

Microcellulose Weissenborn GmbH & Co. KG

Soft Beads für Kosmetikanwendungen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ: DBU_35807/01-21/2
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dirk Kühne
Daniel Geissler

Weissenborn, 28.02.2023

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen	4
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	5
Zusammenfassung	6
1. Einleitung.....	7
Umweltsituation	7
Beitrag zur Umweltentlastung	8
Maßnahmen zur Lösung des Umweltproblems	8
Aktuelle Problemstellung	9
Stand der Technik	10
Zielsetzung des Vorhabens	10
2. Hauptteil	12
AP 1 Literaturrecherche - Suche nach geeigneten Rohstoffen, Additiven, Prüfmethoden	12
Kriterien und Zielspezifikationen der zu entwickelnden Produkte - feine Soft Beads	12
Kriterien und Zielspezifikationen der zu entwickelnden Produkte - grobe Soft Beads	13
Prüfmethoden	14
AP 2 Laborversuche	15
Feine Soft Beads	15
Grobe Soft Beads	16
AP 3 Technikumsversuche	22
Feine Soft Beads	22
Grobe Soft Beads	26
AP 4 Produktionsversuche	28
Feine Soft Beads	28
Grobe Soft Beads	29
AP 5 Musterformulierungen für Kunden	31
Feine Soft Beads	31
Grobe Soft Beads	33
AP 6 Lagertests, Stabilitätstests, Dokumentation	36
3. Fazit	37

Literaturverzeichnis	38
Anhänge.....	39

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Abbildung 1: Der Mikroplastik-Kreislauf	7
Abbildung 2: Vorwerk Thermomix.....	16
Abbildung 3: Laborspheronizer	17
Abbildung 4: Mikroskopbild Spheres aus Versuch 6	19
Abbildung 5: Mikroskopbild Spheres aus Versuch 32	22
Abbildung 6: MWM Pflugscharmischer	27
Abbildung 7: Technikumsspheronizer	28
Abbildung 8: Mikroskopbild Spheres vom Technikumsspheronizer	29
Tabelle 1: Verschiedene Spheres-Rezepturen	17
Tabelle 2: Verschiedene Spheres Rezepturen mit Additiven	19
Tabelle 3: Sprühversuche mit unterschiedlicher Drehzahl der Zerstäuberscheibe	23
Tabelle 4: Sprühversuche mit unterschiedlichen Konzentrationen der Sprühdispersion	24
Tabelle 5: Sprühversuche mit Zweistoffdüse und unterschiedlichen Konzentrationen der Sprühdispersion	25
Tabelle 6: Sprühversuche Produktion mit unterschiedlichen Konzentrationen der Sprühdispersion	28
Tabelle 7: Langzeitversuch Produktionssprühtrockner	29
Tabelle 8: Produktionsversuche grobe Spheres	30
Tabelle 9: Formulierung mattierendes Make-up Puder	31
Tabelle 10: Formulierung Talkum-freier violetter Lidschatten	32
Tabelle 11: Formulierung sanftes Gesichtspeeling	33
Tabelle 12: Formulierung Peeling Gel	35

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Begriffe und Definitionen wurden in den einzelnen Abschnitten erläutert.

Zusammenfassung

Projektziel war es, synthetische Produkte für Kosmetikanwendungen durch „weiche“, cellulosehaltige, runde Partikel (Soft Beads) zu ersetzen, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, biologisch abbaubar und damit umweltfreundlich sind.

Es sollte mindestens je 1 Produkt entwickelt werden mit folgenden Eigenschaften:

1) Soft Beads mit sehr feiner Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$ für die dekorative Kosmetik (Make-up).

Möglichst feine, runde Partikel aus Mikrokristalliner Cellulose (MCC) und/oder Pulvercellulose, die auf der Haut ein angenehmes, weiches Gefühl geben sollen. Diese sollen feine, runde, synthetische Partikel wie z.B. Polymethylmethacrylat-Pulver, Silikonpulver usw. ersetzen.

Eine mechanische Zerkleinerung von Cellulose / MCC ergibt keine runden Partikel. Daher sollte im Rahmen des Projektes versucht werden, mittels Sprühtrocknung von Dispersionen aus feinen MCC / Cellulose Partikeln und ggf. nötigen Additiven, ein runderes Partikel darzustellen als durch mechanische Zerkleinerung erreichbar.

Im Rahmen des Projekts konnte sowohl im Technikums- als auch im Produktionsmaßstab ein Produkt dargestellt werden, welches alle Anforderungen erfüllt.

2) Soft Beads mit Partikelgröße $> 100 \mu\text{m}$ für Reinigungs- und Pflegeprodukte.

Hier sollten MCC- und/oder Pulvercellulose-haltige, bevorzugt runde Partikel entwickelt werden, die beim Verreiben auf der Haut zunächst einen kurzen Peeling-Effekt haben und dann vollständig zerfallen, sodass sie kaum noch spürbar sind.

In beiden Fällen müssen die Partikel zugleich während der gesamten Lebensdauer in der kosmetischen Formulierung stabil sein. Mit diesen neuen, biologisch abbaubaren Produkten werden u.a. Mikroplastikpartikel ersetzt, die die Umwelt und speziell die Gewässer belasten, da sie in Kläranlagen bislang nicht in ausreichendem Maße entfernt werden können.

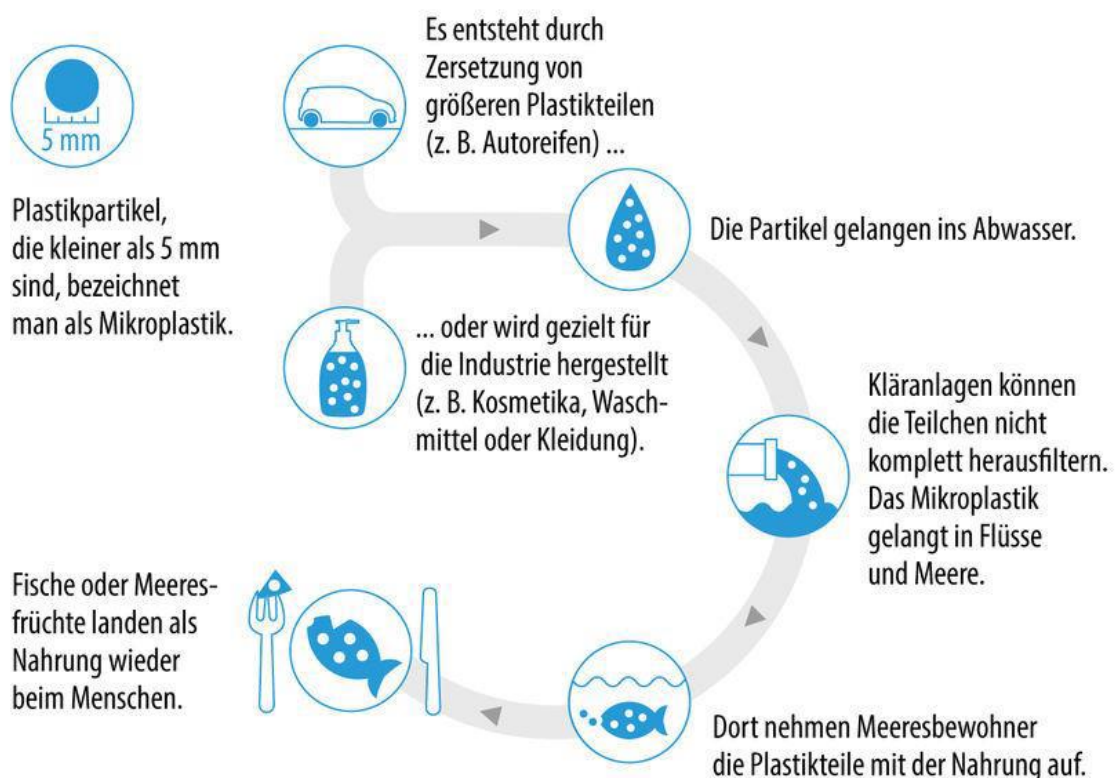
Auch bei den groben Soft Beads ist es gelungen, ein Produkt darzustellen, welches alle Anforderungen erfüllt.

