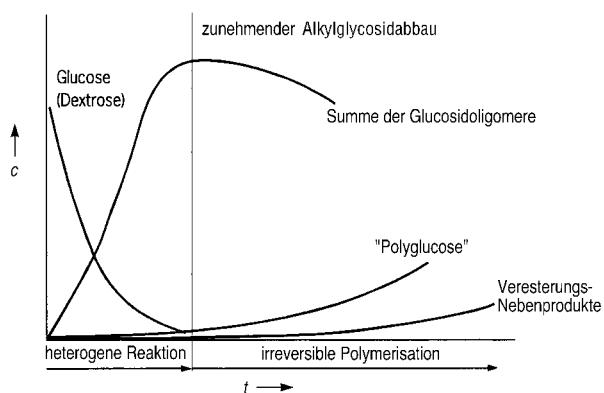


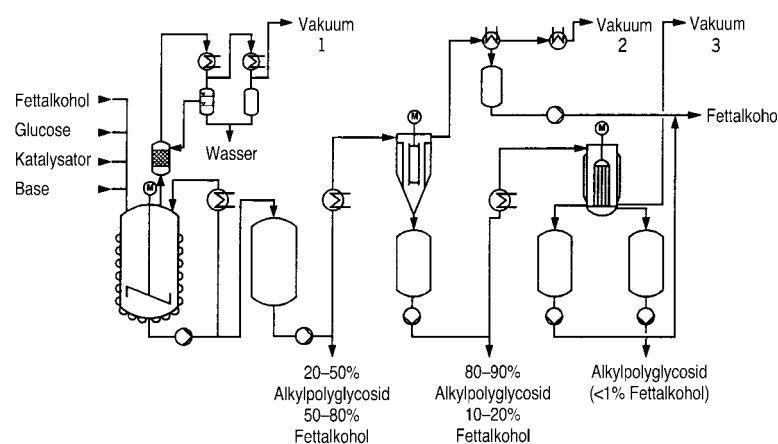
Abb. 3. Reaktionsverlauf der technischen Glycosylierung (Dodecylpolyglycosid).

namisch stabileren Glucosepolymere („Polyglucose“) gebildet (Abb. 3). Für eine optimale Produktqualität und Produktausbeute ist die exakte Kontrolle der Reaktionszeit und des Reaktionsverlaufs erforderlich. Als Katalysator eignen sich prinzipiell alle Säuren mit ausreichender Säurestärke, z. B. Schwefelsäure, *p*-Toluolsulfonsäure, Alkylbenzolsulfonsäure und Sulfobernsteinsäure.^[25] Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Acidität der Säure und von der Säurekonzentration ab.^[26] Nebenreaktionen, die auch durch Säuren katalysiert werden, wie die Bildung der Glucosepolymere, laufen hauptsächlich in der polaren Phase (Kohlenhydrat und Wasser) des heterogenen Reaktionsgemisches ab. Diese Nebenproduktbildung wird beim Einsatz von hydrophoberen Säuren (z. B. Alkylbenzolsulfonsäure), die sich nicht in der polaren Phase anreichern, verringert.

Im technischen Prozeß wird nach der Reaktion der saure Katalysator mit Base neutralisiert. Das so erhaltene Reaktionsgemisch ist eine gelbliche Lösung, die je nach Fettalkoholüberschuß vor der Reaktion 50–80 % freien Fettalkohol enthält. Der Glucosegehalt liegt deutlich unter 1 %. Der überschüssige Fettalkohol wird durch kontinuierliche Vakuumbestillation bis zu einem Restgehalt von unter 1 % abgetrennt. Dabei werden Produktverweilzeit und thermische Belastung so eingestellt, daß die Bildung von Pyrolyseprodukten minimiert und die Destillation von Monoglucosid verhindert wird. Im Falle des Dodecyl/Tetradecylpolyglycosids werden diese Anforderungen weitgehend durch eine mehrstufige Destillation erfüllt. Zu beachten ist der mit abnehmendem Fettalkoholgehalt auftretende deutliche Viskositätsanstieg, der den Wärme- und Stofftransport in der letzten Destillationsstufe deutlich beeinträchtigt. Deshalb werden hier bevorzugt Dünnschicht- oder Kurzwegverdampfer eingesetzt.^[20a, 27] Bei diesen Apparaten ermöglicht der mechanisch bewegte Film eine hohe spezifische Verdampfleistung bei kurzer Produktverweilzeit und gleichzeitig gutem Vakuum. Das Endprodukt nach der Destillation ist ein nahezu reines Alkylpolyglycosid, das als Feststoff (Schmelzbereich zwischen 70 und 150 °C) anfällt. Das Produktions-

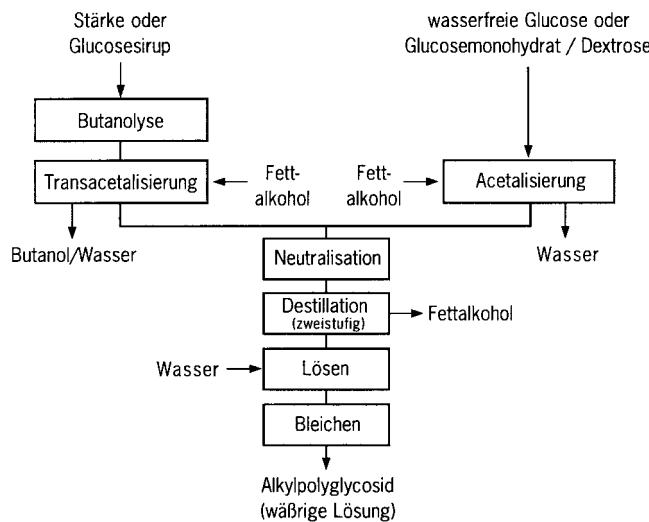
kumdestillation bis zu einem Restgehalt von unter 1 % abgetrennt. Dabei werden Produktverweilzeit und thermische Belastung so eingestellt, daß die Bildung von Pyrolyseprodukten minimiert und die Destillation von Monoglucosid verhindert wird. Im Falle des Dodecyl/Tetradecylpolyglycosids werden diese Anforderungen weitgehend durch eine mehrstufige Destillation erfüllt. Zu beachten ist der mit abnehmendem Fettalkoholgehalt auftretende deutliche Viskositätsanstieg, der den Wärme- und Stofftransport in der letzten Destillationsstufe deutlich beeinträchtigt. Deshalb werden hier bevorzugt Dünnschicht- oder Kurzwegverdampfer eingesetzt.^[20a, 27] Bei diesen Apparaten ermöglicht der mechanisch bewegte Film eine hohe spezifische Verdampfleistung bei kurzer Produktverweilzeit und gleichzeitig gutem Vakuum. Das Endprodukt nach der Destillation ist ein nahezu reines Alkylpolyglycosid, das als Feststoff (Schmelzbereich zwischen 70 und 150 °C) anfällt. Das Produktions-

schema zur Herstellung von Dodecyl/Tetradecylpolyglycosid ist in Schema 6 skizziert. Das nach der Abtrennung des Fettalkohols erhaltene Produkt wird in Wasser unter Bildung einer 50- bis 70proz. Paste gelöst. In nachfolgenden Refiningschritten wird diese Paste entsprechend den anwendungs-technischen Erfordernissen weiter verarbeitet. Diese Schritte können eine Produktbleiche, die Einstellung von Produkt-



Schema 6. Anlagenkonzept zur Umsetzung von Glucose mit Fettalkohol (z. B. Dodecanol/Tetradecanol).

kennzahlen, wie pH-Wert und Aktivsubstanzgehalt, und eine mikrobielle Stabilisierung umfassen.^[20a] In der Patentliteratur sind zahlreiche Beispiele zur reduktiven^[28a] und oxidativen Produktbleiche^[28b-f] und zu zweistufigen Prozessen aus oxidativer Bleiche und reduktiver Behandlung^[29] beschrieben worden. Beispielsweise liefert die Behandlung mit Wasserstoffperoxid unter alkalischen Bedingungen ein hellfarbiges Produkt, das auch nach langen Lagerzeiten farbstabil ist^[20a] – eine entscheidende Voraussetzung für den Einsatz in hochwertigen Marktprodukten. In Schema 7 sind die einzelnen Schritte der industriellen Herstellung der Alkylpolyglycoside zusammengefaßt.



Schema 7. Prozeßschritte zur Herstellung von Alkylpolyglycosiden.

3. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Alkylpolyglycosiden

Alkylpolyglycoside weisen interessante physikalisch-chemische Eigenschaften auf, aus denen spezifische anwendungstechnische Leistungsmerkmale dieser Tenside resultieren.^[30] Dies betrifft einerseits Grenzflächeneigenschaften, andererseits aber auch das Verhalten in Lösung wie das Phasenverhalten. Alkylpolyglycoside haben unter anderem Eigenschaften, die von denen anderer nichtionischer Tenside deutlich abweichen. Im folgenden sollen wichtige Ergebnisse speziell im Unterschied zu Fettalkoholethoxylaten zusammengefaßt werden.

3.1. Grenzflächeneigenschaften

Die Oberflächenspannung von Alkyl(poly)glycosiden ist in Abhängigkeit der Alkylkette sowie des Polymerisationsgrades (DP-Grad) ermittelt worden. Shinoda et al.^[31] sowie Böcker et al.^[18c] haben aus Oberflächenspannungs/Konzentrations-Kurven die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) sowie die Oberflächenspannungswerte bei dieser Konzentration bestimmt (Tabelle 1).

Abbildung 4 zeigt die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration für drei Alkylmonoglycoside (C_nG_1 ; G = Zahl der Glycosideinheiten) und ein technisches C_{12}/C_{14} -Alkylpolyglycosid (C_{12}/C_{14} -APG^[*]) bei 60 °C.^[32] Die cmc-Werte der reinen sowie der technischen Alkylpolyglycoside liegen im Bereich üblicher nichtionischer Tenside und nehmen mit steigender Alkylkettenlänge deutlich ab. Die Alkylkettenlänge der Alkylpolyglycoside hat

Tabelle 1. Kritische Mizellbildungskonzentrationen c_M aus Oberflächenspannungsmessungen.

Substanz	T [°C]	c_M [mol L ⁻¹]	Lit.
β -D- C_8G_1	25	2.5×10^{-2}	[31]
C_8G_1	25	1.8×10^{-2}	[32]
β -D- $C_{10}G_1$	25	2.2×10^{-3}	[31]
β -D- $C_{12}G_1$	25	1.9×10^{-4}	[31]
$C_{12}G_1$	25	1.7×10^{-4}	[32]

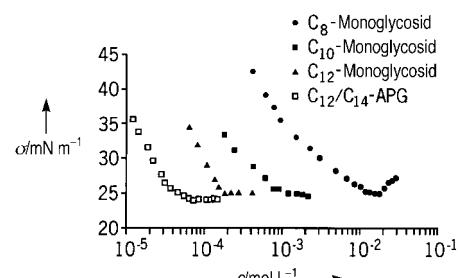


Abb. 4. Statische Oberflächenspannung σ von Alkylglycosiden mit unterschiedlicher Kettenlänge als Funktion der Konzentration c in destilliertem Wasser bei 60 °C.

[*] APG ist ein eingetragenes Warenzeichen der Henkel KGaA für Alkylpolyglycosidtenside.

einen deutlich stärkeren Einfluß auf die kritische Mizellbildungskonzentration als die Zahl der Glucosidgruppen.

