

Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH: Isosorbide-based Value Products

Schlussbericht

ZE : BASF Personal Care and Nutrition GmbH
(ehem. Cognis GmbH)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf

FKZ :
22026107
GZ: PM 3333-220-261-07

Vorhabenbezeichnung:

Im Rahmen des geförderten Projektes stellt die Firma Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH Isosorbid-Derivate her und bewertet diese in kosmetischen Anwendungen und in Wasch- und Reinigungsmitteln (Geschäftsbereich Care Chemicals).

Laufzeit des Vorhabens:

Oktober 2008 – Juni 2011

Berichtszeitraum:

Oktober 2008 – Juni 2011

Inhaltsverzeichnis

I. Ziele	2
1.1 Aufgabenstellung	2
1.2 Stand der Technik	3
1.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
II. Ergebnisse	6
2.1 Erzielte Ergebnisse	6
2.1.1. Isosorbid Ester	8
2.1.2. Isosorbid Ether	11
2.1.3. Isosorbid Sulfate	12
2.1.4. Isosorbid Sulfosuccinate	13
2.1.5. Isosorbid Alkoxylate & Hydroxyether	14
2.1.6. Isosorbid Glycerylether	17
2.1.7 Isosorbid Phosphate	18
2.1.8. Isosorbid Polymere	19
2.2 Verwertung	19
2.3 Erkenntnisse von Dritten	21
2.4 Veröffentlichungen	22

I. Ziele

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des von der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe geförderten Projektes „Isosorbide-based Value Products“ sollte die Eignung von Isosorbid als neuer Rohstoff für die Herstellung von Produkten mit Anwendung in der Kosmetik- bzw. in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie geprüft werden.

Typische Produkte für Personal und Home Care Anwendungen können Tenside, Emulgatoren, Öle, Wachse, Verdickungs- und Perlglanzmittel, Moisturizer, Hair Styling Produkte sowie spezielle Additive sein, um ein paar Beispiele zu nennen. Isosorbid ist für diese Anwendungen ein interessanter Baustein, da er zum einen vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wird und damit ein ideales Startmaterial für die Herstellung nachhaltiger, innovativer Produkte ist und zum anderen über zwei Alkoholgruppen verfügt, die für eine weitere Funktionalisierung zur Verfügung stehen.

Hierfür sollte eine Vielzahl von Derivaten hergestellt und in breiten Screeningtests bewertet werden, wobei auch die generelle Machbarkeit der Synthesen nach unseren Anforderungen sowie das Risiko durch die Verwendung eines neuen Rohstoffes (Verfügbarkeit, Preis, Up-Scaling, Markteinschätzung, Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen...) betrachtet werden sollte.

Zur Derivatisierung sollten bevorzugt Reaktionspartner (und Reaktionsbedingungen) zum Einsatz kommen, die selbst einen positiven Beitrag zur Nachhaltigkeit des Endproduktes leisten.

Bei der Performance des Endproduktes wird besonderer Wert darauf gelegt, dass die Isosorbid-basierten Derivate neben dem Nachhaltigkeitsaspekt die gleiche Leistung wie etablierte, petrochemisch basierte Produkte aufweisen bzw. sogar anwendungsspezifische Vorteile gegenüber diesen zeigen und auf diese Weise die Nachfrage nach innovativen, nachhaltigen und leistungsstarken Produkten befriedigen können.

Parallel zu der Produktentwicklung sollte eine Patentstrategie gefunden und umgesetzt werden, die einen umfassenden Schutz für unsere Neuentwicklungen liefert.

1.2 Stand der Technik

Isosorbid ist ein zuckerbasierter, cyclischer Diol, der in den letzten Jahren mehr und mehr als möglicher Synthesebaustein in wissenschaftlichen sowie industriellen Kreisen diskutiert wurde.

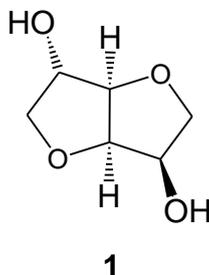


Abb. 1: Isosorbid (1,4:3,6-Dianhydrosorbitol oder -glucitol) (1).

Erste wissenschaftliche Arbeiten zur Dehydratisierung von Hexitolen begannen schon in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts^[1]. Aber erst mit seiner kommerziellen Verfügbarkeit ist Isosorbid ins Blickfeld industrieller Forschungsgruppen als mögliche neue, biomasse-basierte Plattformchemikalie gerückt.

Isosorbid kann ausgehend von geeigneten Polysacchariden nach Hydrolyse zu D-Glucose und anschließender Reduktion zu D-Sorbitol durch intramolekulare, zweifache Dehydratisierung erhalten werden. Als Rohstoffquelle wird großtechnisch Stärke eingesetzt, aber es sind auch erste Arbeiten ausgehend von Cellulose bekannt geworden.^[2] Eine Vielzahl von möglichen Reaktionsbedingungen sind in der Patentliteratur beschrieben. Je nach Reaktionsbedingungen und Auswahl des Rohstoffes entstehen in unterschiedlichem Maße andere isomere Dianhydrohexitole (Isoidid, Isomannid) als Nebenprodukte.

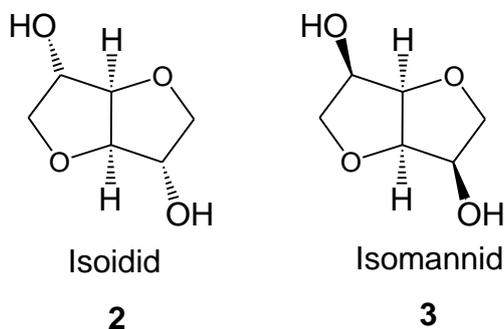


Abb. 2: Stereoisomere von Isosorbid: Isoidid (2) und Isomannid (3).

[1] R. Montgomery *et al.*, *J. Chem. Soc.* **1946**, 390-393; S. Stolzberg *et al.*, *JACS* **1946**, 68, 919-921; R. C. Hockett *et al.*, *JACS* **1946**, 68, 927-930; J. Müller, U. Hoffmann, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, US1757468, **1930**.

[2] R. M. de Almeida *et al.*, *ChemSusChem* **2010**, 3, 3, 325-328 ; G. Liang *et al.*, *Green Chem.* **2011**, 13, 4, 839-842.

In den letzten Jahren wurde die Anwendung von Isosorbid und seinen Derivaten in vielen Gebieten geprüft, besonders im Bereich der Polymerchemie^[3],^[4]. So beschreiben z. B. M. Jaffe *et al.*^[4] die Eignung von Isosorbidglycidylethern als Duroplast, bzw. von Isosorbid selbst als Monomer für die Herstellung von Thermoplasten^[5],^[6],^[7],^[8]. Einige Ester oder Ether können als Weichmacher^[9] für bestimmte Kunststoffe eingesetzt werden.