1. Einleitung

Umweltsituation

In unseren Meeren häufen sich die Mengen an Plastik, das sich nur sehr langsam zersetzt. Haben die Plastikteilchen eine Größe von unter 5 mm, zählen sie zum „Mikroplastik“. Die Problematik rund um Mikroplastik wird immer deutlicher. Abbildung 1 zeigt, wie die kleinen Plastikpartikel in das Abwassersystem gelangen und am Ende auf unseren Tellern und anschließend auch in unserem Körper landen, beispielsweise in Meeresfrüchten, Honig, und sogar in Milch. Es besteht der Verdacht, dass Mikroplastikpartikel andere Schadstoffe adsorbieren können und somit toxisch wirken können. Welche Einflüsse dies auf unsere Gesundheit hat, ist noch nicht vollständig geklärt.

Der Mikroplastik-Kreislauf



dpa•28479

Quelle: Umweltbundesamt, dpa

Abbildung 1: Der Mikroplastik-Kreislauf

Die kleinen Plastikteilchen können durch Verschleiß und Abrieb größerer Kunststoffprodukte entstehen (Reifen, Plastikflaschen- und tüten, ...) oder sie werden schon in dieser Größe hergestellt und gelangen nahezu unverändert in den Wasserkreislauf. Dies ist häufig bei Mikroplastik in Kosmetikprodukten der Fall. Diese Plastikteilchen in winziger Größe werden bewusst Produkten beigemischt und sind dabei häufig zu klein, um von Kläranlagen herausgefiltert zu werden oder sich dort abzusetzen.

Schätzungen des Fraunhofer Instituts zufolge gelangen allein in Deutschland jährlich 922 t Mikroplastik nur durch Kosmetikprodukte in das Abwassersystem¹.

¹<https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/presse-medien/pressemitteilungen/2018/mikroplastik-in-kosmetik.html>

Das Plastik in Kosmetikprodukten kann dabei viele verschiedene Formen und Bezeichnungen haben. Größere Partikel z.B. dienen oft als Peelingkörper und feinere Kunststoffpulver werden vermehrt in der dekorativen Kosmetik eingesetzt.

Beitrag zur Umweltentlastung

Durch die entwickelten Produkte kann Mikroplastik durch unbedenkliche und biologisch abbaubare Produkte ersetzt werden. Dazu müssen die Eigenschaftsprofile in der Anwendung möglichst ähnlich sein. Somit werden diverse nicht biologisch abbaubare Materialien (wie PMMA, Nylon, Bornitrid, Silikone, Kieselsäure etc. - siehe Stand der Technik) durch Celluloseprodukte ersetzt. Wir gehen davon aus, dass wir innerhalb von 5 Jahren 250 t Mikroplastik in Kosmetikprodukten ersetzen können.

Spezielle, Mikroplastik enthaltende Kosmetikprodukte, die nach Gebrauch ins Wasser gelangen (z.B. Körperreinigungsmittel, aber auch Cremes und Lotionen, die durch das Duschen ins Abwasser gelangen), sorgen für eine Anreicherung von Mikroplastik in Flüssen, Seen und im Meer. Wie wir bereits durch frühere externe Analysen (OECD Test 301B) wissen, ist Cellulose und mikrokristalline Cellulose (MCC) vollständig biologisch abbaubar.

Maßnahmen zur Lösung des Umweltproblems

Die neu entwickelten Soft Beads sind durch ihre Herstellung aus Naturprodukten (MCC und Cellulose) und die ausschließliche Verarbeitung von Ecocert / Cosmos konformen Komponenten in der Herstellung von sich aus umweltfreundlich und größtenteils biologisch abbaubar.

Aktuelle Problemstellung

Kosmetikprodukte basierten lange Zeit nur auf natürlichen Komponenten, bis in den 1950er Jahren damit begonnen wurde, natürliche durch synthetische Inhaltsstoffe zu ersetzen. Da die synthetisch hergestellten Stoffe nicht das Problem haben, womöglich mikrobiell verunreinigt zu sein, leichter standardisierbar sind, d.h. immer die gleiche Qualität aufweisen, und meist günstiger sind oder sogar mehrere natürliche Komponenten mit nur einem Stoff ersetzen können, wurden diese für eine stabile Produktion von Kosmetikprodukten, hinsichtlich Qualität und Verfügbarkeit, bevorzugt.

Konkret werden die Kunststoffteilchen Kosmetikprodukten zugemischt, um z.B. die Konsistenz der Produkte zu verändern, Wirkungen wie Glanz, Peeling oder mehr Schaum hervorzurufen oder diesen zu fixieren. Für das Peeling eignen sich besonders Polyethylenpartikel, da sie chemisch inert und in Wasser und den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind. Sie absorbieren keine Flüssigkeiten, quellen somit nicht auf, bleiben formstabil und sind durch ihre geringe Dichte einfach suspendierbar.

Synthetische Produkte für Kosmetikanwendungen sollen durch „weiche“, cellulosehaltige, runde Partikel (Soft Beads) ersetzt werden, die daher auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, biologisch abbaubar und damit umweltfreundlich sind. Dazu werden spezielle Herstellungsverfahren benötigt.

Es sollte mindestens je 1 Produkt entwickelt werden mit folgenden Eigenschaften:

1) Soft Beads mit sehr feiner Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$ für die dekorative Kosmetik (Make-up): „feine Soft Beads“

Möglichst feine, runde MCC- und/oder Pulvercellulose-haltige Partikel, die auf der Haut ein angenehmes, weiches Gefühl geben sollten.

Eine mechanische Zerkleinerung von Cellulose / MCC ergibt keine runden Partikel. Daher sollte im Rahmen des Projektes versucht werden, mittels Sprühtrocknung von Dispersionen aus feinen MCC / Cellulose Partikeln und ggf. nötigen Additiven, ein runderes Partikel darzustellen als durch mechanische Zerkleinerung erreichbar.

2) Soft Beads mit Partikelgröße $> 100 \mu\text{m}$ für Reinigungs- und Pflegeprodukte: „grobe Soft Beads“

Hier sollten MCC- und/oder pulvercellulosehaltige, bevorzugt runde Partikel entwickelt werden, die beim Verreiben auf der Haut zunächst einen kurzen Peeling-Effekt haben und dann vollständig zerfallen, sodass sie kaum noch spürbar sind.

In beiden Fällen müssen die Produkte zusätzlich lagerstabil in der kosmetischen Formulierung sein. Neben der Entwicklung geeigneter Herstellverfahren sind auch die Rezepturentwicklung sowie die Entwicklung geeigneter Bewertungsmethoden erforderlich. Ebenfalls erforderlich sind Tests auf biologische Abbaubarkeit der entwickelten Produkte (Test OECD 301B) und der Ungiftigkeit in aquatischen Lebensräumen (OECD 201).