Das Verhalten der Oberflächenspannung von Tensidmischungen aus Alkylpolyglycosid und anionischen Tensiden wurde am Beispiel einer Alkylpolyglycosid/Fettalkoholsulfat-(FAS)-Mischung untersucht.^[32] Die Werte der Mischungen, auch bei einem hohen Gehalt an anionischem Tensid, liegen nahe der Kurve für das Alkylpolyglycosid. Dies entspricht dem üblicherweise beobachteten Verhalten von Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden mit stark unterschiedlichen cmc-Werten.^[33] Nach der Theorie von Rosen^[34] kann daraus eine schwache anziehende Wechselwirkung zwischen diesen Tensiden abgeleitet werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Mischungen aus Alkylpolyglycosiden und Alkylbenzolsulfonaten beschrieben.^[35] Abbildung 5 zeigt die dynamische Oberflächenspannung für diese Tensidlösungen bei einer Konzentration von $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bei

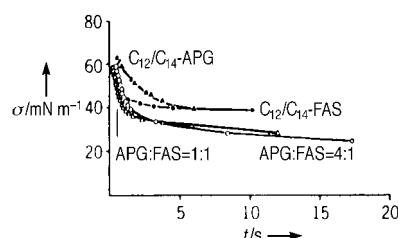


Abb. 5. Dynamische Oberflächenspannung σ von C₁₂/C₁₄-APG und C₁₂/C₁₄-FAS sowie von 1:1- und 4:1-Mischungen als Funktion der Zeit bei 40 °C und einer Konzentration von $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

40 °C.^[36] Die Kurve des reinen Fettalkoholsulfats nimmt zu Beginn schneller ab als die des reinen Alkylpolyglycosids, was darauf hindeutet, daß das Fettalkoholsulfat schneller an die Flüssigkeitsoberfläche diffundiert als das Alkylpolyglycosid mit gleicher Alkylkettenlänge. Die Mischungen aus beiden Tensiden erreichen niedrigere Oberflächenspannungen als die reinen Tenside. Zu beachten ist, daß bei diesen Untersuchungen Tenside von technischer Reinheit miteinander verglichen wurden. Gerade bei der Messung der dynamischen Oberflächenspannung kann dies für die Interpretation der Ergebnisse wichtig sein, da die einzelnen Komponenten der technischen Tenside eine unterschiedliche Affinität zur Oberfläche haben können.^[37]

Die Grenzflächenspannungen verschiedener Alkylpolyglycoside gegen Öle unterschiedlicher Struktur und Polarität wurden von Kutschmann et al. untersucht.^[38] Der Einfluß der Öl polarität wird im Vergleich der Grenzflächenspannung wässriger Lösungen von Alkylmonoglycosiden gegen verschiedene Öle deutlich. Abbildung 6a zeigt die Abhängigkeit der Grenzflächenspannungen von drei Ölen gegen die logarithmisch aufgetragene Tensidkonzentration für C₈G₁. Für jedes Öl ergeben sich ein ausgeprägter Knickpunkt und ein konstanter Plateauwert, der in der Reihe Decan > Isopropylmyristat > Octyldodecanol abnimmt. Der Knickpunkt liegt für alle drei Öle annähernd bei der gleichen

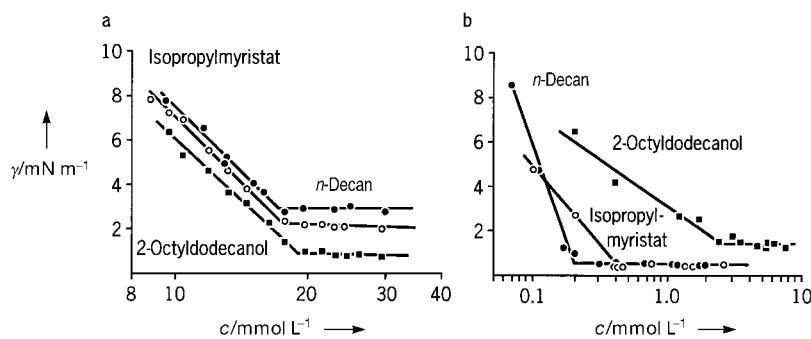


Abb. 6. Einfluß von Alkylglycosiden (a) C₈G₁; b) C₁₂G₁ auf die Öl/Wasser-Grenzflächenspannung γ für drei Öle als Funktion der Anfangskonzentration c des Tensids in der Wasserphase.

Tensidkonzentration. In Abbildung 6b sind die entsprechenden Kurven für C₁₂G₁ aufgetragen. Hier zeigt sich für Isopropylmyristat und Octyldodecanol eine deutliche Verschiebung des Knickpunktes der Isothermen zu höheren Tensidkonzentrationen. Auch die Plateauwerte unterscheiden sich: Für Octyldodecanol ist er deutlich höher als für die beiden anderen Öle.

Für die Monoglycoside verschiebt sich die kritische Mizellbildungskonzentration gegenüber der von polaren Ölen scheinbar zu höheren Werten, und zwar um so stärker, je länger die Alkylkette des Glucosids ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Zunahme der Löslichkeit des Tensids in der Ölphase mit Verlängerung der Alkylkette und damit der Hydrophobie bei gleichzeitiger Erhöhung der Polarität des Öls.

Abbildung 7 zeigt die Plateauwerte der Grenzflächenspannung von C_nG₁-Homologen und von technischen Alkylpolyglycosiden gegen die drei Öle als Funktion der Kettenlänge

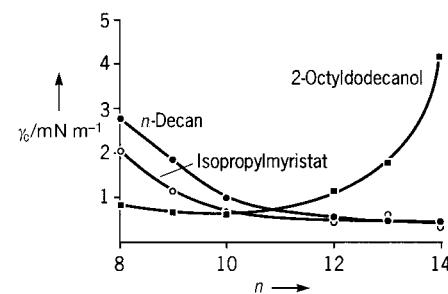


Abb. 7. Plateauwerte der Grenzflächenspannung γ_c bei drei Öl/Wasser-Systemen als Funktion der Alkylkettenlänge n des Tensids bei 60 °C.

des Tensids. Für Decan/Wasser und Isopropylmyristat/Wasser nimmt die Grenzflächenspannung mit steigender Alkylkettenlänge und damit einhergehend zunehmender Hydrophobie des Tensides ab. Dagegen weist die Kurve des Octyldodecanol/Wasser-Systems ein ausgeprägtes Minimum bei C₁₀G₁ auf und steigt mit wachsender Alkylkette steil an. Da C₁₂G₁ im System Octyldodecanol/Wasser merklich öllöslich ist, wird die optimale Affinität zur Ölphase in diesem System bereits bei C₁₀G₁ erreicht.

Analog zu den Grenzflächen flüssig/gas und flüssig/flüssig beeinflussen Tenside aufgrund ihrer amphiphilen Struktur auch die Grenzfläche von flüssigen Systemen mit festen

Substraten. Dies hat Auswirkungen beispielsweise auf Dispersionen von Feststoffen in Flüssigkeiten,^[39] auf Wasch- und Reinigungsprozesse^[40] und auf die Erzaufbereitung.^[41] Die systematischen Abhängigkeiten der Adsorption von der Struktur nichtionischer Tenside speziell vom Ethylenoxidtyp wurde unter anderem in Lit.^[42] zusammengefaßt. Nickel et al.^[43] berichteten über die Adsorption von Alkylglycosiden an verschiedenen Feststofftypen und zeigten einen Zusammenhang zur Dispergierung von Feststoffen auf.

Für Graphit ist das Adsorptionsverhalten von $C_{10}G_1$ bei 22 °C in Abbildung 8 dargestellt. Die Adsorptionsisothermen sind durch einen sehr steilen Anfangsanstieg gekennzeichnet.

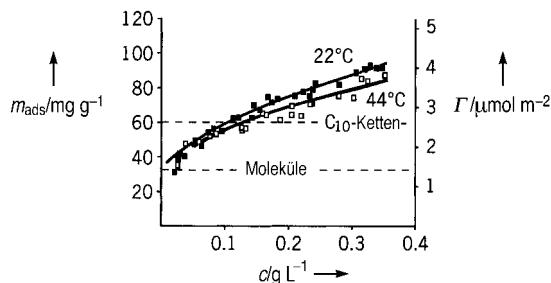


Abb. 8. Adsorbierte Mengen m_{ads} und Oberflächenkonzentration Γ von $C_{10}G_1$ auf graphitiertem Ruß als Funktion der Tensidkonzentration c in Wasser bei 22 und 44 °C.

Dieses Verhalten deutet auf eine hohe Affinität der Alkylglycoside zu dieser Feststoffoberfläche hin. Zusätzlich zur Adsorptionskurve sind die theoretischen Werte für Monoschichten bei flacher und senkrechter Anordnung eingetragen. Bei einer Konzentration von ca. 0.15 g L⁻¹ wird die Adsorptionsmenge überschritten, die einer monomolekularen Schicht mit senkrechter Anordnung der Alkylkette entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption ist sehr schwach ausgeprägt. Die 22 °C-Kurve liegt nur geringfügig oberhalb der für 44 °C.

Ein Vergleich mit dem in Abbildung 9 dargestellten Adsorptionsverhalten des Alkylpolyglycolethers $C_{10}E_4$ (E = Zahl der Ethylenoxydeinheiten) auf Graphit zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Tensidtypen auf. Eine starke Temperaturabhängigkeit im oberen Konzentrationsbereich ist für das Fettalkoholethoxylat zu erkennen, und im Unterschied zu den Alkylglycosiden nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur zu. Der entscheidende Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von $C_{10}E_4$ ist offensichtlich der Trübungspunkt ($T_C = 20$ °C). Die Adsorption von $C_{10}E_4$ steigt bei Temperaturen oberhalb von T_C stark an, aber das Adsorptionsverhalten des Alkylpolyglycolethers C_8E_4 hängt bereits auch unterhalb des Trübungspunktes ($T_C = 40$ °C) signifikant von der Temperatur ab.^[42]

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit wird an hydrophilen Oberflächen deutlich. Smith et al.^[44] untersuchten die Adsorption von technischen Alkylpolyglycosiden an Titandioxid. Aus Adsorptionsuntersuchungen ist bekannt, daß Laurylpoly-

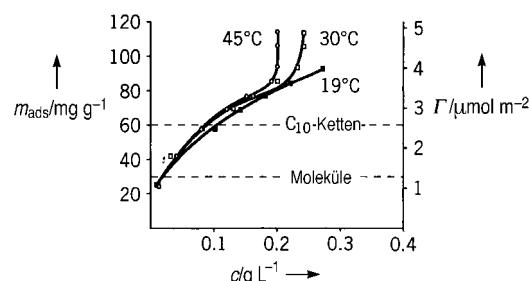


Abb. 9. Adsorbierte Mengen m_{ads} und Oberflächenkonzentration Γ von $C_{10}E_4$ auf graphitiertem Ruß als Funktion der Tensidkonzentration c in Wasser bei 19, 30 und 45 °C.

glycolether an der Oberfläche von Titandioxidpartikeln nicht adsorbieren.^[45] Als Ursache hierfür wurde angenommen, daß die Etherbindungen der nichtionischen Tenside mit den ungebundenen Wassermolekülen leichter Wasserstoffbrückenbindungen eingehen als mit den Hydroxygruppen der polaren Titandioxidoberfläche. Für Alkylglycoside ergibt sich an polaren Feststoffoberflächen ein davon abweichendes Verhalten.