Aber auch in anderen Bereichen sollen Isosorbiderivate eingesetzt werden: Spezielle Ester zeigen eine gute Leistung als UV-Absorber^[4]; daher könnte über einen Einsatz in Sonnenschutzmitteln nachgedacht werden.

Isosorbidnitrate finden einen breiten Einsatz in der Medizin.^[10]

In kosmetischen Formulierungen, denen unser Hauptinteresse bei der Entwicklung neuer Isosorbid-basierter Produkte gilt, sind Isosorbidester als Nebenprodukte schon seit langem enthalten, da bereits eingesetzte Sorbitanester stets Spuren der entsprechenden Isosorbidester enthalten.^[11] Sorbitanester werden industriell u.a. in der Nahrungsmittelindustrie aber auch in der Kosmetikindustrie als Emulgatoren eingesetzt.^[12]

Aber auch Isosorbid selbst bzw. seine Derivate werden in Ansätzen bereits gezielt in der Kosmetik genutzt bzw. diskutiert. Isosorbid ist für seine hygroskopischen Eigenschaften bekannt und könnte daher als Feuchthaltemittel eingesetzt werden.^[13] In Isosorbiddiglycerin sind diese Eigenschaften noch verstärkt, sodass dieser hydrophile Ether als grüner Polyethylenglycol-Ersatz in kosmetischen Formulierungen angedacht ist.^[4]

Dimethylisosorbid findet wegen seiner excellenten Lösungsmittleigenschaften^[14],^[15] einen breiten Einsatz in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.^[16]

[3] F. Fenouillot, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 578-622.

[4] M. Jaffe *et al.*, Sugar-Based Chemicals for Environmentally Sustainable Applications, **2010**, in Contemporary Science of Polymeric Materials (ed. L. Korugic-Karasz), ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, DC, chapter 1.

[5] H. Bengs *et al.*, U.S. patent 6,342,300 B1, Celanese Ventures GmbH, **2002**.

[6] H. R. Kricheldorf, *Polym. Rev.* **1997**, 37, 599-631.

[7] H. R. Kricheldorf *et al.*, *J. Macromol. Sci.*, Part A: Pure Appl. Chem. **2007**, 44, 679-684.

[8] J. Thie, H. Lüders, *Polym. Bull.* **1984**, 11, 365-369.

[9] P. Fuertes, H. Wyart, Roquette Frères, **2006**, WO2006103338.

[10] U. Thadani *et al.*, *Drugs of Today* **2008**, 44, 12, 925-937.

[11] M. R. Sahasrabudhe, R. K. Chadha, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **1969**, 46, 1, 8-12.

[12] Cottrell, T. and Peij, J. V. (**2007**) Sorbitan Esters and Polysorbates, in Emulsifiers in Food Technology (ed R. J. Whitehurst), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 162-185.

[13] M. Jaffe *et al.*, Synthesis and Characterization of Isosorbide Derived Polyols as Highly Effective Humectants, Bioengineering Conference, Proceedings of the 2010 IEEE 36th Annual Northeast, **2010**, 1-2.

[14] EP1216685 A2, Johnson & Johnson Consumer, **2001**.

Isosorbid wird ein großes Potential zugeschrieben, jedoch sind viele denkbare Anwendungen noch nicht kommerziell umgesetzt worden. Das liegt zum einen daran, dass erst in den letzten Jahren Isosorbid mehr und mehr zu einem in industriellem Maßstab verfügbaren Rohstoff geworden ist. Ein anderer Faktor, der den Einsatz in vielen Polymeranwendungen erschwert ist die geringere Reaktivität der sekundären OH-Gruppen im Vergleich zu anderen Monomeren und die begrenzte Thermostabilität (Farbverschlechterung bei erhöhten Temperaturen bedingt durch Oxidation).^[3]

1.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen dieses Projektes ist Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH eine Kooperation mit der französischen Firma Roquette Frères (Lestrem) eingegangen, die an dem vom französischen Staat und der EU geförderten BioHub-Programm zusammen mit anderen industriellen Partnern nicht nur teilnimmt sondern dieses auch leitet.

Die Zielsetzung dieses biotechnologischen Programms ist es, ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen neue Chemikalien verfügbar zu machen, die als Ersatz für erdöl-basierte Chemikalien dienen können. Dabei ist auch der Aufbau von integrierten Bioraffinerien angedacht.

Als einer der größten Produzenten von Stärke bzw. Stärkederivaten bietet Roquette eine Vielzahl an aus nachwachsenden Rohstoffen produzierten Folgeprodukten an. Eins dieser Folgeprodukte ist Isosorbid, deren industrielle Verfügbarkeit für uns durch das Zustandekommen der Kooperation und der guten Zusammenarbeit mit Roquette sichergestellt werden konnte und grundlegende Voraussetzung für den Beginn der Arbeiten mit Isosorbid war.

Im Rahmen dieses Projektes wurde uns von Roquette Isosorbid in verschiedenen Qualitäten zur Verfügung gestellt.

[15] US2002/0192173A1, The Procter & Gamble Company, **2002**.

[16] V. Molinier *et al.*, *J. Surfact Deterg* **2009**, 12, 371-378.

II. Ergebnisse

Wegen der Vielzahl an Folgeprodukten, die ausgehend von Isosorbid denkbar sind, wurde zunächst die generelle Vorgehensweise abgestimmt.

Es war geplant, zunächst möglichst viele Derivate im Labormaßstab darzustellen, die dann in einem breiten Screening hinsichtlich ihrer Eignung für Personal Care oder Home Care Anwendungen getestet werden sollten.

Typische erste Anwendungstests können Schaum- und Viskositätstests, sensorische Beurteilungen, Bestimmung der Waschleistung aber auch das Sammeln grundlegender Formulierungserfahrungen mit dieser neuen Substanzklasse sein.

Sobald interessante Eigenschaften gefunden werden, muss entschieden werden, ob die ersten Testergebnisse Erfolg versprechend sind, sodass ein neues Projekt mit diesem Kandidaten und einer konkreten Anwendungsidee gestartet werden kann. Sofern dies der Fall ist, sollen diese Projekte schwerpunktmäßig bearbeitet und vorangetrieben werden. Mit dem Basisscreening soll dennoch, wenn auch mit verminderter Kapazität, fortgefahren werden.