Stand der Technik

Soft Beads mit sehr feiner Partikelgröße < 20 µm für die dekorative Kosmetik (Make-up)

Derzeit werden synthetische Produkte mit Partikelgrößen von ca. 1 – 20 µm und meist runder Partikelform aus folgenden Materialien eingesetzt: Polymethylmethacrylat (PMMA), Nylon, Bornitrid, Kieselsäure, Polyethylen, Silikonharz u.a. All diese Produkte sind synthetischen Ursprungs und nicht biologisch abbaubar. Die Preise dieser Produkte liegen in etwa bei 30-40 €/kg bei Nylon (Make-up), 50-60 €/kg bei PMMA (Make-up) und 80-100 €/kg bei Kieselsäure und Bornitrid (z.B. Lidschatten). Der Weltmarkt für alle zusammen dürfte bei >1000 Jato liegen. Wir planen, unsere neu entwickelten Produkte jeweils um ca. 10 % günstiger als die entsprechend vergleichbaren Produkte anzubieten. Somit können wir zusätzlich zum ökologischen Vorteil auch noch einen ökonomischen Anreiz zur Umstellung auf natürliche, biologisch abbaubare Produkte bieten.

Soft Beads mit Partikelgröße > 100 µm für Reinigungs- und Pflegeprodukte

Derzeit werden synthetische Produkte mit Partikelgrößen von ca. 100 – 2000 µm und meist runder Partikelform aus folgenden Materialien eingesetzt: Verschiedene Wachse oder Mikrokapseln, Latex, Polymethacrylate, Polyethersulfone, Hydrokolloide, Polysaccharide u.a. Daneben gibt es bereits natürliche Produkte wie Schalenmehle (z.B. Walnussschalenmehl) oder mineralische Produkte (z.B. Bimsstein). Diese sind jedoch sehr abrasiv und unangenehm auf der Haut und außerdem mikrobiologisch belastet. Zudem sind sie meist nicht weiß und können Farbe an die Rezeptur abgeben (Schalenmehle).

Viele der synthetischen Produkte sind nicht biologisch abbaubar. Lediglich ein Anbieter am Markt verwendet Partikel aus Cellulose und Hydroxypropylmethylcellulose oder Acrylat/Ammonium-Methacrylat-Copolymer und Triethylcitrat. Somit sind auch diese Produkte nicht vollständig abbaubar. Die Preise dieser Produkte liegen in etwa bei 30-40 €/kg. Der Weltmarkt für alle zusammen dürfte bei 100-200 Jato liegen. Wir planen, unsere neu entwickelten Produkte jeweils um ca. 10 % günstiger als die entsprechend vergleichbaren Produkte anzubieten. Somit können wir zusätzlich zum ökologischen Vorteil auch noch einen ökonomischen Anreiz zur Umstellung auf natürliche, biologisch abbaubare Produkte bieten.

Zielsetzung des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, Produkte mit ähnlichen Eigenschaften wie der Stand der Technik zu entwickeln, die vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und biologisch abbaubar und damit umweltfreundlich sind. Außerdem sollten sie keine negativen Auswirkungen auf die Haut haben. Die Hauptkomponenten der Produkte sollten MCC und Pulvercellulose sein. Es sollten nur Ecocert / Cosmos konforme Rohstoffe zum Einsatz kommen. Durch den Einsatz unserer Produkte hat der Kosmetikhersteller den Vorteil, die synthetischen Anteile in seinen Formulierungen reduzieren zu können, ohne Einbußen in der Qualität hinnehmen zu müssen.

Folgende zwei Produktgruppen sollten entwickelt werden:

1) Soft Beads mit sehr feiner Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$ für die dekorative Kosmetik (Make-up)
Aufgrund der bestehenden Produkte auf Basis sprühgetrockneter MCC-Dispersionen für andere Applikationen ist bereits ein gewisses Know-how für die Entwicklung oben genannter Produkte vorhanden. Die Herausforderung bestand darin, derart feine Partikel darzustellen ($< 20 \mu\text{m}$) anstatt bisher üblicher Partikelgrößen von ca. $50 - 200 \mu\text{m}$. Dies sollte vor allem durch die Entwicklung eines dafür geeigneten Sprühtrocknungsprozesses erfolgen, ggf. durch technische Umrüstung unseres vorhandenen Sprühtrockners, z.B. durch Einbau einer anderen Zerstäuberscheibe und eines anderen Antriebs oder Getriebes, um durch eine höhere Zentrifugalbeschleunigung kleinere Tröpfchen zu bekommen. Alternativ kam der Einsatz einer pneumatische Sprühlanze mit Ein- oder Zweistoffdüse in Frage. Ein weiteres Thema war der Staubexplosionsschutz, der dann ebenfalls u.U. durch technische Umrüstungen zu verbessern war. Hierfür waren ggf. auch externe Bestimmungen der staubexplosionsrelevanten Kenndaten erforderlich.

Auch musste die Rezeptur der zu sprühenden MCC-Dispersion dementsprechend konzipiert werden, um Partikel mit ausreichender Feinheit zu erzielen (Zellulose-Rohstoffauswahl, Additive). Untersucht werden sollten Dispergierhilfsmittel, welche die feinen MCC-Teilchen in der Dispersion in Schwebelage halten und eine Reagglomeration verhindern, die zu größeren Partikeln bei der Sprühtrocknung führen würde. Im Rahmen des Projekts sollten z.B. biologisch abbaubare Polysaccharide wie Xanthan, Gellan oder auch Natrium-Carboxymethylcellulose geprüft werden. Des Weiteren sollten Additive getestet werden, welche die Tröpfchengröße verringern, z.B. Tenside, da sie die Oberflächenspannung herabsetzen. Das zu entwickelnde Produkt sollte einen Rundungsgrad von mindestens 75 % und ein zu PMMA-Feinpulver vergleichbares Hautgefühl haben.

2) Soft Beads mit Partikelgröße $> 100 \mu\text{m}$ für Reinigungs- und Pflegeprodukte

Neben den Grundkomponenten MCC / Cellulose ist ein Additiv nötig, das die Partikel in der Rezeptur weich werden lässt, ohne dass die Partikel die Formstabilität verlieren. Zu diesem Zweck könnten u.a. quellfähige Polysaccharide wie z.B. Xanthan, Gellan, Guar, Johannisbrotkernmehl, Stärke in Frage kommen. Weiterhin sollten leicht wasserlösliche Substanzen untersucht werden, die durch ihre Auflösung poröse Partikel hinterlassen, die sich leicht verreiben lassen. Dafür kamen u.a. lösliche Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose, Maltodextrin, Maltose oder Sorbitol, Harnstoff, Natriumacetat, Natriumcitrat, usw. in Frage. Es waren auch Kombinationen beider Produktgruppen denkbar.

Bei beiden Produkten sollte die Qualität anhand des Rundheitsgrads, der Festigkeiten bzw. Zerfallseigenschaften sowie von Lagertests in kosmetischen Formulierungen beurteilt werden. Hinzu kamen Sensorik-Tests, die evtl. bei externen Partnern mittels ausgesuchter Testpersonen durchgeführt werden sollten. Teilweise mussten für die Qualitätsprüfungen (z.B. für die Zerfallseigenschaften) aussagekräftige Testmethoden entwickelt werden.

2. Hauptteil

AP 1 Literaturrecherche - Suche nach geeigneten Rohstoffen, Additiven, Prüfmethoden

Im Rahmen unserer Literaturrecherche haben wir aus der fast unübersehbaren Vielfalt an Additiven verschiedene Verdicker und Emulgatoren für die Soft Beads mit sehr feiner Partikelgröße <20 µm sowie eine Reihe von wasserlöslichen und quellfähigen Additiven für die Soft Beads mit Partikelgröße >100 µm ausgewählt.

In den folgenden Arbeitspaketen werden wir die Additive näher beschreiben und deren Funktion erläutern.