Für drei technische Alkylpolyglycoside sind die Adsorptionsisothermen an Titandioxid in Abbildung 10 aufgetragen. In Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten in den Alkylpolyglycosidmischungen zeigen sich unterschiedliche Isothermenformen im untersuchten, jeweils gleichen Konzentrationsbereich. Beim kurzkettigen C_8/C_{10} -Alkylpolyglycosid hängt die adsorbierte Menge nahezu linear von der Konzentration ab, während bei längeren Alkylketten die Isothermen eine ausgeprägte S-Form aufweisen. Eine ähnliche Isothermenform wird auch für die Adsorption anionischer Tenside an polaren Feststoffen, beispielsweise von Natriumdodecylsulfat (SDS) an Titandioxid^[46] und Aluminiumoxid,^[47] erhalten. Als Erklärung wurde bei diesen Beispielen angeführt, daß in einer Säure-Base-Wechselwirkung der basischen OH-Gruppen der Oberfläche mit dem SDS-Anion einzelne Tensidmoleküle mit der polaren Kopfgruppe zur Oberfläche hin gerichtet adsorbieren. Wird die Lösungskonzentration der Tenside erhöht, so bilden sich über eine hydrophobe Wechselwirkung der Alkylketten zweidimensionale Aggregate, die vielfach „Hemimizellen“^[48] genannt werden. Diese Aggregation führt zu einem starken Anstieg der adsorbierten Mengen. Ein ähnlicher Mechanismus kann auch für die Adsorption der Alkylpolyglycoside mit längeren Alkylketten postuliert werden. Die Hydroxygruppen des Tensids haben einen leicht

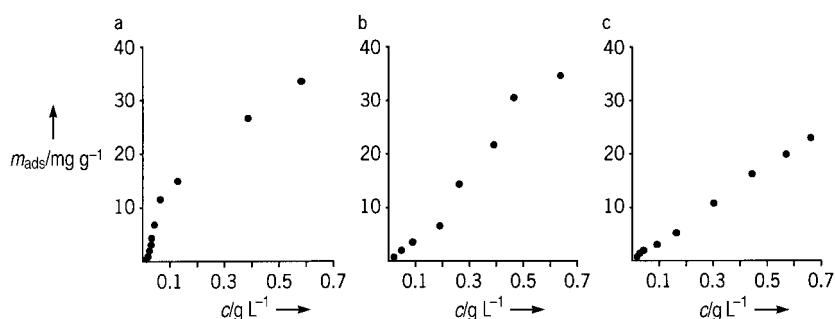


Abb. 10. Adsorbierte Mengen m_{ads} von C_{12}/C_{14} -APG (a), C_9/C_{11} -APG (b) und C_8/C_{10} -APG (c) auf Titandioxid als Funktion der Tensidkonzentration c in Wasser bei 25 °C.

sauren Charakter und können Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxygruppen der Titandioxidoberfläche eingehen. Ist eine ausreichende Zahl von Alkylglycosidmolekülen an der Oberfläche adsorbiert, so werden weitere Moleküle über Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten an der Oberfläche adsorbiert. Dies führt zu Oberflächenbelegungen oberhalb einer theoretischen Monoschicht, was durch die Adsorptionsmessungen bestätigt wird. Die Auswirkung der Adsorption auf die Dispergierung von Pigmenten in wäßrigen Lösungen von Alkylpolyglycosiden und die Rheologie von Dispersionen wurde von Nickel et al.^[42] sowie von Smith et al.^[43] beschrieben.

3.2. Phasenverhalten

Zum Phasenverhalten der Alkylpolyglycoside gibt es im Unterschied zu den systematischen Studien an Fettalkoholethoxylaten bisher nur punktuelle Untersuchungen. Für ein reines kurzkettiges *n*-Octyl- β -D-glucosid wurde das Phasendiagramm von Nilsson et al.^[49] sowie von Sakya et al.^[50] näher untersucht (Abb. 11). Bei niedrigen Temperaturen werden in

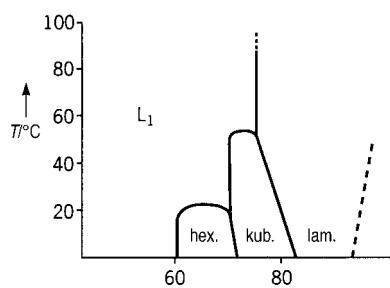


Abb. 11. Phasendiagramm von *n*-Octyl- β -D-glucosid in Wasser.

Abhängigkeit des Tensidgehalts eine hexagonale, eine kubische und schließlich eine lamellare Phase durchlaufen. Das Phasendiagramm des Systems C_{12}/C_{14} -Alkylpolyglycosid/Wasser (Abb. 12) unterscheidet sich deutlich von dem des reinen kurzkettigen Alkylpolyglycosids.^[49] Bei niedrigen Temperaturen liegt über einen weiten Konzentrationsbereich eine Region vor, die einem Fest/flüssig-Gebiet unterhalb des Krafft-Punktes (der Temperatur, bei der die Löslichkeit des Tensids so groß ist wie die kritische Mizellbildungskonzentration) entspricht. Bei Erhöhung der Temperatur bildet sich eine isotrope flüssige Phase. Da die Kristallisation kinetisch

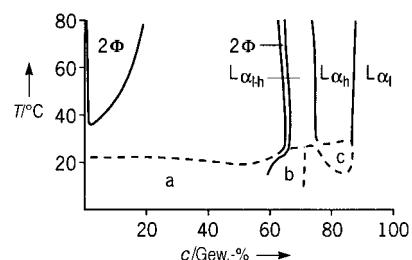


Abb. 12. Phasendiagramm von C_{12}/C_{14} -Alkylpolyglycosid in Wasser.

stark verzögert ist, ändert sich die Position dieser Phasengrenze mit der Lagerzeit. Die isotrope flüssige Phase geht oberhalb von 35°C bei niedrigen Konzentrationen in ein Zweiphasengebiet aus zwei flüssigen Phasen über, wie es bei nichtionischen Tensiden üblicherweise auftritt.^[51] Bei Konzentrationen oberhalb von 60 Gew.-% wird bei allen Temperaturen eine Folge von flüssigkristallinen Phasen gebildet. Aussagen zur Struktur dieser Phasen machten Platz et al.^[52] Nach diesen Untersuchungen können drei lamellare Bereiche in konzentrierten C_{12}/C_{14} -Alkylpolyglycosid-Lösungen unterschieden werden: L_{al} , L_{al-h} und L_{ah} . Polarisationsmikroskopisch ergeben sich drei unterschiedliche Texturen.

Der Einfluß des Polymerisationsgrades (DP) der Alkylpolyglycoside auf das Phasenverhalten wurde von Fukuda et al.^[53] beschrieben. Der Bereich, in dem flüssigkristalline Phasen auftreten, erweist sich als nur wenig konzentrationsabhängig und ist etwas ausgedehnter als bei den Alkylpolyglycosiden mit höherem DP. Die beiden Alkylpolyglycoside mit niedrigerem DP geben bei geringen Konzentrationen einen Zweiphasenbereich (siehe auch Abb. 12), der an die Trübungsphänomene von nichtionischen Tensiden vom Ethylenoxidtyp erinnert.^[50] Balzer^[54] hat die Trübungsphänomene in Abhängigkeit verschiedener Parameter näher untersucht. Er wies nach, daß der Einfluß der Länge der Alkylkette auf den Zweiphasenbereich hier wesentlich größer ist als bei Alkylpolyglycolethern. Gibt man C_{10}/C_{12} -Alkylpolyglycosid in steigenden Mengen zu C_{12}/C_{14} -Alkylpolyglycosid, so wird die anfänglich breite Mischungslücke allmählich schmäler (Abb. 13), der Entmischungsbereich trennt sich von der Kurve der Krafft-Punkte, und es tritt ein unterer Entmischungspunkt auf. Die Abhängigkeit des Trübungsseffekts von Alkylpolyglycosiden ähnelt damit der bei Alkylpolyglycolethern, der Änderungsbereich ist für Alkylpolyglycoside jedoch extrem schmal. Um den Trübungsplatz von 25°C auf 90°C zu verschieben, ist es ausreichend, die durchschnitt-

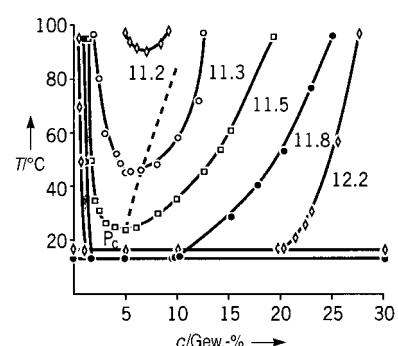


Abb. 13. Phasendiagramm von Alkylpolyglycosiden (DP = 1.3) für verschiedene durchschnittliche Alkylkettenlängen im Konzentrationsbereich bis 30 Gew.-%.

liche Alkylkettenlänge von $\bar{n} = 11.5$ auf $\bar{n} = 11.2$ zu ändern. Bei Alkylpolyglycolethern würde eine derartige Kettenlängenänderung eine Temperaturänderung des Trübungsplatzes von nur 2 K bedeuten. Ein ähnlich starker Einfluß auf den Trübungsplatz wird bei einer Änderung des Polymerisationsgrades beobachtet.^[53]

Werden kleine Mengen an Elektrolyt zu Alkylpolyglycosiden gegeben, so treten auch bei kürzerkettigen Alkylpolyglycosiden Trübungsphänomene auf.^[53] Der Elektrolyteffekt ist dabei wesentlich deutlicher ausgeprägt als bei Alkylpolyglycolethern, für die der Einfluß von Typ und Konzentration von Salzen seit langem bekannt ist.^[55] Das Verhalten von Alkylpolyglycosiden ähnelt Mischungen aus Alkylpolyglycolethern und anionischen Tensiden.^[56]

Der Zusatz von Fettalkoholen als dritter Komponente zu Alkylpolyglycosid/Wasser-Mischungen führt im gesamten Konzentrationsbereich zum Auftreten unterschiedlicher lamellarer Phasen.^[51] Dieses Verhalten ist typisch für den Einfluß von Fettalkoholen auf das Phasenverhalten binärer Tensid/Wasser-Systeme.^[57] In Abbildung 14 ist das Phasendiagramm dargestellt, welches bei Zusatz von Hexanol zu unterschiedlichen Mischungen aus C₁₂/C₁₄-Alkylpolyglycosid und Wasser bestimmt wurde. Drei L_α-Phasen treten auf: L_{al}, L_{ah}, L_{al-h}. Der fast lineare Verlauf der Phasenbereiche in

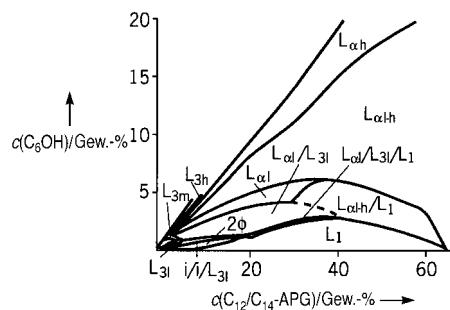


Abb. 14. Phasendiagramm des Systems C₁₂/C₁₄-Alkylpolyglycosid/Hexanol(C₆OH)/Wasser bei 25 °C.

Abhängigkeit der Alkylpolyglycosid- und Hexanolkonzentration deutet darauf hin, daß die sich bildende Struktur primär vom Alkylpolyglycosid/Alkohol-Verhältnis abhängt. Die Menge an Alkohol, die zugegeben werden muß, damit eine bestimmte Phase entsteht, nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge des Alkohols drastisch ab.

Bei Mischungen von Alkylpolyglycosiden mit anionischen Tensiden, die in der Praxis eine besondere Bedeutung haben, treten im Prinzip ähnliche Phasenabfolgen auf wie bei den ternären Systemen Alkylpolyglycosid/Alkohol/Wasser.^[52] Die L_{al}-Phase verschwindet bei Zusatz von Fettalkoholsulfaten, und die L_{al-h}-Region dominiert stark. Die Phasenbereiche, die auch ionische Tenside enthalten, erscheinen optisch transparenter und haben eine höhere Viskosität und Elastizität als Systeme nur aus Alkylpolyglycosid und Alkohol. Fließgrenzen, die mit zunehmender Konzentration an Fettalkoholsulfat stark ansteigen, werden in den L_{al-h}- und L_{3m}-Phasen dieser Systeme beobachtet. Verdünnte lamellare Phasen können in C₁₂/C₁₄-Alkylpolyglycosid-Lösungen nur bei Zusatz von Fettalkohol erhalten werden. Die Zugabe von Fettalkohol ist aus sterischen Gründen notwendig, denn anionische Tenside haben große Kopfgruppen. Es werden daher bei Mischungen mit Fettalkoholsulfaten größere Mengen an Fettalkohol benötigt, um ein lamellare Struktur zu erhalten. Dies erklärt, warum bei diesen Systemen die lamellaren Phasen erst bei höheren Fettalkoholkonzentrationen auftreten. Es ist inter-

essant, daß die Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Lamellen und daher die Elastizitätsschermoduli viel größer als bei ungeladenen Systemen sind. Bei allen untersuchten anionischen Tensiden waren die Viskositäts- und Elastizitätsmoduli größer.