2.1 Erzielte Ergebnisse

Isosorbid (1,4:3,6-Dianhydrosorbitol) verfügt über zwei sekundäre Alkoholgruppen, von denen eine in exo- und die andere in endo-Position zum Ring steht. Aufgrund der Stereochemie weisen beide OH-Gruppen unterschiedliche Reaktivitäten auf: Die OH-Gruppe, die sich in exo-Position befindet, ist sterisch leichter verfügbar, die endo-OH-Gruppe dafür infolge einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung acider. Beide stehen jedoch für eine weitere Funktionalisierung zur Verfügung, wenn auch je nach Art der Reaktion und des Platzbedarfes des angreifenden Reagenzes in unterschiedlichem Maße. Für unsere Anwendungen haben wir nicht zwischen einer exo- und einer endo-Funktionalisierung unterschieden, sondern lediglich den Grad der Mono- (sowohl endo als auch exo) bzw. Difunktionalisierung betrachtet.

Im Rahmen dieses Projektes wurden sowohl mono- als auch difunktionalisierte, neutrale sowie anionische Derivate von Isosorbid hergestellt.

Abbildung 3 gibt einen Überblick über die von uns hergestellten und untersuchten Stoffklassen.

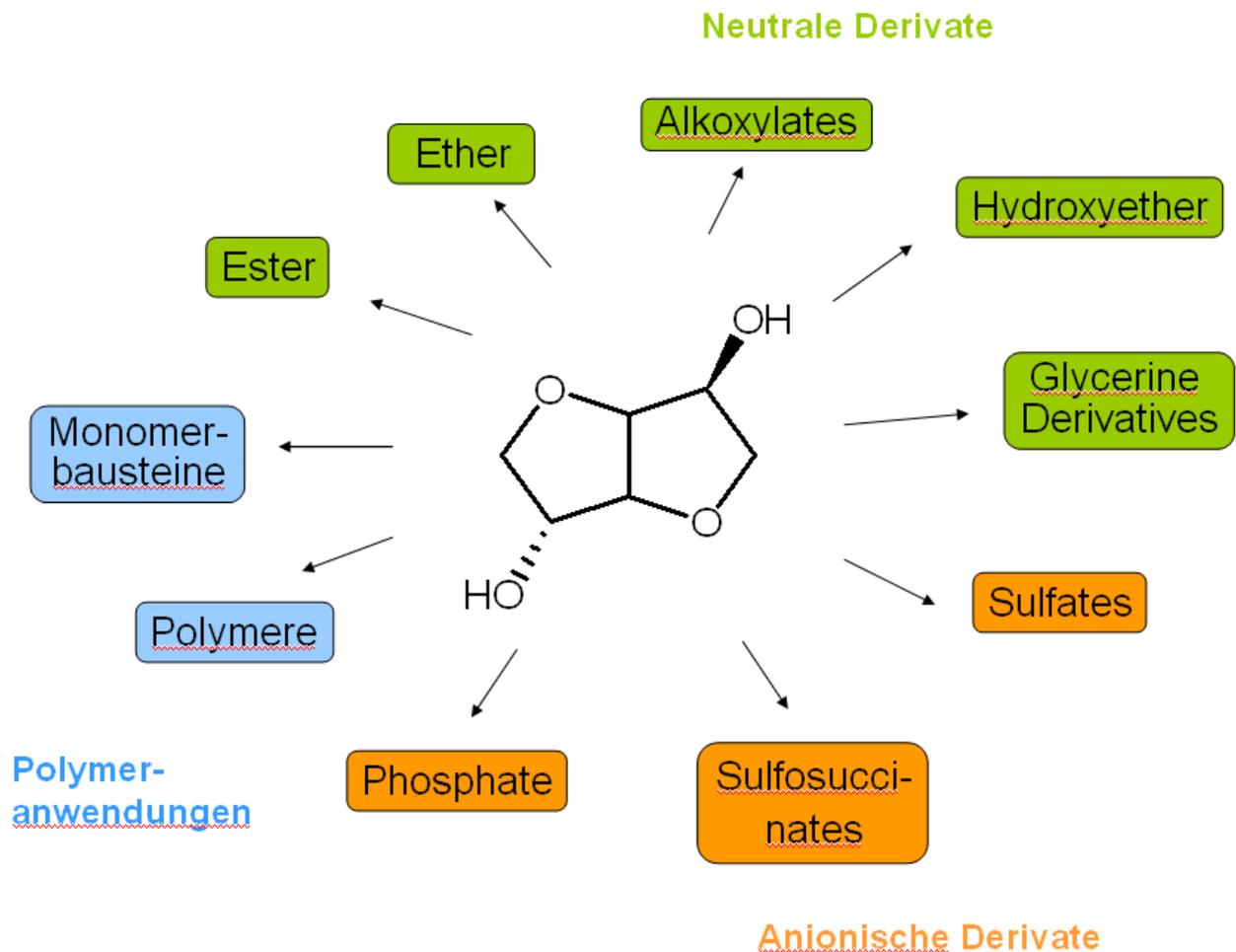


Abb. 3: Übersicht über synthetisierte Isosorbide-Derivate.

Geplant war, sowohl neutrale als auch anionische Derivate herzustellen sowie Versuche zur Polymerisation von Isosorbide durchzuführen bzw. Isosorbide in einem geeigneten Monomerbaustein umzuwandeln.

Im Folgenden wird näher auf die einzelnen Synthesen und die Erkenntnisse aus den Anwendungstests eingegangen.

2.1.1. Isosorbid Ester (EP2239315)

Ausgehend von Isosorbid wurden in einer Veresterung durch Umsetzung mit Fettsäuren und geeigneten Katalysatoren verschiedene Ester der allgemeinen Formel

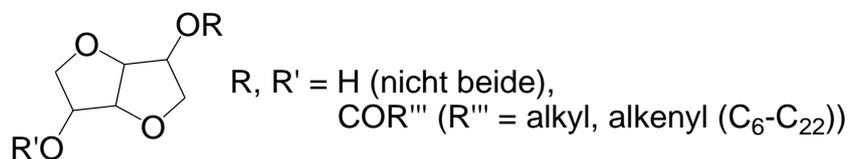


Abb. 4: Mono- und Diester von Isosorbid.

dargestellt.

Dabei ist zu beachten, dass je nach Überschuss des eingesetzten Isosorbids ein unterschiedliches Verhältnis an Mono- und Diester entsteht, da wie zuvor erwähnt beide Hydroxylgruppen (wenn auch in unterschiedlichem Maße) für eine Veresterung zur Verfügung stehen. Ein hoher Monoanteil kann also lediglich durch einen großen Isosorbidüberschuss erhalten werden. Für eine wirtschaftliche und nachhaltige Synthese ist es daher unerlässlich, das im Überschuss eingesetzte Isosorbid nach beendeter Reaktion zu recyceln.

Diester von Isosorbid lassen sich einfacher darstellen, da stöchiometrische Mengen Isosorbid eingesetzt werden können.