Kriterien und Zielspezifikationen der zu entwickelnden Produkte - feine Soft Beads

Zu den wichtigsten Kriterien für Kosmetikinhaltsstoffe zählen:

- 1.) Hautgefühl / Haptik / Optik
- 2.) Unbedenklichkeit (nicht toxisch, nicht hautreizend, nicht umweltschädlich)
- 3.) Funktionalität
- 4.) Nachhaltigkeit
- 5.) Biologische Abbaubarkeit
- 6.) Kosten

Zu 1.) Diese „Sensorik-Tests“ werden von den Mitarbeitern des Projektes durchgeführt („Sensorik-Panel“). Hier liegt der Schwerpunkt auf einem sehr weichen, angenehmen, nicht klebrigen Hautgefühl und einem guten Spreitverhalten (Verteilbarkeit auf der Haut).

Zu 2.) Bei der Additiv-, Rohstoff- und Produktauswahl wurden nur unbedenkliche Stoffe ausgewählt.

Zu 3.) Zur Funktionalität gehören die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Partikelgröße, Partikelform, Stabilität gegenüber unterschiedlichen Temperaturen und pH-Werten, sowie Stabilität in fertigen Rezepturen.

Wir haben folgende Zielspezifikationen festgelegt:

- Partikelgröße: 1 – 20 µm
- Partikelform: möglichst rund
- pH-Stabilität: stabil im Bereich 3 – 10
- Temperaturstabilität: stabil bis mindestens 50 °C
- Stabilität in fertigen Rezepturen: mindestens 3 Monate im Klimaschrank bei 40 °C und 60 % Luftfeuchtigkeit

Zu 4.) Bei der Additiv-, Rohstoff- und Produktauswahl wurden nur nachhaltige Stoffe ausgewählt.

Zu 5.) Bei der Additiv-, Rohstoff- und Produktauswahl wurden Stoffe ausgewählt, von denen wir vermuten oder bereits wissen, dass sie biologisch abbaubar sind. Um dies zu verifizieren, wurden im Rahmen des Projektes 6 Produkte durch ein externes Labor auf biologische Abbaubarkeit nach OECD 301B untersucht.

Zu 6.) Die neu entwickelten Produkte sollen um ca. 10 % günstiger als vergleichbare synthetische Produkte angeboten werden. Daher haben wir unseren Zielpreis auf <30 €/kg festgelegt.

Kriterien und Zielspezifikationen der zu entwickelnden Produkte - grobe Soft Beads

Zu den wichtigsten Kriterien für Kosmetikinhaltsstoffe zählen:

- 1.) Hautgefühl / Haptik / Optik
- 2.) Unbedenklichkeit (nicht toxisch, nicht hautreizend, nicht umweltschädlich)
- 3.) Funktionalität
- 4.) Nachhaltigkeit
- 5.) Biologische Abbaubarkeit

Zu 1.) Diese „Sensorik-Tests“ wurden von den Mitarbeitern des Projektes durchgeführt („Sensorik-Panel“). Hier liegt der Schwerpunkt auf einem abrasiven, aber nicht unangenehmen, einem nicht klebrigen Hautgefühl und einem guten Spreitverhalten (Verteilbarkeit auf der Haut).

Zu 2.) Bei der Additiv-, Rohstoff- und Produktauswahl wurden nur unbedenkliche Stoffe ausgewählt.

Zu 3.) Zur Funktionalität gehören die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Partikelgröße, Partikelform, Stabilität gegenüber unterschiedlichen Temperaturen und pH-Werten, sowie Stabilität in fertigen Rezepturen.

Wir haben folgende Zielspezifikationen festgelegt:

- Partikelgröße: 100 – 1000 µm
- Partikelform: möglichst rund
- pH-Stabilität: stabil im Bereich 3 – 10
- Temperaturstabilität: stabil bis mindestens 50 °C
- Stabilität in fertigen Rezepturen: mindestens 3 Monate im Klimaschrank bei 40 °C und 60 % Luftfeuchtigkeit

Zu 4.) Bei der Additiv-, Rohstoff- und Produktauswahl wurden nur nachhaltige Stoffe ausgewählt.

Zu 5.) Bei der Additiv-, Rohstoff- und Produktauswahl wurden Stoffe ausgewählt, von denen wir vermuten oder bereits wissen, dass sie biologisch abbaubar sind. Um dies zu verifizieren, wurden im Rahmen des Projektes 6 Produkte durch ein externes Labor auf biologische Abbaubarkeit nach OECD 301B untersucht.

Zu 6.) Die neu entwickelten Produkte sollen um ca. 10 % günstiger als vergleichbare synthetische Produkte angeboten werden. Daher haben wir unseren Zielpreis auf <30 €/kg festgelegt.

Prüfmethoden

Hautgefühl / Haptik / Optik

Hier werden die Produkte auf dem Handrücken verrieben und Hautgefühl sowie Optik bewertet.

Partikelgröße

Hierfür werden verschiedene Analysengeräte eingesetzt:

- Luftstrahlsieb: eignet sich für Partikelgrößen ab 20 µm
- Vibrationssieb: eignet sich für Partikelgrößen ab ca. 100 µm

- Laserpartikelmessgerät: eignet sich für Partikelgrößen ab ca. 1 µm
- Lichtmikroskop: eignet sich für einen ersten Überblick der Größenabschätzung und vergleichende Analysen
- Rasterelektronenmikroskop: eignet sich zur Größenbestimmung von einzelnen Partikeln

Partikelform

- Camsizer Videopartikelanalysensystem: eignet sich zur Bestimmung des Rundungsgrades
- Lichtmikroskop: eignet sich für eine Beurteilung der Partikelform
- Rasterelektronenmikroskop: eignet sich für eine Beurteilung der Partikelform und Oberflächenbeschaffenheit von einzelnen Partikeln

Schüttgewicht

JRS-Apparatur; Füllvolumen 100 ml

Feuchte

Feuchteschnellbestimmungsgerät

pH-Stabilität

pH-Meter mit Messelektrode

Temperaturstabilität

Trockenschrank oder Klimaschrank

Lagerstabilität

Klimaschrank

AP 2 Laborversuche

Feine Soft Beads

Sehr feine Soft Beads mit rundlicher Partikelform lassen sich, wie in der Einleitung beschrieben, nicht mit herkömmlicher Zerkleinerung darstellen. Hierfür benötigt man spezielle Sprühtrocknungsverfahren. Die Versuche wurden auf einer Technikumsanlage durchgeführt (siehe AP 3).

Grobe Soft Beads

Da wir bereits Know-how in der Nassgranulierung von Cellulose und mikrokristalliner Cellulose (MCC) haben, wurde zunächst versucht, nur mit diesen beiden Komponenten und Wasser als Bindemittel ein geeignetes Produkt darzustellen.

Die Versuchsreihe umfasste Cellulosefasern unterschiedlicher Holzarten (Weichholz und Hartholz) sowie unterschiedlicher Faserlängen. Bei der MCC wurden ebenfalls verschiedene Holzarten (Weichholz und Hartholz) sowie unterschiedliche Partikelgrößen und MCC-Filterkuchen direkt aus dem MCC-Prozess ohne vorherige Trocknung getestet.

Zusätzlich wurden auch Kombinationen aus Cellulose und MCC getestet.

Die Vorgranulierung erfolgte in einem Vorwerk Thermomix mit 2 l Volumen.



Abbildung 2: Vorwerk Thermomix

Anschließend erfolgte die Rundung in einem Laborspheronizer.



Abbildung 3: Laborspheronizer

Das gerundete Granulat (Spheres) wurde dann in einem Trockenschrank schonend bei 70 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Spheres mittels Vibrationssieb in die passenden Korngrößen gesiebt.