Der Zusatz anionischer Tenside hat auch einen Einfluß auf die Trübungsphänomene: Durch kleine Mengen von Alkylsulfaten steigen die Trübungsgrade deutlich an. Nach Balzer^[54] führen kleine Mengen an Alkylsulfat zu einer Änderung der elektrischen Ladung der Alkylpolyglycosid-Mizellen. Dies bewirkt eine stärkere abstoßende Wechselwirkung zwischen den Mizellen und erhöht die Trübungstemperatur deutlich.

3.3. Ökologische, toxikologische und dermatologische Eigenschaften

Bei ihrem Einsatz in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie in Kosmetika gelangen Alkylpolyglycoside nach Gebrauch ins Abwasser und so in das aquatische System. Im allgemeinen ist die Problematik des Verbleibs von Tensiden in der Umwelt direkt mit der Frage nach der biologischen Abbaubarkeit verbunden. Ein schneller und vollständiger biologischer Abbau ist daher die wichtigste Anforderung an umweltverträgliche Tenside. Der Umwelteinfluß von Chemikalien besteht hauptsächlich in ihrer Ökotoxizität, die im Fall von Tensiden wegen ihrer Oberflächenaktivität und des damit verbundenen Einflusses auf biologische Membranen relativ hoch ist. Nach weithin akzeptierten Vorgehensweisen bei der Risikobeurteilung für chemische Substanzen^[58] erfordert eine Klassifizierung als umweltverträglich den Nachweis, daß die Verwendung der Chemikalien nicht zu Konzentrationen in der Umwelt führt, die höher sind als die ökotoxikologische „No-effect“-Konzentrationen.

Die Tests zum biologischen Abbau von Alkylpolyglycosiden wurden nach international gebräuchlichen und akzeptierten Standardmethoden durchgeführt.^[59] Diskontinuierliche Tests sind vom Aufbau her recht einfach, haben aber eine hohe Aussagekraft, die es ermöglicht, bei positiven Resultaten allgemeine Schlüssefolgerungen über den biologischen Abbau in der aquatischen und terrestrischen Umwelt zu ziehen.^[60] In kontinuierlichen Tests wird der biologische Abbau in kommunalen Abwasseraufbereitungsanlagen simuliert.

Die Untersuchung des biologischen Abbaus von Chemikalien beginnt üblicherweise mit Screeningtests. Obwohl Alkylpolyglycoside nichtionische Tenside sind, können die analytischen Routinemethoden, mit denen üblicherweise der (primäre) Abbau von nichtionischen Tensiden verfolgt wird, die Messung der Entfernung bismutaktiver Substanzen (BiAS) durch Fällung mit KBiI₄/BaCl₂,^[61] nicht angewendet werden, da Alkylpolyglycoside nicht bismutaktiv sind. Durch Reaktion mit dem speziellen Bismut-Barium-Salz lassen sich nur nichtionische Tenside vom Typ der Ethoxylate mit einer Etherkette von mehr als vier Ethylenoxidgruppen nachweisen. Daher können auf Alkylpolyglycoside nicht die gesetzlichen Anforderungen für den biologischen Abbau von nichtionischen Tensiden in Europa angewendet werden.

($\geq 80\%$ BiAS-Entfernung). Die OECD-Tests zur leichten biologischen Abbaubarkeit (OECD-301-Serie^[61]) sind dagegen eine Gruppe von breit angewendeten Screeningtests, welche die Basis für die Untersuchung des biologischen Abbaus der meisten Chemikalien bilden. Bei diesen Verfahren wird der vollständige biologische Abbau der getesteten Verbindungen, d.h. die mikrobielle Umwandlung der getesteten Substanzen in die Endprodukte des Abbauprozesses, wie Kohlendioxid, Wasser und assimilierte bakterielle Biomasse, bestimmt. C₁₂/C₁₄-Alkylpolyglycosid wurde mit drei Methoden zur Prüfung der leichten biologischen Abbaubarkeit getestet: mit dem „Geschlossene-Flaschen-Test“ (OECD 301 D), dem modifizierten OECD-Screeningtest (OECD 301 E) und dem Dissolved-organic-carbon(DOC)-„Dieaway“-Test (OECD 301 A). Die Resultate zeigen einen sehr hohen Grad des vollständigen biologischen Abbaus innerhalb von 28 Tagen bei allen Tests.^[59] Der „Geschlossene-Flaschen“-Test, der das exakte aller OECD-301-Verfahren ist,^[62] erreicht Mineralisierungsgrade von 88 und 72 % (Testkonzentration 2 bzw. 5 mg L⁻¹), die den OECD-Grenzwert für leichte biologische Abbaubarkeit (60 % biologischer/chemischer Sauerstoffbedarf, BSB/CSB) weit übertreffen. Das „10-Tage-Zeitfenster“ wurde leicht erreicht.^[59] Nach den Resultaten der verschiedenen OECD-Testverfahren ist klar, daß Alkylpolyglycoside leicht biologisch abbaubar sind und entsprechend den Angaben der OECD^[60] in der Umwelt schnell und vollständig biologisch abgebaut werden.

Zur Charakterisierung der biologischen Wirkung von Verbindungen stehen heute definierte Teststrategien zur Verfügung,^[63, 64] die nach einer toxikologischen Sicherheits- testing die Überprüfung von Wirkungen an der Haut direkt am Probanden vorsehen und auch für Alkylpolyglycoside umfassend angewendet wurden. Alkylpolyglycoside sind aus dermatologischer Sicht eine Klasse sehr milder Tenside, die sich in Abhängigkeit vom Produkttyp als Allein- oder Cotensid hervorragend zur Formulierung besonders schonender Produkte eignen. Dabei kann durch gezielte Auswahl der Kettenlänge, des Polymerisationsgrades, des Vehikels oder Lösungsmittels und der Anwendungsform eine optimierte dermatologische Verträglichkeit für viele Reinigungsprodukte erreicht werden.

Die Aufgabe von toxikologischen Untersuchungen besteht in der Ermittlung des Gefährdungspotentials von chemischen Verbindungen, um auf der Basis dieser Ergebnisse die Risiken abzuschätzen, die für die Gesundheit des Anwenders bestehen, und mögliche Schädigungen auch nach unsachgemäßem Gebrauch zu vermeiden. Es sollte angemerkt werden, daß die Hauptaufgabe dieser Studien die Bestimmung des toxischen Potentials einer Substanz ist. Dies beinhaltet oft Konzentrationen, die die bei normaler Anwendung üblichen erheblich übersteigen.

Toxikologische Untersuchungen geben daher Informationen über das mögliche toxikologische Potential von chemischen Substanzen. Eine Ermittlung der aktuellen Risiken ist nur möglich, wenn die entsprechenden Anwendungsbedingungen, beispielsweise die Art der Applikation sowie die Dauer und die Häufigkeit des Kontaktes, in diese Überlegungen einbezogen werden. Wenn dies unter willkürlicher Gleichsetzung von Gefährdung und Risiko nicht getan wird,

können falsche Schlußfolgerungen gezogen werden. Die toxikologische Sicherheitsstrategie für chemische Substanzen sollte auf folgenden Annahmen beruhen:

- Durch die richtige Anwendung sollten unerwünschte Nebeneffekte ausgeschlossen werden.
- Bei vorhersehbarem unsachgemäßem Gebrauch sollten keine ernsten gesundheitlichen Schädigungen eintreten.
- Auch Langzeitanwendungen infolge von langen Verweilzeiten in der Umwelt sollten keinerlei Gesundheitsrisiken bedeuten.

Alkylpolyglycoside mit unterschiedlicher Kettenlänge und Reinheit sind unter den wichtigsten toxikologischen Gesichtspunkten mit Blick auf eine fundierte Risikoabschätzung untersucht worden. Auf der Basis der verfügbaren Informationen werden Alkylpolyglycoside nicht als toxisch oder gefährlich in akuten Toxizitätstests beurteilt, müssen aber in hohen Konzentrationen als reizend für Haut und Auge klassifiziert werden. Sensibilisierende Effekte treten nicht auf. Ein NOAEL-Wert (NOAEL = no observed adverse effect level) von 1000 mg pro Kilogramm Körpergewicht wurde für eine Toxizität nach wiederholter oraler Anwendung abgeschätzt. Bei In-vitro-Tests wiesen Alkylpolyglycoside kein Potential für die Mutation von Genen oder Chromosomen auf.

Sicherheit bei Gebrauch und Handhabung schließt auch vorhersehbaren unsachgemäßen Gebrauch ein. Wegen ihrer geringen aktuen oralen Toxizität tragen Alkylpolyglycoside nicht zur Toxizität von kosmetischen Produkten oder anderen Haushaltsprodukten bei. Die Werte für die akute orale Toxizität (LD₅₀) sind in der Größenordnung von mehreren Gramm pro Kilogramm Körpergewicht. In anderen Worten, ist es nahezu unmöglich, ernsthaft durch diese Produkte vergiftet zu werden.^[64]

4. Anwendungen

Aufgrund der beschriebenen physikalisch-chemischen Eigenschaften weisen Alkypolyglycoside interessante Eigenschaften bei unterschiedlichen Anwendungen auf. Dies soll im folgenden anhand ausgewählter Beispiele erläutert werden.

4.1. Mikroemulsionen

Ternäre Systeme aus Wasser, Öl und nichtionischen Tensiden können in Abhängigkeit verschiedener Parameter Mikroemulsionen bilden. Ein besonderes Interesse haben dabei Mikroemulsionen aus Öl, Wasser und ethoxylierten nichtionischen Tensiden gefunden.^[65, 66] Ein Charakteristikum dieser Mikroemulsionen ist die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens, die die Grundlage des bekannten Phaseninversionstemperatur-Phänomens ist.^[65–67] In Alkylpolyglycosid-haltigen Emulsionen ist wegen des geringen Einflusses der Temperatur auf das Phasenverhalten^[68, 69] keine temperaturabhängige Phaseninversion zu erwarten.

Alkylpolyglycoside reagieren aber ähnlich wie anionische Tenside auf die Zugabe von Cosolventien, die die Löslichkeit des Tensids in der Ölphase erhöhen. Im System Decan/Wasser/Alkylpolyglycosid bewirkt die Zugabe des Cosolvens Isobutylalkohol eine drastische Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und wässriger Phase und – damit einhergehend – die Bildung einer dritten Phase, der Mikroemulsion.^[70] Erwartungsgemäß hängt der Existenzbereich dieser dreiphasigen Mikroemulsion nur geringfügig von der Temperatur und – im Unterschied zu anionischen Tensiden – auch kaum vom Elektrolyten ab.^[70] Systematische Untersuchungen zum Phasenverhalten bestätigten diese Ergebnisse für eine Reihe einfacher Kohlenwasserstoffe von Hexan bis Hexadecan und Arene.^[71, 72]

Abbildung 15 zeigt die bekannten Mikroemulsionsbereiche (wegen der Form als „Kahlweit-Fisch“ bekannt^[65]) in einem pseudoternären Phasendiagramm. Bei geringen Alkylpolyglycosid-Anteilen zwischen 5 und 25% sowie geringen Pentanolanteilen zwischen 3 und 10% bilden sich dreiphasige Mikroemulsionen. Interessanter für praktische Anwendungen sind einphasige Mikroemulsionen, die mit mehr als 25% Alkylpolyglycosid und mehr als 10% Pentanol im System entstehen. In Abbildung 15 sind die – fast identischen – Ergebnisse für zwei Alkylpolyglycoside eingezeichnet, ein

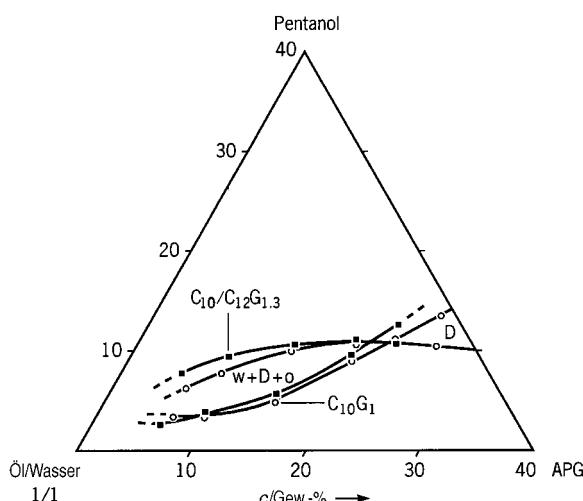


Abb. 15. Pseudoternäres Phasendiagramm für die Systeme Dodecan/Wasser (1/1), Pentanol, C_{10} -Monoglycosid ($C_{10}G_1$) und C_{10}/C_{12} -Alkylpolyglycosid ($DP = 1.3$; $C_{10}/C_{12}G_{1.3}$) bei 40°C .

hochreines C_{10} -Monoglycosid und ein C_{10}/C_{12} -Alkylpolyglycosid von technischer Reinheit mit einem Polymerisationsgrad von 1.3. Offensichtlich kompensiert im technischen Produkt der geringfügig höhere Polymerisationsgrad die etwas größere durchschnittliche Alkylkettenlänge. Eine andere Möglichkeit, ausgewogene hydrophile-lipophile Eigenschaften einzustellen besteht darin, den hydrophilen Emulgator Alkylpolyglycosid mit einem hydrophoben Coemulgator zu kombinieren.