Sowohl durch die Äquivalentmenge an Isosorbid als auch durch die Wahl der Fettsäure (gesättigt oder ungesättigt, Kettenlänge und C-Kettenverteilung) lassen sich die Produkteigenschaften maßgeblich beeinflussen. Ein direkter Einfluss kann so auf die Hydrophobie der entstandenen Ester ausgeübt werden. Inwieweit die Wahl der eingesetzten Fettsäure und das mono/di-Verhältnis Einfluss auf spezielle Produkteigenschaften sowie die Einarbeitbarkeit in typische Formulierungen hat, ist nicht vorhersagbar und muss in umfassenden Anwendungstests überprüft und optimiert werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Vielzahl von Synthesen nach folgenden Kriterien durchgeführt:

- Einsatz gesättigter sowie ungesättigter Fettsäuren, aber auch verzweigter Carbonsäuren
- Variation der eingesetzten Säure: Kettenlänge von C₈-C₂₂
- Angestrebtes mono/di-Verhältnis: Mischungen, aber auch Ester mit sehr hohem Mono- sowie Dianteil

Wesentliche anwendungstechnische Ergebnisse:

Die generelle Machbarkeit der Synthesen wurde demonstriert, und es ist gelungen, eine Vielzahl an verschiedenen Estern darzustellen, die in Anwendungstests für den Bereich Personal Care und Home Care bewertet wurden. Desweiteren sollten sich die Monoster als Startmaterial für eine weitere Funktionalisierung eignen.

Dabei wurde festgestellt, dass sich Isosorbidmonoester als Detergenzien in Wasch- und Reinigungsmitteln aber auch in kosmetischen Formulierungen einsetzen lassen. Besonders für Geschirrspülformulierungen ist der Einsatz dieser Ester vorteilhaft. In kosmetischen Formulierungen kann von Vorteil sein, dass Isosorbidester verdickende Eigenschaften aufweisen sowie einen Perlglanzeffekt zeigen.

Auf die einzelnen Anwendungstests soll im Folgenden näher eingegangen werden.

- Einsatz in multifunktionalen Geschirrspülformulierungen:

Verschiedene Ester wurden in einer multifunktionalen Pulverformulierung für Geschirrspülmaschinen getestet:

	Einsatzkonzentration / %
Tensid: Isosorbidester	2.0
Polycarboxylat	1.0
Natriumsilikat	7.0
Natriumtriphosphat	52.0
TAED	2.5
Natriumcarbonat	27.5
Natriumpercarbonat	8.0

Tabelle 1: Verwendete Formulierung zum Testen der Isosorbidester als Additiv in Klarspülformulierungen.

Testparameter: Miele Geschirrspülmaschine, Wasserhärte 21°dH, 21 g per Durchlauf, 50 g Testschmutz, genaue Prozessbeschreibung: EP1635167 A1

Es wurde festgestellt, dass die getesteten Monoester problemlos in die oben angegebene Formulierung einarbeitbar sind und eine vergleichbare Klarspüleistung wie ein üblicher Standard aufweisen, wobei bei den C₁₂-C₁₄-Monoestern die besten Ergebnisse erzielt wurden. Ein getesteter Diester (C₂₂) wies eine deutlich schlechtere Leistung auf.

- Viskositätsmessung

Verschiedene Monoester wurden auf ihre verdickenden Eigenschaften hin getestet. Dazu wurden Formulierungen mit 12 % Plantapon® SF (Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH, INCI: Sodium Cocoamphoacetate (and) Glycerin (and) Lauryl Polyglucose (and) Sodium Cocoyl Glutamate (and) Sodium Lauryl Glucose Carboxy-late) und 1 % des entsprechenden Esters hergestellt, indem beide in einem Wasserbad verrührt wurden, bis der Ester gelöst war. Der pH-Wert wurde mit Zitronensäure auf pH 5.8 eingestellt. Im Anschluss wurde die Viskosität bei 21°C mit einem ‚Brookfield LVT‘-Viskosimeter bestimmt.

Es wurde festgestellt, dass kürzerkettige Monoester (C₁₂, C₁₄) Viskositäten bis zu 6100 mPas aufbauen können, was als positiv bewertet werden kann, da sich diese Tensidmischung normalerweise schwer verdicken lässt.

- Perlglanztest

Zur Überprüfung der Eignung als Perlglanzmittel wurden Isosorbidmonoester in folgende Standardformulierung eingearbeitet und visuell mit dem Standardperlglanzmittel Cutina® AGS (Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH, INCI: Glycol Distearate) verglichen:

	Einsatzkonzentration / %
Natriumlaurethsulfat	32.0
Coco-Glucosid	3.0
Cocoamidopropyl Betain	3.5
Farbstoff (1 % in Wasser)	0.1
Konservierungsmittel	0.1
NaCl	2.5
Wasser	57.8
Perlglanzmittel: Isosorbidester	1.0

Tabelle 2: Perlglanzformulierung.

Für einige Monoester wurde ein Perlglanzeffekt vergleichbar mit dem Perlglanzmittel Cutina® AGS gefunden.

2.1.2. Isosorbid Ether (EP2295030A1)

Die zweite Stoffklasse, die von uns näher betrachtet wurde, ist die der Isosorbid-ether der allgemeinen Formel:

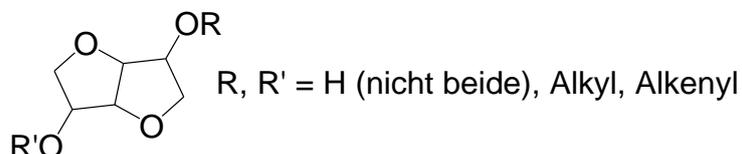


Abb. 5: Isosorbidether

Dargestellt werden können diese durch bekannte Standardveretherungsreaktionen. Genau wie bei den Estern gilt dabei, dass stets Mischungen von mono- und difunktionalisiertem Produkt erhalten werden, deren Verhältnis durch die Einsatzkonzentration von Isosorbid gesteuert werden kann. Auch hier sollten verschiedene Vertreter mit unterschiedlichem mono/di-Verhältnis sowie verschiedener Kettenlänge dargestellt und in Anwendungstests bewertet und ggf. für eine weitere Funktionalisierung genutzt werden.

Wesentliche anwendungstechnische Ergebnisse:

Die Synthese gestaltete sich jedoch aufwendiger als gedacht, weshalb zum jetzigen Zeitpunkt lediglich erste anwendungstechnische Daten vorliegen.

Letztendlich ist es aber gelungen, mehrere Vertreter in hoher Reinheit und unter Berücksichtigung späterer Anforderungen, die ein Up-Scaling mit sich bringt, darzustellen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich Isosorbid Ether problemlos in typische Rahmenformulierung für kosmetische Anwendungen einarbeiten lassen. Bei einigen wurden verdickende Eigenschaften in wässrigen, tensidischen Formulierungen gefunden.