Bei der Herstellung der Spheres kann man neben den Inhaltsstoffen auch die Prozessparameter variieren. Im Thermomix lassen sich unterschiedliche Drehzahlen und -richtungen, Verweilzeiten und Temperaturen einstellen. Im Spheronizer kann man Drehzahl, Füllmenge, Verweilzeit, Neigungswinkel und Heißluftzufuhr variieren.

Versuche zur Spheresherstellung aus verschiedenen Cellulosen und MCC's

Tabelle 1: Verschiedene Spheres Rezepturen

	Cellulose	MCC	Wasser
Versuch 1	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	-	250 g
Versuch 2	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	-	200 g
Versuch 3	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	-	300 g
Versuch 4	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	MCC Filterkuchen, Weichholz, 3,5 %ige Dispersion in Wasser 250 g	-

Versuch 5	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	MCC Filterkuchen, Weichholz, 3,5 %ige Dispersion in Wasser 300 g	-
Versuch 6	Hartholzcellulose, 30 µm, 165 g	MCC Filterkuchen, Weichholz, 41 %ige wässrige Paste 100 g	200 g
Versuch 7	Hartholzcellulose, 30 µm, 185 g	MCC Filterkuchen, Weichholz, 41 %ige wässrige Paste 50 g	250 g
Versuch 8	Hartholzcellulose, 30 µm, 185 g	MCC Filterkuchen, Hartholz, 40 %ige wässrige Paste 50 g	250 g
Versuch 9	Weichholzcellulose, 60 µm, 200 g	-	250 g
Versuch 10	Weichholzcellulose, 60 µm, 200 g	-	300 g
Versuch 11	Weichholzcellulose, 60 µm, 200 g	-	350 g
Versuch 12	Hartholzcellulose, 60 µm, 200 g	-	300 g
Versuch 13	Hartholzcellulose, 60 µm, 200 g	-	350 g
Versuch 14	-	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 200 g	200 g
Versuch 15	-	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 200 g	150 g
Versuch 16	-	Trockene MCC, Weichholz, 130 µm 200 g	200 g
Versuch 17	Hartholzcellulose, 30 µm, 100 g	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 100 g	200 g

Die Versuche haben gezeigt, dass die Herkunft der Cellulose (Hartholz oder Weichholz) nahezu keinen Einfluss auf die Spheresherstellung hat. Bei allen Versuchen entstanden Spheres mit guten Rundungsgraden (>80 %). Die Faserlänge der Cellulose hat einen Einfluss auf die Korngrößenverteilung der Spheres. Längere Fasern ergeben größere Partikel. Bei MCC hat die Herkunft (Hartholz oder Weichholz) ebenfalls nahezu keinen Einfluss. Auch die Partikelgröße hat einen deutlich kleineren Einfluss auf die Spheres-Qualität als die Faserlänge der Cellulose.

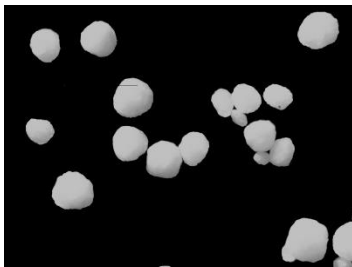


Abbildung 4: Mikroskopbild Spheres aus Versuch 6

Die Spheres aus Cellulose, MCC und Wasser sind zwar ausreichend rund, aber allesamt noch zu hart auf der Haut im Sensoriktest. Daher wurde der Einsatz von Additiven getestet. Die Art und Wirkungsweise der Additive wurde bereits im Kapitel „Zielsetzung des Vorhabens“ beschrieben.

Versuche zur Spheresherstellung aus verschiedenen Cellulosen und MCC's mit Additiven

Tabelle 2: Verschiedene Spheres Rezepturen mit Additiven

	Cellulose	MCC	Additiv	Wasser
Versuch 18	Hartholzcellulose, 30 µm, 180 g	-	Saccharose 20 g	300 g
Versuch 19	Hartholzcellulose, 30 µm, 198 g	-	Kartoffelstärke 2 g	300 g
Versuch 20	Hartholzcellulose, 30 µm, 190 g	-	Kartoffelstärke 10 g	250 g
Versuch 21	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	-	25 %ige Sorbitollösung 400 g	-

Versuch 22	-	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 200 g	25 %ige Sorbitollösung 200 g	-
Versuch 23	-	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 100 g MCC Filterkuchen, Weichholz, 41 %ige wässrige Paste 200 g	Sorbitol Pulver 50 g	-
Versuch 24	Hartholzcellulose, 30 µm, 240 g	-	Sorbitol Pulver 160 g	300 g
Versuch 25	Hartholzcellulose, 30 µm, 236 g	-	Sorbitol Pulver 160 g Kartoffelstärke 4 g	300 g
Versuch 26	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 38 g	Sorbitol Pulver 160 g Kartoffelstärke 2 g	300 g
Versuch 27	Hartholzcellulose, 30 µm, 200 g	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 38 g	Sorbitol Pulver 160 g Kartoffelstärke 2 g	225 g
Versuch 28	-	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 240 g	Sorbitol Pulver 160 g	160 g
Versuch 29	-	Trockene MCC, Weichholz, 70 µm 360 g	Sorbitol Pulver 240 g	200 g
Versuch 30	-	MCC Pulver, Weichholz, 70 µm 236 g	Sorbitol Pulver 160 g Kartoffelstärke 4 g	160 g
Versuch 31	-	MCC Pulver, Weichholz, 70 µm 265,5 g	Sorbitol Pulver 180 g Kartoffelstärke 4,5 g	140 g
Versuch 32	-	MCC Pulver, Weichholz, 70 µm 200 g	Glucose 100 g	90 g
Versuch 33	Hartholzcellulose, 30 µm, 198 g	-	Xanthan 2 g	250 g

Versuch 34	Hartholzcellulose, 30 µm, 194 g	-	Xanthan 6 g	250 g
Versuch 35	-	MCC Pulver, Weichholz, 70 µm 198 g	Xanthan 2 g	250 g
Versuch 36	Hartholzcellulose, 30 µm, 198 g	-	Gellan 2 g	250 g
Versuch 37	Hartholzcellulose, 30 µm, 194 g	-	Gellan 6 g	250 g
Versuch 38	-	MCC Pulver, Weichholz, 70 µm 198 g	Gellan 2 g	250 g
Versuch 39	Hartholzcellulose, 30 µm, 198 g	-	Guar 2 g	250 g
Versuch 40	Hartholzcellulose, 30 µm, 194 g	-	Guar 6 g	250 g
Versuch 41	-	MCC Pulver, Weichholz, 70 µm 198 g	Guar 2 g	250 g
Versuch 42	Hartholzcellulose, 30 µm, 198 g	-	Johannisbrotkernmehl 2 g	250 g
Versuch 43	Hartholzcellulose, 30 µm, 194 g	-	Johannisbrotkernmehl 6 g	250 g
Versuch 44	-	MCC Pulver, Weichholz, 70 µm 198 g	Johannisbrotkernmehl 2 g	250 g

Die Spheres aus dieser Versuchsreihe ließen sich gut herstellen und haben einen ausreichend hohen Rundungsgrad. Die Spheres mit verdickenden Additiven (Kartoffelstärke, Xanthan, Gellan, Guar, Johannisbrotkernmehl) fühlen sich auf der Haut schmierig an und lassen sich nicht leicht verreiben, da sie wegrutschen. Durch den Verdicker bildet sich eine schmierige Schicht an der Oberfläche, die das Eindringen von Wasser in das Partikel erschwert und somit nicht zum gewünschten Erweichen des Partikels führt.