Als Hilfe für praktische Formulierungsarbeiten hat sich die Darstellung der Mikroemulsionsphasen als Funktion von Formulierungsparametern (z.B. der Temperatur für Fettalkoholethoxylat-haltige Systeme) und Emulgatorkonzentration

bewährt.^[65, 73] Ein prinzipiell ähnliches Bild ergibt sich für Emulsionen aus Öl, Wasser und einer Emulgatormischung aus Alkylpolyglycosid und einem hydrophoben Coemulgator, wenn statt der Temperatur als Formulierungsparameter das Mischungsverhältnis von Alkylpolyglycosid zu hydrophobem Coemulgator variiert wird.^[74] Das System aus Dodecan, Wasser, C_{12}/C_{14} -Alkylpolyglycosid und Sorbitanmonolaurat (SML) als hydrophobem Coemulgator bildet beim spezifischen Emulgatormischungsverhältnis von 1:1 Mikroemulsionen (Abb. 16). Bei einem höheren SML-Anteil entstehen W/O-Emulsionen und bei höherem Alkylpolyglycosid-Anteil O/W-Emulsionen. Durch Variation der Gesamtemulgatorkonzentration taucht im Phasendiagramm wieder ein „Kahlweit-Fisch“ auf, in dessen Bauch eine dreiphasige Mikroemulsion und in dessen Schwanz eine einphasige Mikroemulsion vorliegen.

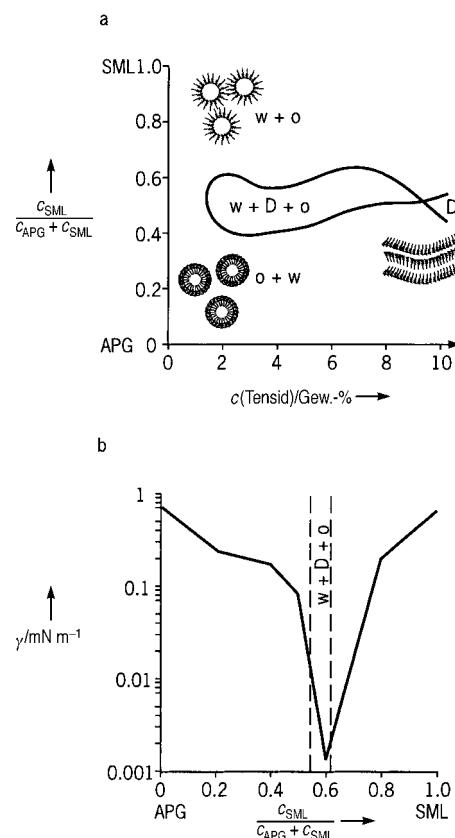


Abb. 16. a) Phasenverhalten des Systems Dodecan/Wasser (1/1), C_{12}/C_{14} -APG, Sorbitanmonolaurat in Abhängigkeit des Verhältnisses von APG zu SML als Funktion der Gesamtensidkonzentration; b) Grenzflächenspannung des Systems Dodecan/Wasser (1/1), C_{12}/C_{14} -APG, Sorbitanmonolaurat in Abhängigkeit des Verhältnisses von APG zu SML für eine Gesamtensidkonzentration von 1.5 Gew.-%.

Die Ähnlichkeit zwischen den Alkylpolyglycosiden und den Fettalkoholethoxylaten beschränkt sich nicht nur auf das Phasenverhalten, sondern findet sich auch im Verlauf der Grenzflächenspannung der Emulgatormischung wieder. Beim APG/SML-Verhältnis von 4:6 sind die hydrophilen-lipophilen Eigenschaften der Emulgatormischung ausgewogen, und die Grenzflächenspannung ist minimal. Bemerkenswert ist, daß mit der APG/SML-Mischung ein sehr niedrigliegendes Mini-

mum der Grenzflächenspannung (um 10^{-3} mN m $^{-1}$) auftritt, das noch einmal um eine Größenordnung niedriger liegt als beim Fettalkoholethoxylat-System.^[33, 65, 75]

Im Fall der Alkylpolyglycosid-haltigen Mikroemulsion beruht die hohe Grenzflächenaktivität darauf, daß das hydrophile Alkylpolyglycosid mit der voluminösen Polyglycosidkopfgruppe gerade im richtigen Mischungsverhältnis mit dem hydrophoben Coemulgator SML mit kleiner Kopfgruppe in der Öl-Wasser-Grenzfläche vorliegt. Anders als bei ethoxylierten nichtionischen Tensiden ist die Hydratisierung – und damit die effektive Größe der Kopfgruppe – kaum temperaturabhängig,^[54, 70, 76] was zur Formulierung temperaturstabiler Mikroemulsionen genutzt werden kann.^[77]

Um Alkylpolyglycosid-Mikroemulsionen für technische oder kosmetische Anwendungen nutzen zu können, sind maßgeschneiderte Formulierungen nötig, die bestimmte gewünschte Eigenschaften aufweisen. Abbildung 17 zeigt das

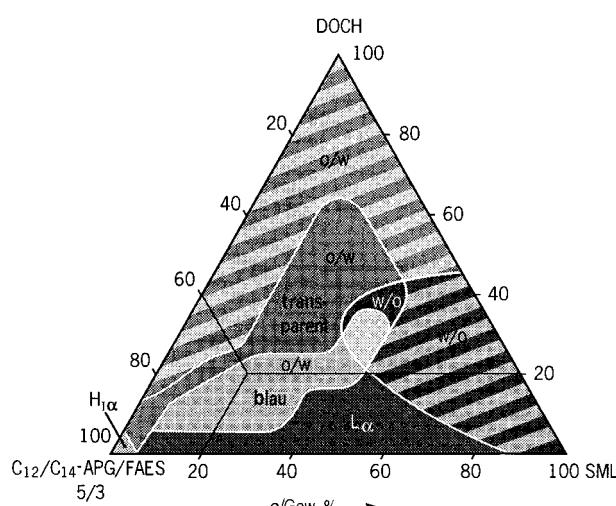


Abb. 17. Pseudoternäres Phasendiagramm für Emulsionssysteme mit 60 Gew.-% Wasser mit Diocetylcylohexan (DOCH), Sorbitanmonolaurat (SML) sowie Natriumlaurylethersulfat (einem FAES) und C₁₂/C₁₄-APG im Verhältnis 3:5 bei 25°C.

pseudoternäre Phasendreieck eines Fünfkomponenten-Systems aus kosmetischen Rohstoffen, das als Modellsystem für schäumende und zugleich rückfettende Körperreinigungsmittel dienen kann.^[78] Der Wassergehalt beträgt konstant 60 %, die Ölkomponente ist Diocetylcylohexan (DOCH). Als hydrophiler Emulgator dient hier eine 5:3-Mischung aus Alkylpolyglycosid und Fettalkoholethersulfat (FAES), das als stark schäumendes anionisches Tensid die Basis vieler Körperreinigungsmittel bildet. Als hydrophober Coemulgator wurde SML gewählt. Die angedeutete Formulierung im Bereich der blauen O/W-Emulsion enthält also 15 % Alkylpolyglycosid, 9 % FAES, 8 % SML, 8 % DOCH und 60 % Wasser. Ausgehend von einem öl- und coemulgatorfreien System liegt eine 40proz. APG/FAES-Mischung in Wasser als viskoser hexagonaler Flüssigkristall (H_{la}) vor. Bereits der Austausch eines geringen Teils des APG/FAES-Gemisches durch das hydrophobe Cotensid SML reicht aus, um eine niedrigviskose lamellare Phase (L_a) entstehen zu lassen. Bei Erhöhung des SML-Anteils bleibt die lamellare Phase

erhalten, die Viskosität steigt aber deutlich an und erreicht Werte, die sogar über denen der hexagonalen Phase liegen. Auch die lamellaren Phasen sind – wie die hexagonale Phase – strukturviskos.

Auf Ölzusatz reagieren die beiden Flüssigkristalle sehr unterschiedlich: Während der hexagonale Flüssigkristall nur sehr geringe Ölmengen aufnehmen kann, erstreckt sich der Existenzbereich der lamellaren Phase weit in Richtung von 100 % Öl. Dabei nimmt die Fähigkeit des lamellaren Flüssigkristalls, Öl aufzunehmen, mit steigendem SML-Anteil deutlich zu. Die Ölsolubilisierung führt zu einer Aufweitung des Schichtabstandes der Lamellen. Die Öl moleküle werden also im hydrophoben Inneren der lamellaren Schichten eingelagert und nicht in die palisadenartige Schicht parallel zu den Emulgatormolekülen eingebaut.

Bei höheren Ölanteilen entstehen blaue Emulsionen oder transparente Mikroemulsionen, die bei hohem SML-Anteil (über 50 % in der Emulgatormischung) vom W/O-Typ sind. Beim optimalen Mischungsverhältnis von hydrophilem APG/FAES-Gemisch zu hydrophobem SML erstreckt sich der Bereich der transparenten Mikroemulsion sehr weit in Richtung von 100 % Öl: Maximal lassen sich 60 % DOCH mikroemulgieren. Die Mikroemulsionen sind niedrigviskose und nahezu newtonsche Flüssigkeiten, wobei die W/O-Mikroemulsionen etwas viskoser sind als die O/W-Mikroemulsionen.

4.2. Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel

Alkylpolyglycoside werden in Handspül-, Reinigungs- und Waschmitteln eingesetzt. Sie weisen ausgeprägte Synergismen mit den anionischen Tensiden Alkylbenzolsulfonat (LAS), sekundärem Alkansulfonat (SAS) sowie Fettalkoholsulfaten (FAS) auf. Diese Synergismen sind größer als die, die bei Mischungen mit FAES auftreten (Abb. 18). Im Unterschied zu Alkylpolyglycosiden bestehen zwischen anderen nichtionischen Tensiden, wie Fettalkoholpolyglycoether (FAEO), und FAS keine Synergismen. Die synergistischen Wechselwirkungen zwischen Alkylpolyglycosid und den verschiedenen Primärternidsystemen ermöglichen es, bei gleichem Wirkstoffgehalt noch wirkungsvollere Produkte zu formulieren oder aber unter Beibehaltung des Leistungsniveaus den Wirkstoffgehalt herabzusetzen.

Die Schaummenge und die Schaumstruktur sowohl im Spülbad als auch unter fließendem Wasser bestimmen zwar nicht unmittelbar die Produktleistung, werden aber vom Verbraucher erlebt und sind daher für Kaufentscheidungen wichtig. Mit Alkylpolyglycosid steht ein nichtionisches Tensid zur Verfügung, das die Schaumeigenschaften des Produktes verbessern kann. Untersuchungen sowohl zur Schaumhöhe als auch zur Schaumstabilität bei mechanischem Einfluß können mit geeigneten Methoden durchgeführt werden. In Abbildung 19 sind die Ergebnisse von Untersuchungen mit verschiedenen Spülmittelkonzentraten auch unter Schmutzbelastung dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß das Alkylpolyglycosid-haltige Spülmittel einen elastischen und relativ schmutzunempfindlichen Schaum gibt.