2.1.3. Isosorbid Sulfate (EP 2270017A1)

Anionische Tenside wie z. B. Sulfate sind von großem Interesse für Personal Care Produkte wegen ihrer exzellenten Reinigungsleistung sowie ihres ausgeprägten Schaumvermögens. Aus Kostengründen wird ein anionisches Isosorbidderivat mit Sicherheit nicht als Basistensid zum Einsatz kommen, Spezialanwendungen bei entsprechender Leistung sind aber vorstellbar.

Generell sind folgende Derivate denkbar:

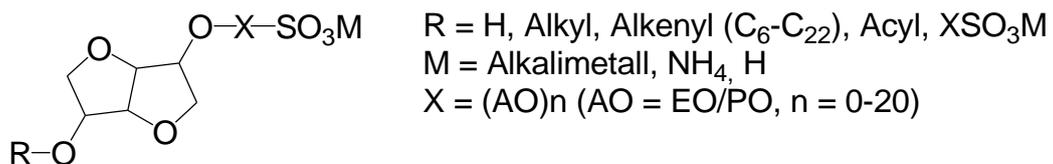


Abb. 6: Isosorbidsulfate

Im Labormaßstab können diese Verbindungen mit üblichen Sulfierungsmitteln wie z.B. Chlorsulfonsäure dargestellt werden. So erhält man aus dem Monoether **4** nach Sulfierung das EO-freie Ethersulfat Natriumdodecylisosorbidsulfat **5**.

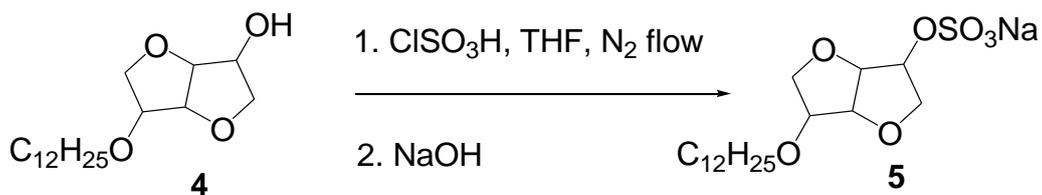


Abb. 7: Laborsynthese eines EO-freien Ethersulfates **5**.

Wesentliche anwendungstechnische Ergebnisse

Das Isosorbidethersulfat **5**, das in Abb. 7 gezeigt ist und als EO-freies Ethersulfat bezeichnet werden kann, wurde in einem Rotorschäumtest mit dem Standardanionentensid Natriumlaurethsulfat (Texapon[®] N70, Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH, INCI: Sodium Laureth Sulfate) verglichen.

Die erzeugte Schaumhöhe in Abhängigkeit der Zeit ist vergleichbar mit dem Standardanionentensid (Abb. 8).

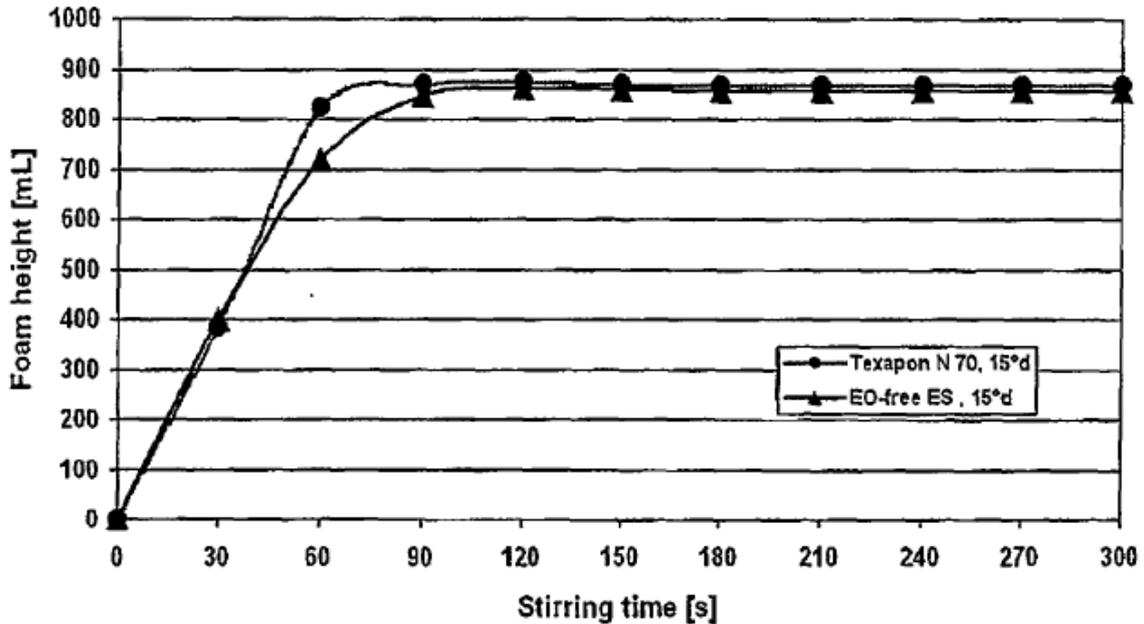
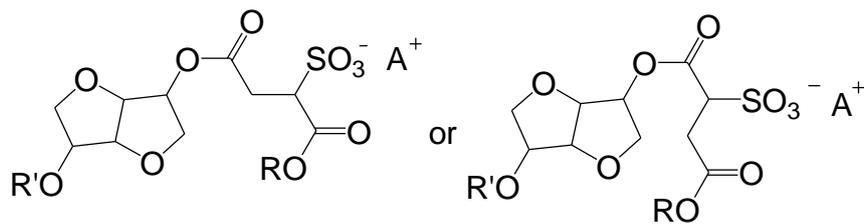


Abb. 8: Schaumtest mit Texapon® N70 und dem isosorbid-basierten Ethersulfat 5.

Das getestete Isosorbidsulfat **5** zeigt außerdem bei einer Einsatzkonzentration von 2 % einen positiven Einfluss auf die Verdickung einer 12%igen wässrigen Texapon® NSO (Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH, INCI: Sodium Laureth Sulfate) Lösung mit Kochsalz.

2.1.4. Isosorbid Sulfosuccinate (EP 2343300A1)

Eine andere Stoffklasse anionischer Derivate ist die der Sulfosuccinate der allgemeinen Formel:



R = ISB, H, alkyl C₆-C₂₂,
 R' = H, alkyl or alkenyl or acyl with C₁-C₂₂
 A = H, alkalimetall, NH₄

Abb. 9: Isosorbid Sulfosuccinate.

Es ist gelungen, verschiedene Isosorbid Sulfosuccinate darzustellen. Die Synthese soll anhand des folgenden Beispiels beschrieben werden.