Die Spheres mit den löslichen Zuckern erfüllen die festgelegten Anforderungen, wenn genügend Zucker zugegeben wird. Das beste Ergebnis lieferte Versuch 32. Die Spheres haben einen Rundungsgrad von $> 85\%$. Sie lassen sich mit Wasser nach einem kurzen Peeling einfach auf der Haut verreiben und fühlen sich weich und nicht klebrig an. Sie sind im gewünschten pH- und Temperaturbereich sowie im Klimaschrank stabil.

Biologische Abbaubarkeiten wurden wegen Auslastung des externen Labors in AP 6 verschoben.



Abbildung 5: Mikroskopbild Spheres aus Versuch 32

Die externe Bestimmung der aquatischen Toxizität und staubexplosionsrelevanter Kennwerte haben sich als nicht notwendig erwiesen. Die groben Soft Beads enthalten ausschließlich ungiftige, lebensmitteltaugliche Inhaltsstoffe (Versuch 32, MCC und Glucose). Bei den feinen Soft Beads wurden mittels Sprühtrocknung keine Partikelfeinheiten erreicht, die staubexplosionstechnisch bedenklich sind ($d_{90} < 10\ \mu\text{m}$).

AP 3 Technikumsversuche

Feine Soft Beads

Die Darstellung der feinen Soft Beads gelingt, wie in der Einleitung bereits erwähnt, nicht mittels herkömmlicher Zerkleinerung, da man damit keine runden Partikel erhält. Deshalb untersuchten wir hier detailliert das Verfahren der Sprühtrocknung zur Herstellung von feinen, runden Partikeln. Die Versuche liefen auf einem Technikumssprühturm.

Entscheidend beim Sprühtrocknen ist die Art der Zerstäubung. Es gibt eine Zerstäuberscheibe, die man mit unterschiedlicher Drehzahl betreiben kann. Je höher die Drehzahl, desto feiner die Tröpfchen und desto feiner das resultierende Pulver. Auch der Feststoffgehalt hat einen starken Einfluss. Je niedriger der Feststoffgehalt der Sprühdispersion, desto feiner ist das

getrocknete Pulver. Neben der Zerstäuberscheibe gibt es noch die Möglichkeit, die Sprühdispersion mittels Flüssigkeitsdruck (Einstoffdüse) oder Druckluft (Zweistoffdüse) über Düsen zu sprühen.

Die erste Versuchsreihe wurde mit Zerstäuberdüse und MCC als Rohstoff durchgeführt. Dazu wurde MCC-Filterkuchen aus unserer Produktionsanlage entnommen und dieser mit entionisiertem Wasser auf ca. 7 % Feststoffgehalt verdünnt, so dass die Dispersion gut pumpfähig ist. Um ein Absetzen der MCC-Partikel zu verhindern, wurden 3 % Natrium-Carboxymethylcellulose (CMC) zugemischt (bezogen auf MCC). Die in der Einleitung erwähnten Verdicker Xanthan und Gellan haben ebenso funktioniert, sind aber mikrobiologisch deutlich anfälliger und erhöhen das Risiko von Schimmelbefall. Daher ist Natrium-Carboxymethylcellulose das Additiv der Wahl. Anschließend wurde die MCC / CMC - Dispersion über einen Hochdruckhomogenisator gegeben, um die MCC-Partikel zu zerkleinern und die Dispersion zu homogenisieren.

Sprühversuche mit unterschiedlicher Drehzahl der Zerstäuberscheibe

		Sprühversuch Scheibe 2500 U/min	Sprühversuch Scheibe 2750 U/min	Sprühversuch Scheibe 3000 U/min	Sprühversuch Scheibe 3000 U/min, Muster 2
Schüttgewicht	g/l	524	548	541	545
Siebanalyse – Alpine Luftstrahlsieb:	%				
➤ 20µm		51,2	30,5	26,4	21,8
➤ 25µm		28,9	8,9	7,8	5,6
➤ 32µm		16,1	1,8	1,4	0,2
➤ 45µm		6,1	Spuren	0,2	Spuren
➤ 50µm		2,3	0	0	0
➤ 71µm		0,6			
➤ 90µm		Spuren			
➤ 100µm		0			
Rundungsgrad		0,908	0,931	0,919	0,921

Tabelle 3: Sprühversuche mit unterschiedlicher Drehzahl der Zerstäuberscheibe

Mit der Zerstäuberscheibe wurden bereits gute Rundungsgrade erreicht, jedoch noch nicht die gewünschte Feinheit <20 µm. Da die maximale Drehzahl der Scheibe bei 3000 U/min lag, wurde ein anderer Elektromotor installiert, um die maximal zulässige Drehzahl von 3500 U/min zu erreichen.

Sprühversuche mit 3500 U/min und verschiedenen Konzentrationen

3500 U/min		Muster 1 7 %ig	Muster 2 7 %ig	Muster 3 6 %ig	Muster 4 6 %ig	Muster 5 5 %ig	Muster 6 5 %ig
Feuchte	%	3,78	3,64	3,63	3,59	3,77	3,89
Schüttgewicht	g/l	487	491	510	493	489	503
pH-Wert		6,05	6,20	6,10	6,09	6,02	6,03
Lasermessung:	µm						
d10		4,07	4,61	3,46	3,27	2,87	3,01
d25		10,6	11,2	9,69	9,5	8,62	8,74
d50		19,6	19,8	18,7	18,4	17,7	17,9
d75		29,2	28,9	28,3	27,9	27,5	27,7
d90		38,3	37,3	36,3	37,0	35,1	35,8
Rundungsgrad		0,910	0,912	0,913	0,915	0,916	0,911

Tabelle 4: Sprühversuche mit unterschiedlichen Konzentrationen der Sprühdispersion

Mit 3500 U/min Zerstäuberscheibendrehzahl konnten wir die gewünschte Feinheit <20 µm erreichen. Die Korrelation von Konzentration der Sprühdispersion (Feststoffgehalt) und Partikelfeinheit des resultierenden Pulvers konnte bestätigt werden. Der Rundungsgrad war ebenfalls gut. Die Partikelgrößenanalyse wurde mit Hilfe eines Laserpartikelmessgeräts analysiert, da bei Feinheiten <20 µm die Siebanalyse zunehmend schwieriger und ungenauer wird, insbesondere auch durch statische Aufladung der feinen Partikel.

Um noch feinere Partikel zu erhalten, wurden zwei Lösungswege besprochen:

-Einsatz einer Zweistoffdüse

-Verwendung von Additiven zur Tröpfchengrößenreduzierung durch Erniedrigung der Oberflächenspannung: Tenside und Emulgatoren.

Zunächst hatten wir mit der Zerstäuberscheibe bei 3500 U/min durch Zusatz von Tensid und Emulgator in unterschiedlichen Konzentrationen versucht, eine feinere Partikelgröße zu erreichen.

Zusatz von Additiven:

Als Tensid wurde Disodium/Sodium Cocoyl Glutamate ausgewählt. Dies ist ein anionisches, palmölfreies Tensid. Hierbei handelt es sich um ein extrem mildes aminosäurebasiertes Tensid, gut geeignet für empfindliche Haut, welches gute emulgierende Eigenschaften aufweist. Es ist zudem umweltfreundlich durch sehr gute biologische Abbaubarkeit und

geeignet für Naturprodukt-Serien bzw. zertifizierte Produkte. Zertifikate: COSMOS, ECOCERT und NaTrue, nachhaltig durch Herstellung aus 100 % nachwachsenden Rohstoffen.

Die Sprühtrocknung erfolgte mit einem Feststoffgehalt von 5 %. Die Tensidmenge betrug bezogen auf den Feststoffgehalt 3 %, 5 % und 10 % Tensid. Leider hatte der Einsatz von Tensid keinen Einfluss auf Partikelform- und -größe.