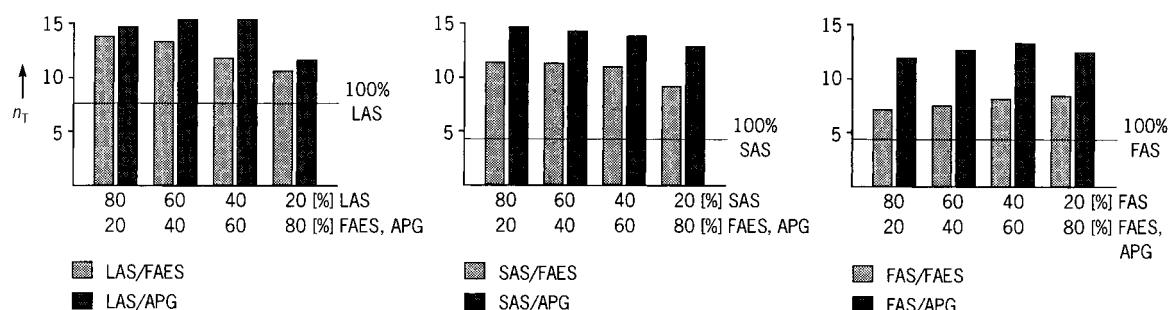


Abb. 18. Spülleistung von C_{12}/C_{14} -APG in Kombination mit Alkylbenzolsulfonat (LAS), sekundärem Alkansulfonat (SAS) sowie Fettalkoholsulfaten (FAS). Testmethode: „Tellertest“; Testverschmutzung: Rindertalg; Konzentration an aktiver Substanz 0.1 g L^{-1} ; $T = 50^\circ\text{C}$; Wasserhärte 16°d . Aufgetragen ist die Zahl der gespülten Teller, n_T , gegen die Tensid-Zusammensetzung.

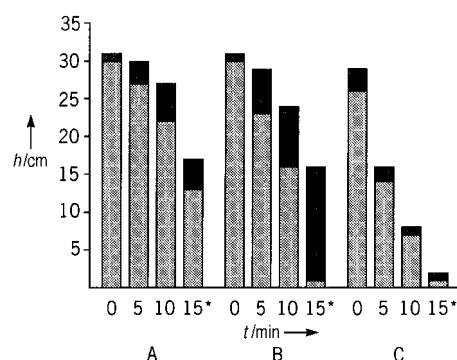


Abb. 19. Schaumverhalten von konzentrierten Handgeschirrspülmitteln. Testmethode: Stabilität des Schaums unter Belastung; Konzentration des Produkts 1 g L^{-1} ; $T = 50^\circ\text{C}$, Wasserhärte 16°d . h = Schaumhöhe; A = APG-haltiges Konzentrat, B = Glucamid-haltiges Konzentrat, C = Konzentrat auf SAS-Basis, * = unter mechanischer Belastung. Dunkelgraue Balken: Schaumhöhe ohne Verschmutzung; hellgraue Balken: Schaumhöhe nach Zusatz von Pflanzenöl.

Allzweckreiniger müssen wegen des breiten Spektrums an Verschmutzungen im Haushalt leistungsstark sowohl gegenüber emulgierbarem Öl- oder fetthaltigem Schmutz als auch gegenüber dispergierbaren festen Schmutzpartikeln sein. Alkylpolyglycoside weisen bereits an sich eine ausgezeichnete Reinigungsleistung auf, die man z. B. nach der Qualitätsnorm des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel (IPP)^[79] bestimmen kann. Die Reinigungsleistung kann durch geringe Zusätze an anionischen Tensiden und/oder polymeren Reinigungsverstärkern gesteigert werden. So ist es möglich, Produkte mit deutlich niedrigeren Tensidmengen anzubieten, die aber eine hohe Reinigungsleistung aufweisen. Allzweckreiniger mit besonders guter Hautverträglichkeit dürfen nicht alkalisch eingestellt sein, sondern sollten einen schwach sauren pH-Wert aufweisen. Mit Alkylpolyglycosiden steht ein Tensid zur Verfügung, bei dem die hohe Reinigungsleistung kaum durch Verschiebung des pH-Wertes herabgesenkt wird. Allzweckreiniger mit moderatem oder niedrigem Schaumvermögen werden heute vom Verbraucher bevorzugt. Das Schaumvermögen Alkylpolyglycosid-haltiger Reinigungsmittel lässt sich durch den Einsatz geringer Mengen an Seifen verringern oder durch Zugabe kleiner Mengen an anionischen Tensiden steigern. Mit Alkylpolyglycosiden lassen sich Konzentrate formulieren, die auch einen entsprechend höheren Gehalt an Bildern (Gerüststoffen, Waschkraftverstärkern) und Parfümölen aufweisen, ohne daß große

Mengen an Lösungsvermittlern (Hydrotropen) verwendet werden müssen.

In Waschmittelformulierungen kommt primär Alkylpolyglycosid mit einer C-Kettenlänge $n = 12, 14$ und einem DP-Wert von ca. 1.42 vor. Als nichtionisches Tensid liegen die anwendungstechnischen Schwerpunkte bevorzugt bei kosmetischen und fetthaltigen Verschmutzungen. In den heutigen Waschmittelformulierungen werden optimierte Tensidsysteme eingesetzt, die in der Regel auf Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden basieren. Alkylpolyglycoside treten in diesen Tensidmischungen bevorzugt als „Cotenside“ auf, welche das mengenmäßig überwiegende Leittensid in bezug auf die Waschleistung ergänzen oder übertreffen. Neben der Leistung spielt die Ästhetik der Waschmittel eine große Rolle. Wollwaschmittel z. B. sollen ein ausgeprägtes, stabiles Schaumbild aufweisen, das vom Verbraucher mit Leistung und Pflege verbunden wird. Für die Maschinenwäschefüllung führt die richtige Schaumhöhe auf der einen Seite zur Schonung des Textils, da die mechanische Belastung vermindert werden kann, auf der anderen Seite wird das Waschergebnis verschlechtert. Alkylpolyglycoside können im Zusammenspiel mit anionischen Tensiden das Schaumverhalten der Rezepturen ändern.

Alkylpolyglycoside wurden in Flüssigwaschmitteln erstmals 1989 eingesetzt. Durch Einsatz von Alkylpolyglycosiden ist es möglich, einen Teil der Hydrotrope, die nicht zum Waschergebnis beitragen, durch ein Tensid zu ersetzen. Überraschenderweise beeinflussen Alkylpolyglycoside die Kälte- und Lagerstabilität solcher Formulierungen positiv. Darüber hinaus gelang es, den Anteil der Triethanolaminseifen durch die analog wirkenden Natrium-/Kaliumseifen auszutauschen.^[80] Dadurch konnte auch das im Triethanolamin zu einem gewissen Anteil enthaltene Diethanolamin, aus dem sich Nitrosamine bilden können, vermieden werden. Weiterhin sind Alkaliseifen preisgünstiger, so daß durch den Einsatz von Alkylpolyglycosid insgesamt ein Preisvorteil der Rezeptur resultiert. Waschversuche ergaben, daß diese neuen Rezepte gegenüber den Vorgängerrezepturen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit besser abschneiden (Abb. 20). Während bei flüssigen Universalwaschmitteln mit optischen Aufhellern und Enzymen der Schwerpunkt auf hoher Leistung liegt, steht bei den Fein-/Wollwaschmitteln der Aspekt der Textilpflege stärker im Vordergrund. Diese Waschmittel sind im pH-neutralen Bereich formuliert. Um Farbverschiebungen zu

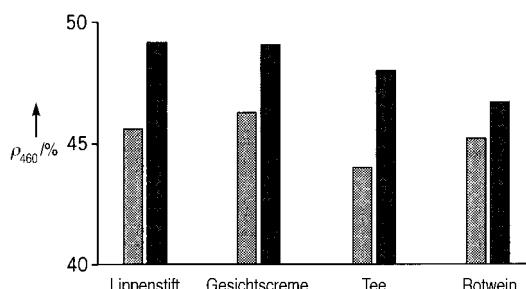


Abb. 20. Waschleistung von Universalwaschmitteln. Testmethode: Waschmaschine; Konzentration: 180 mL pro Waschbad (Miele-W-760-Waschmaschine), 60 °C, Wasserhärte 16°d. Aufgetragen ist der Reflexionsgrad ρ bei 460 nm gegen die Art der Verschmutzung; hellgraue Balken: Triethanolaminseifen; dunkelgraue Balken: Natriumseifen.

vermeiden, wird auf den Einsatz von optischen Aufhellern verzichtet.^[81]

Die Lagerstabilität von Enzymen in Flüssigformulierungen ist nach wie vor ein Problem. Wegen des hohen Tensidanteils werden die Enzyme deaktiviert und verlieren während der Lagerzeit ihre ursprüngliche Wirksamkeit. Um die Lagerstabilität von Enzymen, wie Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen, in Flüssigwaschmitteln zu verbessern, werden sowohl Stabilisatoren (Borate, Phosphonate, spezielle Ester) zugesetzt als auch die Tensidsysteme optimiert. Durch den Einsatz von Alkylpolyglycosiden, die gegenüber den sonst üblichen Stabilisatoren den Vorteil haben, zum Waschergebnis beizutragen, kann die Lagerstabilität von Enzymen in Flüssigwaschmitteln deutlich verbessert werden (Abb. 21).

Die mengenmäßig größte Gruppe, die Universalwaschmittel, basiert auf Rezepturen, die nahezu alle vorkommenden Schmutzarten beseitigen. Hier steht speziell die Waschleistung im Vordergrund. Aus diesem Grunde wird die Rezeptur deutlich alkalischer eingestellt, der pH-Wert solcher Mittel liegt im Bereich von pH 9.5 bis 10.5. Die Schmutzablösung wird dadurch stark verbessert. Außerdem werden die Universalwaschmittel mit einem Bleichsystem ausgestattet. Bleichbare Flecken wie solche von Tee, Kaffee und Rotwein werden so mühelos entfernt. Fett- und ölhaltige Verschmutzungen, z.B. Hautfett, Olivenöl, Lippenstift und Make-up, sind besonders bei niedrigen Temperaturen schwer entfernbare. Durch den Einsatz von Alkylpolyglycosid in pulvelförmigen Waschmitteln ist es möglich, speziell diese Flecken wesentlich besser zu entfernen.

4.3. Kosmetik

In den letzten Jahrzehnten wurden Fortschritte bei der Entwicklung von Rohstoffen für kosmetische Produkte hauptsächlich auf drei Gebieten erzielt:

- Milde und Schutz für die Haut,
- hohe Qualität durch Minimierung des Anteils an Nebenprodukten und Spurenverunreinigungen,
- ökologische Kompatibilität.

Damit verbunden nahm die Zahl der Parameter zu, die für neue Rohstoffe relevant sind; ihre Ermittlung durch subjektive und objektive

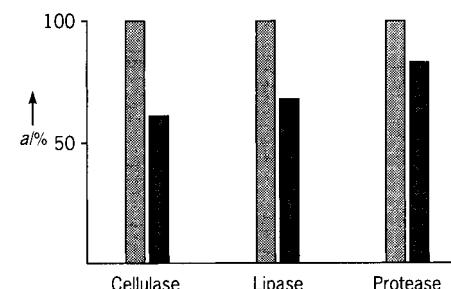


Abb. 21. Stabilität von Enzymen in Flüssigwaschmitteln. Testmethode: relative enzymatische Aktivität a nach einer Lagerzeit von 56 d bei Raumtemperatur; Formulierung: Flüssigwaschmittel, 42 % Tenside, pH = 8.0. Hellgraue Balken: Rezeptur mit 5 Gew.-% C₁₂/C₁₄-APG; dunkelgraue Balken: Rezeptur ohne C₁₂/C₁₄-APG.