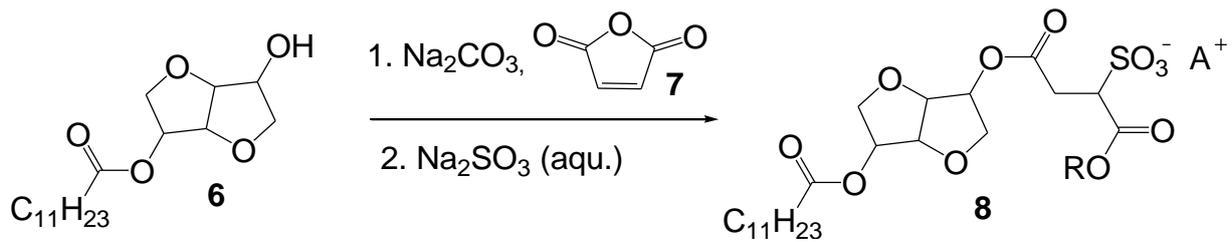


Abb. 10: Synthese eines Isosorbid Sulfosuccinats.

Isosorbidmonolaurat (6) wurde durch Deprotonierung mit Natriumcarbonat und anschließender Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (7) in das entsprechende Maleinat überführt. Anschließende Reaktion mit Natriumsulfit liefert das gewünschte Sulfosuccinat 8.

Das auf diese Weise dargestellte Sulfosuccinat wurde in einem Standardschaumtest bewertet.

Wesentliche anwendungstechnische Ergebnisse

- Schaummessung

Eine wässrige Lösung (2.5 % Aktivsubstanzgehalt an Sulfosuccinat 8) wurde in einem Becherglas aufgeschäumt. Der erzeugte Schaum wurde visuell anhand einer internen Vergleichsskala bewertet (Schaumqualität 1: kleine Bläschen, stabiler Schaum, Schaumqualität 5: große Bläschen, instabiler Schaum).

Das Sulfosuccinat hat leider nur einen Schaum erzeugt, der von uns mit der Schaumqualität 4-5 bewertet wurde. Auch die erzeugte Schaummenge war deutlich schlechter als die eines Standardanionentensides.

2.1.5. Isosorbid Alkoxyate & Hydroxyether (EP 2174941A1)

Isosorbid Alkoxyate der allgemeinen Formel

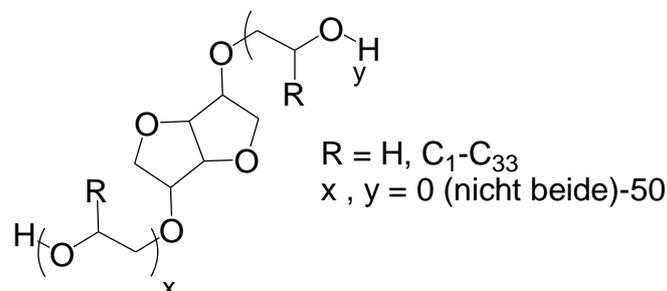


Abb. 11: Isosorbid Alkoxyate.

können durch Polymerisation z. B. mit Ethylen- und/oder Propylenoxid erhalten werden.

Es wurden verschiedene Vertreter der Hydroxyether synthetisiert, indem ethoxylierter Isosorbidderivate mit substituierten Epoxiden zu Verbindungen des Typs

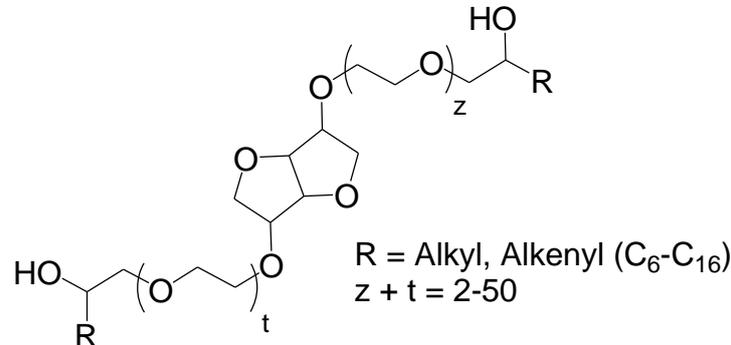


Abb. 12: Alkoxylierte Hydroxyether von Isosorbid.

umgesetzt wurden. Aber es ist natürlich auch möglich, Isosorbid direkt mit substituierten Epoxiden reagieren zu lassen:

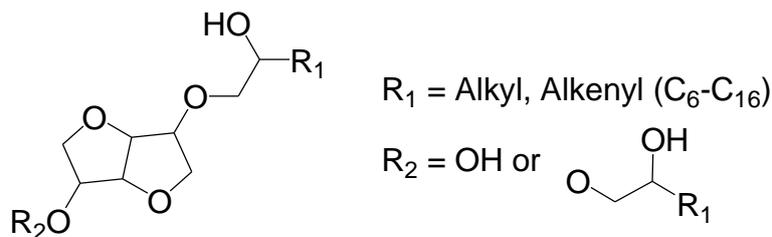


Abb. 13: Isosorbid Hydroxyether.

Die Synthese einiger Derivate soll in Abb. 14 exemplarisch anhand der ethoxylierten Hydroxyether beschrieben werden:

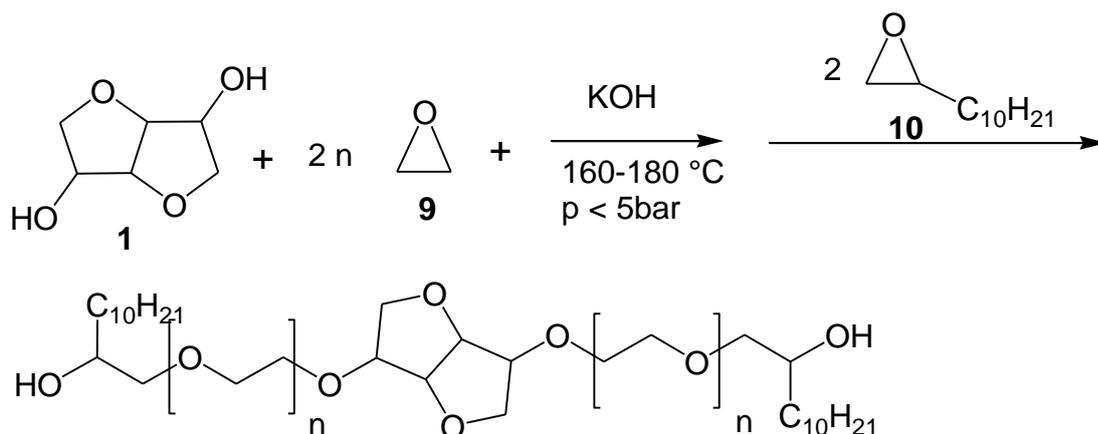


Abb. 14: Polymerisation von Isosorbid mit Ethylen- (**9**) und Dodecenoxid (**10**).