Daher wurde zusätzlich noch ein typischer Emulgator getestet. Sucrose Stearate ist ein nichtionischer, hautverträglicher, nicht irritativer, feuchtigkeitserhaltender und haptisch leichter Emulgator mit gering ausgeprägter Filmbildung, der sich insbesondere für sanfte Reinigungs- und Pflegeemulsionen eignet. Daneben lassen sich mit Sucrose Stearate ultraleichte Emulsionen mit niedriger Konsistenz umsetzen. Je nach Kombination sind haptisch leichte bis reichhaltige Konzepte realisierbar – Sucroseester gehören zu den vielseitigsten Emulgatoren. Zertifikate: COSMOS, ECOCERT und NaTrue, nachhaltig durch Herstellung aus 100 % nachwachsenden Rohstoffen, palmölfrei.

Auch hier wurde mit 5 % Feststoffgehalt gesprüht und eine relative Einsatzmenge von 3 %, 5 % und 10 % Emulgator gewählt. Auch hier zeigte sich durch den Einsatz von Emulgator kein positiver Einfluss auf Partikelform- und -größe. Da die Zugabe von Additiven keine Verringerung der Partikelgröße ergab, wurde eine Zweistoffdüse anstelle der Zerstäuberscheibe getestet und hierfür der Technikumssprühturm entsprechend umgebaut. Es wurde eine 1,2 mm Zweistoffdüse und ein Sprühdruck von 4 bar verwendet.

Sprühversuche mit Zweistoffdüse und verschiedenen Konzentrationen

		Muster 1 6 % Feststoffgehalt	Muster 2 4 % Feststoffgehalt
Feuchte	%	4,82	4,64
Schüttgewicht	g/l	469	443
pH-Wert		6,15	6,22
Lasermessung:	µm		
d10		2,87	2,35
d50		15,8	14,3
d90		41,5	37,0
Rundungsgrad		0,919	0,924

Tabelle 5: Sprühversuche mit Zweistoffdüse und unterschiedlichen Konzentrationen der Sprühdispersion

Mit der Zweistoffdüse konnten wir die Partikelgröße gegenüber der Zerstäuberscheibe noch etwas reduzieren.

Die jeweils feinsten Muster von der Zerstäuberscheibe und der Zweistoffdüse haben ein hervorragend samtig-weiches Hautgefühl und wurden von unserem Sensorik Panel als sehr ähnlich wie PMMA-Pulver und sogar besser als Nylon empfunden. Die Produkte besitzen außerdem eine sehr gute pH- und Temperaturstabilität und sind stabil im Klimaschrank.

Grobe Soft Beads

Zur Herstellung der groben Soft Beads mittels Spezialmischer und Spheronizer wurden die Ergebnisse des Laborspheronizers auf eine Pilotanlage übertragen.

Dafür wurde die Rezeptur aus dem Laborversuch 32 verwendet, der das beste Ergebnis lieferte.

Die Vorgranulierung erfolgte in einem MWM Pflugscharmischer mit Zerhackermesser und 42 l Volumen. Hier mussten zunächst die richtige Füllmenge, Drehzahl des Mischwerkzeugs und des Zerhackermessers sowie die richtige Wassermenge ermittelt werden. Die Füllmenge der Pulverkomponenten betrug 6,7 kg MCC Pulver, Weichholz, 70 µm und 3,3 kg Glucose. Die Wassermenge wurde im Vergleich zum Laborversuch leicht zurückgenommen auf 2,8 kg.



Abbildung 6: MWM Pflugscharmischer

Anschließend erfolgte die Rundung in einem Technikumsspheronizer. Hier wurden die Drehzahl und die Verweilzeit optimiert.

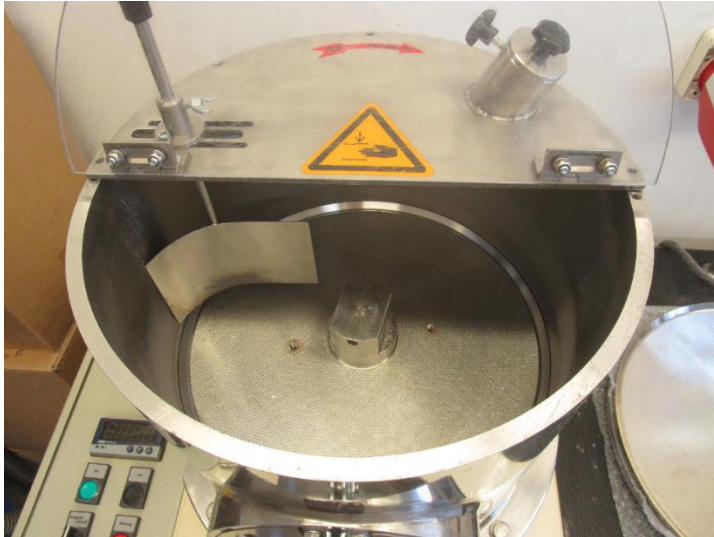


Abbildung 7: Technikumsspheronizer

Die gerundeten Spheres wurden dann in einem Trockenschrank schonend bei 70 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Spheres mittels Vibrationssieb in die passenden Korngrößen gesiebt. Hier haben wir 2 Korngrößenfraktionen ausgewählt, die wir auch bei unseren Standard-Spheres (harte Spheres aus MCC) verwenden:

Fein: 100 – 350 µm

Grob: 350 – 710 µm

Auf diese Weise konnten wir mehrere Kilogramm jeder Fraktion produzieren.

Die Spheres haben einen deutlich höheren Rundungsgrad als auf dem Laborspheronizer. Er liegt bei beiden Fraktionen bei > 94 %. Die Spheres lassen sich mit Wasser nach einem kurzen Peeling einfach auf der Haut verreiben und fühlen sich weich und nicht klebrig an. Sie sind im gewünschten pH- und Temperaturbereich sowie im Klimaschrank stabil.



Abbildung 8: Mikroskopbild Spheres vom Technikumsspheronizer

AP 4 Produktionsversuche

Feine Soft Beads

Auf Grund der Vorversuche mit dem Technikumssprühtrockner wählten wir am Produktionssprühturm die höchste mögliche Zerstäuberscheibendrehzahl aus. Diese liegt bei 17.000 U/min (Hochgeschwindigkeitszerstäuberscheibe). Nun musste noch die richtige Konzentration der Sprühdispersion ermittelt werden.

Als Rohstoff für die Versuche wurde wieder, wie bei den Technikumsversuchen, MCC-Filterkuchen verwendet und dieser mit entionisiertem Wasser auf ca. 7 % Feststoffgehalt verdünnt, so dass die Dispersion gut pumpfähig ist. Um ein Absetzen der MCC-Partikel zu verhindern, wurde 3 % Natrium-Carboxymethylcellulose (CMC) zugemischt (bezogen auf MCC). Anschließend wurde die MCC / CMC-Dispersion über einen Hochdruckhomogenisator gegeben, um die MCC-Partikel zu zerkleinern und die Dispersion zu homogenisieren.

Mit 7 % Feststoffgehalt der Sprühdispersion haben wir unser Ziel <20 µm Partikelgröße noch nicht sicher erreicht (die Ergebnisse schwankten um 20 µm).

Daher wurden Produktionsversuche mit verschiedenen Konzentrationen gefahren.

Sprühversuche Produktion mit verschiedenen Konzentrationen

		Produktion Muster 1 6 % Feststoffgehalt	Produktion Muster 2 5 % Feststoffgehalt	Produktion Muster 3 4 % Feststoffgehalt
Feuchte	%	4,55	4,21	4,32
Schüttgewicht	g/l	398	402	395
pH-Wert		6,05	6,10	6,21
Lasermessung:	µm			
d10		3,76	2,58	2,29
d50		19,1	16,3	13,7
d90		38,8	36,1	35,2
Rundungsgrad		0,908	0,915	0,924

Tabelle 6: Sprühversuche Produktion mit unterschiedlichen Konzentrationen der Sprühdispersion

Die Muster vom Produktionssprühtrockner waren sogar noch etwas feiner als vom Technikumssprühtrockner.