Methoden wurde präziser. Hier weisen Alkylpolyglycoside interessante Eigenschaften für einen Einsatz in kosmetischen Produkten auf.

Der Zusatz von Alkylpolyglycosiden verändert beispielsweise die Rheologie von konzentrierten Tensidmischungen so, daß pumpbare und leicht verdünnbare Mischungen mit bis zu 60 % Aktivsubstanz hergestellt werden können. Diese konzentrierten Gemische von verschiedenen Verbindungen können als Rohstoffe oder Konzentrate bei der Produktion von kosmetischen Produkten wie Shampoos, Shampoo-Konzentraten, Duschböden und Schaumbädern eingesetzt werden. Die Zusammensetzung basiert auf anionischen Tensiden, z.B. Alkylethersulfaten, Betainen und/oder nichtionischen Tensiden. Sie sind augen- und hautverträglicher als konventionelle Systeme. Zusätzlich weisen sie hervorragende Schaum-, Viskositätsaufbau- und Herstellungseigenschaften auf. Hochaktive Konzentrate werden aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt, da sie eine leichte Handhabung und Verdünnbarkeit ohne Hydrolyse gewährleisten. Ein einfaches, charakteristisches Beispiel ist die Mischung aus einem Standardethersulfat und C₁₂/C₁₄-Alkylpolyglycosid im Verhältnis 2:1. Alkylpolyglycoside stören die Bildung der hochviskosen hexagonalen Phase von Ethersulfat, das wiederum die Kristallisation von Alkylpolyglycosid inhibiert (Abb. 22). Die Mischung ist oberhalb von 15 °C pumpbar und kann mit einem üblichen Mischungsverfahren verarbeitet werden.

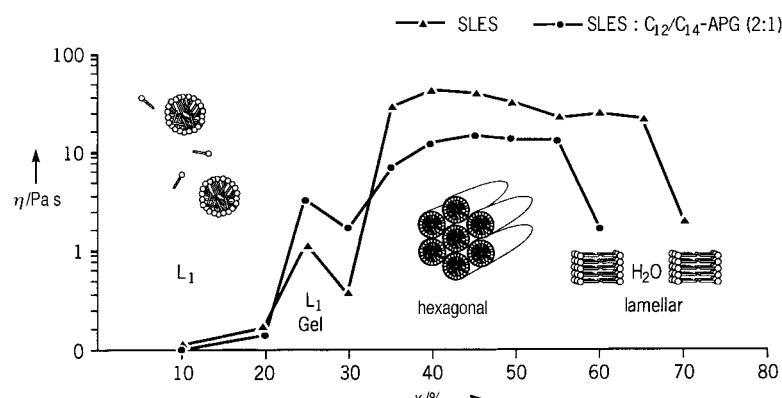


Abb. 22. Viskosität η von Natriumlaurylethersulfat (SLES) und C₁₂/C₁₄-APG in Mischungen, aufgetragen gegen den Tensidanteil x in der Mischung.

Während der Verdünnung durchläuft die Viskosität ein breites abgeflachtes Maximum bei 40–45 %.^[78]

Das Schaumverhalten ist ein unverzichtbares Qualitätsmerkmal bei kosmetischen Reinigungsformulierungen. Alkylpolyglycoside schäumen erheblich besser als Fettalkoholethoxylate. Das Schaumvermögen nimmt mit steigenden Anteilen an kurzkettigen Alkylpolyglycosiden zu. Sie ähneln damit Betainen und Sulfosuccinaten, erreichen aber nicht die Anschäumkinetik und das Schaumvolumen von Alkylethersulfaten.^[82–84] Alkylpolyglycoside können auch den Schaum von anionischen Tensiden in hartem Wasser und in Gegenwart von Sebum (Talg) stabilisieren, so daß bis zu 20 % des Gesamttensidgehalts eingespart werden kann, ohne die guten Schaumeigenschaften zu verlieren.^[82, 84] Die Schaumstruktur von Alkylethersulfaten und Alkylpolyglycosiden ist mit digitaler Bildverarbeitung untersucht worden, auf der Basis der so erhaltenen Befunde können die untersuchten Eigenschaften besser verstanden werden.^[82, 84] Der Schaum von Alkylpolyglycosiden ist feiner – bezogen auf die Teilchengröße – und cremiger als der Schaum von Fettalkoholethersulfat (Abb. 23).

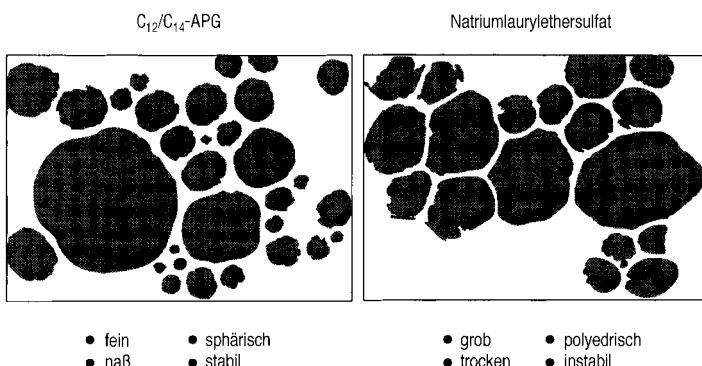


Abb. 23. Schaumstruktur von C₁₂/C₁₄-APG und Natriumlaurylethersulfat nach 15 min.

Alkylpolyglycoside mit Alkylkettenlängen $n > 12$ bilden in Lösungen anionischer Tenside stäbchenförmige gemischte Mizellen und führen so zu einer bemerkenswerten Viskositätserhöhung.^[82, 85] Dieser Effekt ist in Standard-Ethersulfat-formulierungen etwas schwächer als mit Alkanolamiden, aber stärker ausgeprägt mit Sulfosuccinaten und hochethoxylierten Alkylethersulfaten, die kaum mit Alkanolamiden verdickt werden können. Formulierungen von Alkylpolyglycosiden mit anionischen Tensiden können am besten durch Zusatz von polymeren Verdickern, wie Xanthan, Alginaten, ethoxylierten Estern und Carbomeren, verdickt werden.

Die günstigen Eigenschaften von Alkylpolyglycosiden gegenüber Haut zeigen sich auch in den prophylaktischen und pflegenden Eigenschaften gegenüber Haar. Die Spannkraft von kaltgewellten Haarsträhnen wird durch die Behandlung mit Lösungen von Alkylpolyglycosiden deutlich weniger herabgesetzt als mit Standard-Ethersulfatlösungen.^[82, 84] Die Adsorption von Tensiden an Haaren kann qualitativ durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt werden. Beide Tenside wurden an der Haaroberfläche durch XPS nachgewiesen. Bei einer Mehrfachbehandlung mit Natrium-

laurylethersulfat tritt keine Veränderung des XPS-Signals auf, während mit Laurylpolyglycosid der Sauerstoffgehalt auf der Oberfläche leicht ansteigt und infolgedessen die durch die Oxogruppe hervorgerufenen Signale intensiver werden. Das beweist, daß Alkylpolyglycoside besser auf Haar aufziehen und dort fixiert werden (substantiver sind) als Standardethersulfate. Die Substantivität von Tensiden beeinflußt die Kämmbarkeit der Haare.

Neben den beschriebenen Anwendungen und dem Einsatz von Alkylpolyglycosiden für Emulsions- und Mikroemulsionssysteme können diese Substanzen auch in weiteren kosmetischen Produkten eingesetzt werden. Als Beispiele seien Seifen und Syndets (*synthetische Detergentien*) sowie Zahnpasten genannt. Darüber hinaus ist C₁₂/C₁₄-Alkylpolyglycosid ein effektiver Booster für bestimmte antibakterielle Substanzen wie Chlorhexidin. In Gegenwart von Alkylpolyglycosiden kann der Anteil dieser Substanzen auf etwa ein Viertel der ursprünglichen Menge verringert werden, ohne die bakteriziden Eigenschaften zu verlieren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die physikalisch-chemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften beweisen, daß Alkylpolyglycoside eine Produktklasse umweltverträglicher nichtionischer Tenside sind, die neue Konzepte für Leistung, Kompatibilität und Pflegeeigenschaften in unterschiedlichen Produkttypen bereitstellen. Alkylpolyglycoside sind multifunktionelle Rohstoffe, die ihren Platz in modernen Formulierungstechniken suchen und erst am Anfang ihrer Möglichkeiten für den breiten Einsatz in verschiedenen Anwendungsbereichen stehen.

Eingegangen am 12. Juni 1997 [A 234]

- [1] a) M. Biermann, F. Lange, R. Piorr, U. Ploog, H. Rutzen, J. Schindler, R. Schmid in *Surfactants in Consumer Products—Theory, Technology and Application* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1986**, S. 99–105; b) H. Baumann, M. Biermann in *Nachwachsende Rohstoffe, Perspektiven für die Chemie* (Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH, Weinheim, **1993**, S. 33–55; c) P. Jürges, A. Turowski in *Perspektiven Nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Hrsg.: H. Eierdanz), VCH, Weinheim, **1996**, S. 61–70; d) H. Kelkenberg, *Tenside Surfactants Deterg.* **1988**, 25, 8–13.
- [2] a) E. Fischer, *Ber. Disch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 2400–2412; b) H. Th. Böhme AG, DRP 593422, **1931**; c) H. Th. Böhme AG, DRP 611055, **1933**; H. Bertsch, G. Rauchalles (H. Th. Böhme AG), US-A 2049758, **1933** [*Chem. Abstr.* **1936**, 30, 6582(5)]; d) J. Knaut, G. Kreienfeld, *Chimica Oggi* **1993**, 41–46.
- [3] a) B. Fabry in Lit. [3b], S. 211–223; b) *Alkyl Polyglycosides—Technology, Properties and Applications* (Hrsg.: K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll), VCH, Weinheim, **1997**.
- [4] a) R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 213–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 212; b) R. R. Schmidt in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: E. Winterfeldt), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 33–64; c) P. Sinaÿ, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 519; d) K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1503–1531.
- [5] a) P. Schulz, *Chimica Oggi* **1992**, 33–38; b) M. Biermann, K. Schmid, P. Schulz, *Starch/Stärke* **1993**, 45, 281–288.
- [6] a) F. Wagner, S. Lang, *Proceedings 4th World Surfactants Congress, Vol. I*, Barcelona (Spanien), **1996**, S. 124–137; b) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 828–834; c) D. G. Drueckhamer, W. J. Hennen, R. L. Pederson, C. F. Barbas III, C. M. Gautheron, T. Krach, C.-H. Wong, *Synthesis* **1991**, 499–525; d) E. N. Vulson, R. Patel, J. E. Beecher, A. T. Andrews, B. A. Law, *Enzyme Microb.*