Isosorbid (**1**) wird mit Ethylenoxid (**9**) in Anwesenheit katalytischer Mengen Base bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck ethoxyliert, bevor das langkettige Epoxid **10** addiert wird.

Es ist uns gelungen, mehrere Alkoxylate herzustellen, von denen ausgewählte Kandidaten anwendungstechnisch für den Bereich Home Care beurteilt wurden.

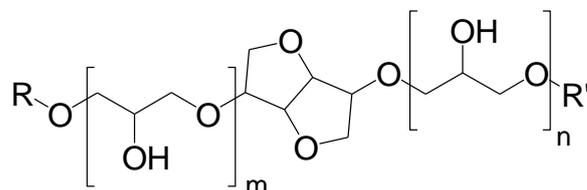
Wesentliche anwendungstechnische Ergebnisse:

Bei den ausgewählten Kandidaten handelte es sich um Alkoxylaten aus Abb. 14 mit 4 bzw. 10 Äquivalenten Ethylenoxid und 2 Äquivalenten Dodecenoxid, die in einem Reinigungstest (modifizierter Gardner-Test, Details siehe EP2174941A1) bewertet wurden. Dazu wurden Plastikoberflächen beschmutzt und in einem standardisierten Reinigungsprozess, bei dem verschiedene Tenside zum Einsatz kamen, behandelt. Der Erfolg dieses Reinigungsschrittes, genauer gesagt der „Weißgrad“ der gesäuberten Oberfläche (100 % Reflexion = vollständig gereinigte Oberfläche), wurde mit Hilfe eines Kolorimeters bestimmt. Für die Isosorbid Ethoxylate mit 4 bzw. 10 EO wurden Reflexionswerte von 66 % bzw. 71 % erhalten.

Damit zeigen diese ausgewählten Kandidaten eine vergleichbare Reinigungsleistung auf einer Plastikoberfläche als andere schwach schäumende Tenside (z. B. Dehypon[®] LS 45 (Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH): 58 %).

2.1.6. Isosorbid Glycerylether (EP2301941A1)

Um einen Zugang zu sehr hydrophilen Isosorbid-Derivaten zu bekommen, wurden Isosorbid Glycerylether der allgemeinen Formel



R, R' = H (nicht beide), Alkyl oder Acyl (C₆-C₂₂)
n, m = 0 (nicht beide), 1-4

Abb. 15: Isosorbid Diglycerylether.

synthetisiert.

Die Synthese soll anhand des Isosorbid Diglycerylethers (**13**) erläutert werden. Da die Umsetzung von Isosorbid mit Glycerin selbst zu einer Vielzahl schwer zu charakterisierender Produkte führt, wurde eine 2-stufige Syntheseroute gewählt, um die gewünschten Ether darzustellen (Abb. 16).

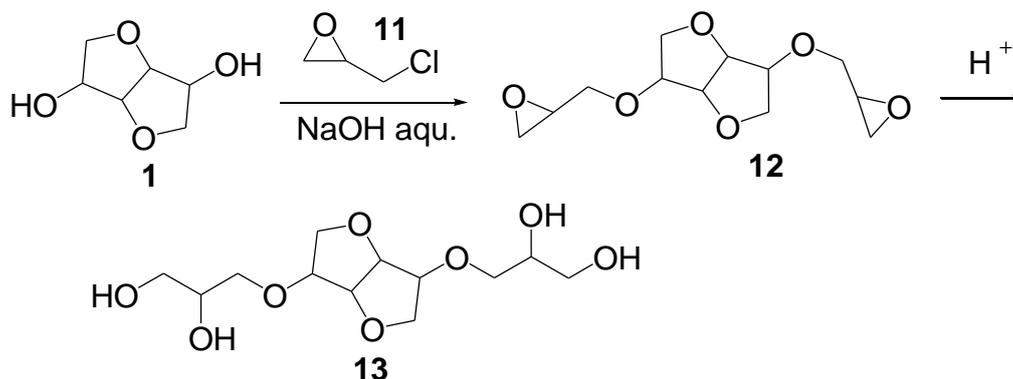


Abb. 16: Synthese von Isosorbid Diglycerid (**13**).

Im ersten Schritt wird Isosorbid (**1**) mit Epichlorhydrin (**11**) unter alkalischen Bedingungen zum Isosorbid Bisglycidylether (**12**) umgesetzt. Die Ringöffnung zum gewünschten Glycerylether **13**, der für eine weitere Derivatisierung eingesetzt werden kann, findet im Säuren statt.

Wesentliche anwendungstechnische Ergebnisse:

In einem Standardschaumtest wurde das Isosorbidphosphat **14** mit dem Produkt Texapon® LS35 (Cognis / jetzt BASF Personal Care and Nutrition GmbH) verglichen. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung der Testsubstanz (0.5 g/L Aktivsubstanz) wurde dafür mit Natriumhydroxid auf 6.5 eingestellt. Das Schaumverhalten wurde als leicht vorteilhaft gegenüber der Vergleichssubstanz beurteilt.

2.1.8. Isosorbid Polymere

Obwohl die geringe Reaktivität infolge der sekundären OH-Gruppen von Isosorbid als Monomer bekannt ist, wurden einige Versuche zur Darstellung von Polyestern und Polyacrylaten durchgeführt. Da diese nicht sehr Erfolg versprechend waren wurden Isosorbid basierte Polymere nicht detaillierter untersucht.

2.2 Verwertung

Im Rahmen dieses Projektes wurde gezeigt, dass Isosorbid als aus nachwachsenden Rohstoffen bestehender Building Block auch für den Bereich Personal und Home Care grundsätzlich interessant ist.

Die generelle Nutzbarkeit wurde demonstriert, indem zahlreiche Derivate synthetisiert und in Anwendungstests bewertet wurden. Dabei wurde auch im frühen Stadium im Hinterkopf behalten, dass sich die durchgeführten Synthesen auch in industriellem Maßstab umsetzen lassen müssen, wenn sich ein fortschreitendes Interesse an einem Derivat abzeichnet. In der Literatur findet man viele Beispiele, in denen Synthesen bestimmter Isosorbidderivate beschrieben werden. Allerdings sind diese oftmals nur in kleinem Maßstab anwendbar und kommen für einen wirtschaftlichen Einsatz in industriellem Maßstab nicht in Frage. Das kann unterschiedliche Gründe haben, sei es die Unwirtschaftlichkeit mehrstufiger Synthesen mit Schutzgruppenchemie oder auch die Verwendung bestimmter Lösungsmittel oder Reagenzien, die für einen Einsatz in der Kosmetik nicht in Frage kommen. Daher war und ist viel Entwicklungsarbeit gefragt, wenn es um die Übertragbarkeit einzelner Synthesen mit diesem neuen Rohstoff in einen größeren Maßstab geht. In diesem Bereich konnten wir aber gute Erfolge verzeichnen und erste Up-Scaling Erfahrungen sammeln, die uns optimistisch hinsichtlich der generellen Umsetzbarkeit stimmen.

Ein wichtiges Ergebnis ist mit Sicherheit auch die gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen, wie sie üblicherweise in Home oder Personal Care Anwendungen eingesetzt werden, sowie die Stabilität der so erhaltenen Formulierungen, die die Grundvoraussetzung für einen späteren Einsatz in diesem Bereich ist.

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten werden von uns positiv bewertet, da ein großes Interesse an Produkten besteht, die zum großen Teil oder sogar vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. In diesem Zusammenhang ist es immer erforderlich, dass die so erhaltenen Produkte für den Anwender einen zusätzlichen Nutzen bringen, d.h. dass die Performance besser ist oder auf gleichem Niveau wie herkömmliche, etablierte Produkte liegt. In diesem Projekt wurden viele Stoffklassen untersucht, und es konnten interessante Eigenschaftsprofile gefunden werden, die prinzipiell die oben genannten Erfordernisse erfüllen und auf die Marktnachfrage ausgerichtet sind.

Viele der von uns synthetisierten Derivate waren bisher in der Literatur nicht bekannt oder zumindest nicht auf ihre Eignung hinsichtlich Personal und Home Care Anwendungen getestet worden. Daher ist solch ein Screening mit einem neuen Rohstoff sehr aufwendig, zeitintensiv und mit ungewissem Ausgang. Aufgrund erster viel versprechender Eigenschaften, die gefunden wurden, sind wir zuversichtlich, in Zukunft die Entwicklung bis hin zu neuen Produkten basierend auf Isosorbid vorantreiben zu können. Bis jetzt haben wir uns einen groben Überblick verschafft; die meisten Stoffklassen wurden aus Zeitgründen bisher noch nicht im Detail bewertet bzw. die Synthese wurde noch nicht weiter optimiert, da der Arbeitsschwerpunkt stets auf den Kandidaten lag, die sich als interessant herausgestellt hatten.

Auch in das Up-Scaling der einzelnen Synthesen wird noch viel Zeit investiert werden müssen, damit die erforderlichen Kriterien der Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit erfüllt werden können.

Es ist geplant, alle Isosorbidprojekte weiterzuführen, d.h. sowohl das breite Screening nach interessanten Eigenschaften als auch bereits ausgegliederte Teilprojekte.

Zugute kommt uns dabei das steigende Interesse an Isosorbid, das zu einem Produktionsanstieg geführt hat und weiterhin führt. Die Produktionsvolumina sollten sich auch positiv auf die Gestaltung des Rohstoffpreises auswirken.

2.3 Erkenntnisse von Dritten

Es ist bekannt geworden, dass kosmetische Produkte vereinzelt Isosorbidester enthalten. Für diese Recherche wurde die Mintel GNPD-Datenbank (= Global New Products Database) verwendet, eine Produktdatenbank, die über Markteinführungen und Trends u.a. in den Bereichen Personal und Home Care informiert.

Isosorbiddicaprylat ist demnach aktuell (Recherche am 24.10.2011, weltweite Produktsuche) in drei Produkten enthalten. Nach wie vor wird aber hauptsächlich Dimethylisosorbid eingesetzt (128 Treffer). Für Produkte, die Isosorbid oder ein Derivat enthalten, ergeben sich 136 Treffer.

In der Arbeitsgruppe von Professor Jean-Marie Aubry (Université Lille Nord de France) wird intensiv auf dem Gebiet der Isosorbidchemie geforscht. In einem erst kürzlich erschienenen Artikel^[17] wird über Natriumdodecylisosorbidsulfat (**5**) berichtet. Beide Isomere (Alkylgruppe in exo- bzw- endo-Position) wurden rein dargestellt (chromatographisch) und hinsichtlich ihrer Krafft-Temperatur und kritischer Micellenkonzentration mit Natriumlaurylsulfat und Natriumlaurethsulfat verglichen. Unter der Krafft-Temperatur versteht man die Temperatur, bei der die Löslichkeit eines Tensids in Wasser hoch genug ist, sodass es beim Erreichen einer bestimmten Konzentration (kritische Micellenkonzentration) zur Ausbildung von Micellen kommen kann.

Die Selektivität der Alkylierung im 1. Schritt liegt mit 87 % eindeutig auf Seiten des endo-alkylierten Produktes. Allerdings wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die beschriebene Syntheseroute und vor allem die Separation der beiden Isomere nicht im industriellen Maßstab umsetzbar sind.

Für das endo-alkylierte Produkt wurde eine mit Natriumdodecylsulfat vergleichbare (aber eine deutlich niedrigere als für Natriumlaurethsulfat erhaltene) Kraffttemperatur bestimmt. Die des exo-alkylierten Isosorbidsulfates liegt darüber, d.h. die Effizienz beim Einsatz als Tensid ist geringer als beim endo-Isomer.

Bei der Bestimmung der kritischen Micellenkonzentration wurde für das endo-alkylierte Isosorbidsulfat im Vergleich zu Natriumlaurethsulfat und Natriumlaurylsulfat der niedrigste Wert erhalten, d.h. es sollte in dieser Reihe das effizienteste Tensid sein. Das exo-Isosorbidderivat ist immerhin bei erhöhten Temperaturen (45 °C) noch effektiver als Natriumlaurylsulfat.

Von den Tensideigenschaften gibt es demnach einen großen Unterschied zwischen beiden Isomeren: Das endo-alkylierte Produkt zeigt deutlich bessere Eigenschaften.

[17] A. Lavergne *et al.*, *J. of Colloid and Interface Science* **2011**, 360, 2, 645-653.

2.4 Veröffentlichungen

Unsere Patentstrategie wurde erfolgreich umgesetzt. In der Laufzeit dieses Projektes wurden von uns sieben Patentanmeldungen getätigt:

- EP2239315A1: „Isosorbide monoesters and their use in household applications“
- EP2295030A1: „Use of Isosorbide ethers in detergents & cleansers“
- EP2270017A1: „Anionic Isosorbide Derivatives and their use“
- EP2343300A1: “Anionic Isosorbide Derivatives and their use (II)”
- EP 2174941A1: „Isosorbide derivatives“
- EP2301941A1: “Isosorbide glyceryl ether derivatives and their use in household applications”
- EP2336281A1: “Use of anionic Isosorbide derivatives (III)”