- Technol.* **1990**, *12*, 950–954; e) K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, *25*, 930–935; f) K. G. I. Nilsson, *Trends Biotechnol.* **1988**, *6*, 256–264.
- [7] a) J. Defaye, C. Pedersen, *Zuckerindustrie* **1991**, *116*, 271–276; b) J. Defaye, E. Wong, C. Pedersen (Beghin-Say S.A.), FR-B 2567891, **1984** [*Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 227221h].
- [8] a) M. Hayashi, S. Hashimoto, R. Noyori, *Chem. Lett.* **1984**, 1747–1750; b) W. A. Szarek, G. Grynkiewicz, B. Doboszewski, G. W. Hay, *ibid.* **1984**, 1751–1754.
- [9] A. Michael, *Am. Chem. J.* **1879**, *1*, 305–316.
- [10] a) W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 957–981; b) P. Rosevear, T. Van Aken, J. Baxter, S. Ferguson-Miller, *Biochemistry* **1980**, *19*, 4108–4115.
- [11] A. C. West, C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1333–1335.
- [12] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 763–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 731.
- [13] R. R. Schmidt, M. Reichrath, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 497–499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 466.
- [14] M. A. Colley, *Ann. Chim. Phys. IV* **1870**, *21*, 363–377.
- [15] A. Gautier, *Bull. Soc. Chim.* **1874**, *22*, 145–147.
- [16] a) B. Capon, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 407–498; b) R. J. Ferrier, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1970**, *14*, 389–429.
- [17] a) E. Fischer, L. Beensch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2478–2486; b) E. Fischer, *ibid.* **1895**, *28*, 1145–1167; c) E. Fischer, B. Helferich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *383*, 68–91.
- [18] a) D. E. Koeltzow, A. D. Urfer, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1651–1655; b) A. J. J. Straathof, H. van Bekkum, A. P. G. Kieboom, *Starch/Stärke* **1988**, *40*, 229–234, 438–440; c) T. Böcker, J. Thiem, *Tenside Surfactants Deterg.* **1989**, *26*, 318–324.
- [19] R. Eskuchen, M. Nitsche in Lit. [3b], S. 9–22.
- [20] a) K. Hill, W. Wuest, J. Wollmann, M. Biermann, H. Rossmaier, R. Eskuchen, A. Bruns, G. Hellmann, K. H. Ott, W. Winkle, K. Wollmann (Henkel KGaA), DE-B 3833780, EP-B 0437460, **1988** [*Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 99889]; b) S. Schmidt (Hüls AG), EP-B 0495174, **1991** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 194056]; c) M. J. Bergfeld, J. Seifert (Akzo Nobel N.V.), EP-B 0617045, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 217198]; d) N. Ripke (Hüls AG), DE-B 4006192, EP-B 0448799, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 235219]; e) G. Wolf, H. Wolf (BASF AG), DE-B 4227752, WO-A 9404544, **1992** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 271067].
- [21] a) M. Biermann, K. Hill, W. Wuest, R. Eskuchen, J. Wollmann, A. Bruns, G. Hellmann, K. H. Ott, W. Winkle, K. Wollmann (Henkel KGaA), DE-B 3723826, EP-B 0301298, **1987** [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 195187]; b) A. Oberholz, J. Kahsnitz, S. Schmidt (Hüls AG), EP-B 0482325, **1990** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 29138]; c) R. W. P. Short (Staley A.E. Mfg. Co.), EP-B 0099183, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 7592]; d) P. Schulz, R. Eskuchen (Henkel KGaA), DE-B 4138250, WO-B 9310133, **1991** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 252610].
- [22] W. Ruback, S. Schmidt in *Carbohydrates as Organic Raw Materials III* (Hrsg.: H. van Bekkum, H. Röper, A. G. J. Vorhagen), VCH, Weinheim, **1996**, S. 231–253; b) J. Kahsnitz, S. Schmidt, A. Oberholz (Hüls AG), EP-B 0514627, **1991** [*Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 255256].
- [23] a) H. Waldhoff, J. Scherler, M. Schmitt, J. R. Varvil in Lit. [3b], S. 23–38; b) N. Buschmann, F. Hülsköter, A. Kruse, S. Wodarczak, *Fett/Lipid* **1996**, *98*, 399–402; c) R. Spilker, B. Menzebach, U. Schneider, I. Venn, *Tenside Surfactants Deterg.* **1996**, *33*, 21–25; d) N. Buschmann, S. Wodarczak, *ibid.* **1995**, *32*, 336.
- [24] a) Y.-Z. Lai, F. Shafizadeh, *Carbohydr. Res.* **1974**, *38*, 177–187; b) G. R. Ponder, G. N. Richards, *ibid.* **1990**, *208*, 93–104.
- [25] a) J. E. Davis, J. C. Letton (Procter and Gamble Co.), US-A 504647, EP-B 0132043, **1983** [*Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 149713]; b) P. M. McCurry, W. Kozak, C. Pickens (Henkel KGaA), WO-A 9007516, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 122966]; c) P. M. McCurry, Jr., R. Eskuchen, P. Schulz (Henkel KGaA), US-A 5478930, **1993** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 235583]; d) J. C. Letton (Procter and Gamble Co.), US-A 536472, EP-B 0132046, **1983** [*Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 149712]; e) K. Hill, M. Wenthen, H.-P. Köhler (Henkel KGaA), DE-B 3927919, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 145856].
- [26] a) K. Böge, Dissertation, Universität Göttingen, **1993**; b) K. Böge, L. F. Tietze, *Fett/Lipid* **1998**, *100*, im Druck.
- [27] W. Johannsbauer, H. Koerner, M. Nitsche (Henkel KGaA), DE-B 3932173, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 29834].
- [28] a) A. Yamamuro, M. Amau, T. Fujita, K. Aimono, A. Kimura (Kao Corp.), EP-B 0388857, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 185923]; b) H. Lueders (Hüls AG), EP-B 0306650, **1987** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 60020]; c) N. Ripke, P. Hofmann (Hüls AG), EP-B 389753, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 64792]; d) P. Schulz, S. Mueller, S. Hammelstein, K. Neary (Henkel KGaA), DE-B 3940827, WO-A 9109043, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 136640]; e) M. Weuthen, A. Werdehausen, W. Wuest, G. Panthel, U. Hees (Henkel KGaA), DE-B 4142592, WO-A 9313113, **1991** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 57222]; f) P. M. McCurry, Jr., J. D. Beaulieu (Henkel Corp.), US-A 5432275, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 290263].
- [29] H. Sawada, H. Nagumo, T. Koike, A. Kimura, A. Yamamuro (Kao Corp.), EP-B 0387913, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 143902].
- [30] D. Nickel, H. D. Speckmann, W. von Rybinski, *Tenside Surfactants Deterg.* **1995**, *32*, 470–474.
- [31] K. Shinoda, T. Yamaguchi, R. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *34*, 237–241.
- [32] D. Nickel, C. Nitsch, P. Kurzendorfer, W. von Rybinski, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1992**, *89*, 249–252.
- [33] F. Jost, H. Leiter, M. J. Schwuger, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 554–561.
- [34] B. Y. Zhu, M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *99*, 435–442.
- [35] R. Wüstnek, G. Wasow, *Tenside Surfactants Deterg.* **1996**, *33*, 130–137.
- [36] R. Hofmann, D. Nickel, W. von Rybinski, *Tenside Surfactants Deterg.* **1994**, *31*, 63–66.
- [37] R. Miller, K. Lunkenheimer, *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 273–276.
- [38] E. M. Kutschmann, G. H. Findenegg, D. Nickel, W. von Rybinski, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 565–571.
- [39] *Technological Applications of Dispersions* (Hrsg.: R. B. McKay), Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [40] M. J. Schwuger, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 258–264.
- [41] *Surface Chemistry of Froth Flotation* (Hrsg.: J. Leja), Plenum, New York, **1982**.
- [42] W. von Rybinski, M. J. Schwuger in *Nonionic Surfactants Physical Chemistry* (Hrsg.: M. J. Schick), Marcel Dekker, New York, **1987**, S. 45–107.
- [43] D. Nickel, W. von Rybinski, E. M. Kutschmann, C. Stubenrauch, G. H. Findenegg, *Fett/Lipid* **1996**, *98*, 363–369.
- [44] G. A. Smith, A. L. Zulli, M. D. Grieser, M. C. Counts, *Colloids Surf. A* **1994**, *88*, 67–73.
- [45] S. Fukushima, S. Kumagai, *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *42*, 539–544.
- [46] C. Ma, Y. Xia, *Colloids Surf.* **1992**, *68*, 171–177.
- [47] P. Chandar, P. Somasundaran, N. J. Tarro, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *117*, 31–46.
- [48] A. M. Gaudin, D. W. Fuerstenau, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **1955**, *202*, 958.
- [49] F. Nilsson, O. Söderman, *Langmuir* **1996**, *12*, 902–908.
- [50] P. Sakya, J. M. Seddon, R. H. Templer, *J. Phys. II* **1994**, *4*, 1311–1331.
- [51] R. A. Mackay in *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry* (Hrsg.: M. J. Schick), Marcel Dekker, New York, **1987**, S. 297.
- [52] G. Platz, C. Thunig, J. Pölleke, W. Kirchhoff, D. Nickel, *Colloids Surf. A* **1994**, *88*, 113–122.
- [53] K. Fukuda, O. Södermann, B. Lindman, K. Shinoda, *Langmuir* **1993**, *9*, 2921–2925.
- [54] D. Balzer, *Langmuir* **1993**, *9*, 3375–3384.
- [55] M. J. Schick, *J. Colloid Sci.* **1962**, *17*, 801–813.
- [56] L. Marszall, *Langmuir* **1988**, *4*, 90–93.
- [57] G. Platz, C. Thunig, H. Hoffmann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 667–677.
- [58] EEC, Commission Regulation (EC) No. 1488/94, 24. Juni 1994, *Off. J. Europ. Comm. L* **161**, 29. Juni 1994.
- [59] J. Steber, W. Guhl, N. Stelter, F. R. Schröder in Lit. [3b], S. 177–190.
- [60] *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Volume 1, Section 3: Degradation and Accumulation*, OECD, Paris, **1993**.
- [61] EEC, Council Directive, 31. März 1982 (82/242/EEC), *Off. J. Europ. Comm. L* **109**, 22. April 1982.
- [62] EEC, Guidance Document of the Competent Authorities for the Implementation of Directive 79/831/EEC, Doc. XI/861/86 final.

- [63] a) W. Matthies, *Parfum. Kosmet.* **1992**, 73, 80; b) COLIPA, *Cosmetic Product Guidelines for the Assessment of Human Skin Compatibility*, Brüssel, **1995**.
- [64] W. Aulmann, W. Sterzel in Lit [3b], S. 151–167.
- [65] M. Kahlweit, R. Strey, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 655–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 654–668.
- [66] K. Shinoda, H. Kunieda in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 1 (Hrsg.: P. Becher), Marcel Dekker, New York, **1983**, S. 337–367.
- [67] T. Förster, W. von Rybinski, A. Wadle, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, 58, 119–149.
- [68] G. G. Warr, C. J. Drummond, F. Grieser, B. W. Ninham, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4581–4586.
- [69] W. D. Clemens, *Ber. Forschungszentrum Jülich* **1994**, 3028.
- [70] D. Balzer, *Tenside Surfactants Deterg.* **1991**, 28, 419–427.
- [71] M. Kahlweit, G. Busse, B. Faulhaber, *Langmuir* **1995**, 11, 3382–3387.
- [72] H. Kahl, K. Kirmse, K. Quitzsch, *Tenside Surfactants Deterg.* **1996**, 33, 26–32.
- [73] T. Förster, B. Guckenbiehl, H. Hensen, W. von Rybinski, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **1996**, 101, 105.
- [74] G. H. Findenegg et al., noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [75] R. Aveyard, B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **1989**, 5, 1210–1217.
- [76] R. Hofmann, D. Nickel, W. von Rybinski, G. Platz, J. Pölike, Ch. Thunig, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **1993**, 93, 320.
- [77] T. Förster, B. Guckenbiehl, A. Ansmann, H. Hensen, *Proceedings Forum Cosmeticum*, Salzburg (Österreich), **1996**.
- [78] T. Förster, H. Hensen, R. Hofmann, B. Salka, *Cosmet. Toiletries* **1995**, 110, 23–29.
- [79] IPP Quality Standard, *Seifen Oele Fette Wachse* **1986**, 112, 371.
- [80] K. Schwadtke, E. Smulders, E. Sung (Henkel KGaA), DE-A 3920480, 1989.
- [81] R. Puchta, P. Krings, H. M. Wilsberg, *Seifen Oele Fette Wachse* **1990**, 116, 241–245.
- [82] P. Busch, H. Hensen, H.-U. Krächter, H. Tesmann, *Cosmet. Toiletries Manuf. Worldwide* **1994**, 123.
- [83] K. H. Schrader, *Euro Cosmetics* **1994**, 18.
- [84] P. Busch, H. Hensen, H. Tesmann, *Tenside Surfactants Deterg.* **1993**, 30, 116.
- [85] B. Salka, *Cosmet. Toiletries* **1993**, 108, 89.