Um zu prüfen, ob eine stabile Produktion möglich ist, wurde ein größerer Produktionsversuch mit folgenden Einstellungen gefahren:

Drehzahl Zerstäuberscheibe: 17.000 U/min

Feststoffkonzentration der Sprühdispersion: 4 %

Langzeitversuch auf dem Produktionssprühtrockner

		Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5	Pr. 6	Pr. 7
Laser- messung d10	µm	2,18	2,38	2,12	2,14	2,26	2,18	2,14
d50	µm	13,49	14,08	12,99	12,91	13,67	13,21	12,97
d90	µm	35,01	35,76	34,47	33,67	36,12	34,83	35,33
Schütt- gewicht	g/l	396	402	392	398	404	395	401
Feuchte	%	4,66	4,41	4,97	4,96	4,89	5,02	4,57
Rundungs- grad		0,914	0,909	0,920	0,917	0,927	0,912	0,925

Tabelle 7: Langzeitversuch Produktionssprühtrockner

Der Produktionssprühtrockner konnte stabil und konstant gefahren werden. Insgesamt wurden 4.100 kg in gleichbleibender, wenig schwankender Qualität produziert. Die Sensoriktests waren sogar noch etwas besser als beim Produkt vom Technikumssprühtrockner.

Auf Basis des Langzeitversuchs war es uns auch möglich, eine detaillierte Kostenkalkulation für das Produkt zu erstellen. Wir sind hier erfreulicherweise signifikant unter den anvisierten <30 €/kg geblieben.

Grobe Soft Beads

Für den Produktionsversuch wurde die Rezeptur ausgewählt, die im Laborversuch am besten abgeschnitten hat und auch im Technikumsversuch optimiert wurde und sehr gut funktioniert hat:

67 % MCC-Pulver, Weichholz, 70 µm Partikelgröße und 33 % Glucose.

Produziert wird auf einem speziellen Mischgranulator mit anschließender Spheronisierung, Trocknung und Siebung.

Zunächst wurden folgende Verfahrensschritte optimiert:

- Mischerdrehzahl
- Mischzeit
- Wassermenge
- Spheronisierzeit

Bei der Absiebung wurden 2 Korngrößenfraktionen ausgewählt, die wir auch bei unseren Standard-Spheres (harte Spheres aus MCC) verwenden:

Fein: 100 µm – 350 µm

Grob: 350 µm – 710 µm

Mit den besten ermittelten Einstellungen haben wir schließlich mehrere Ansätze produziert.

Analyse der Siebfraction 100 – 710 µm

		Ansatz 1	Ansatz 2
Feuchte	%	5,68	5,31
Schüttgewicht	g/l	865	884
pH-Wert		6,8	6,6
Rundungsgrad		0,947	0,951
Ausbeute:	%		
>710 µm		17,8	16,2
350 – 710 µm		44,3	42,1
100 – 350 µm		33,9	36,5
<100 µm		4,0	5,2

Tabelle 8: Produktionsversuche grobe Spheres

Die Spheres aus den Produktionsversuchen erfüllen die festgelegten Anforderungen. Die Spheres haben wie in den Technikumsversuchen einen Rundungsgrad von >94 %. Sie lassen sich mit Wasser nach einem kurzen Peeling einfach auf der Haut verreiben und fühlen sich weich und nicht klebrig an. Sie sind im gewünschten pH- und Temperaturbereich sowie im Klimaschrank stabil. Auch die Kostenkalkulation war positiv. Hier haben wir den anvisierten Herstellungspreis (<30 €/kg) sogar deutlich unterschritten.

AP 5 Musterformulierungen für Kunden

Als Auswahlkriterium für die Art der Formulierungen haben wir die Zielmärkte für die entwickelten Produkte herangezogen.

Daher wurden für die feinen Soft Beads zwei Formulierungen für die dekorative Kosmetik und für die groben Soft Beads zwei Formulierungen für die schonende Hautreinigung entwickelt. Somit können wir mit den ausgewählten Formulierungen den potenziellen Kunden die Funktionalitäten unserer Produkte in den beschriebenen Kosmetikanwendungen demonstrieren.

Feine Soft Beads

Mattierendes Make-up Puder

Phase	Inhaltsstoff	INCI	Funktionen	%
A	VIVAPUR CS 9 FM	Microcrystalline Cellulose	Mattierungsmittel, Absorber	25,0
	97 % MCC / 3 % CMC Pulver aus dem Langzeitversuch Produktionssprüh- trockner	Microcrystalline Cellulose, Cellulose Gum	Glattes und seidiges Hautgefühl, Weichzeichnereffekt, Glättungsmittel	44,0
	Sericite GMS-4C	CI 77019	Farbpigment	15,0
	Tapioka Stärke	Tapioca Starch	Füllstoff	15,0
B	Grapefruit Öl	Citrus Grandis (Grapefruit) Peel Oil	Aromastoff	0,3
C	Euxyl PE 9010	Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Konservierungsmittel	0,7

Tabelle 9: Formulierung mattierendes Make-up Puder

Herstellung

Die Inhaltsstoffe von Phase A in einem Pulvermischer mischen. Dann nacheinander B und C zugeben und fertig mischen, bis man ein homogenes, feines Pulver erhält.

Sensorik der Formulierung

Sehr angenehmes, nicht klebriges, seidenweiches Hautgefühl, sehr gutes Spreitverhalten (Verteilbarkeit auf der Haut).

Stabilitätstest

Die Formulierung bleibt stabil über 3 Monate im Klimaschrank bei 40 °C und 60 % Luftfeuchtigkeit.

Talkum-freier violetter Lidschatten

Phase	Inhaltsstoff	INCI	Funktionen	%
A	VIVAPUR CS 9 FM	Microcrystalline Cellulose	Mattierungsmittel, Füllstoff, Absorber	55,0
	97 % MCC / 3 % CMC Pulver aus dem Langzeitversuch Produktionssprüh- trockner	Microcrystalline Cellulose, Cellulose Gum	Glattes und seidiges Hautgefühl, Weichzeichnereffekt, Glättungsmittel	20,0
	Colorona Patagonian Purple	Mica, CI 77491 (Iron Oxide Red), CI 77891 (Titanium Dioxide), CI 77510 (Ferric Ammonium Ferrocyanide)	Farbpigment, Perlglanz	25,0

Tabelle 10: Formulierung Talkum-freier violetter Lidschatten

Herstellung

Die Inhaltsstoffe von Phase A in einem Pulvermischer mischen, bis man ein homogenes, feines Pulver erhält.

Sensorik der Formulierung

Sehr angenehmes, nicht klebriges, seidenweiches Hautgefühl, sehr gutes Spreitverhalten (Verteilbarkeit auf der Haut).

Stabilitätstest

Die Formulierung bleibt stabil über 3 Monate im Klimaschrank bei 40 °C und 60 % Luftfeuchtigkeit.

Grobe Soft BeadsSanftes Gesichtspeeling

Phase	Inhaltsstoff	INCI	Funktionen	%
A	Entionisiertes Wasser	Aqua	Lösungsmittel	66,2
	Glucono-Delta-Lacton	Gluconolactone	Chelatbildner, Pflegestoff	8,0
B	Natriumhydroxid-Lösung 20%	Sodium Hydroxide, Aqua	pH-Einstellung	8,0
C	Trinatrium Zitrat Dihydrat	Sodium Citrate	pH-Puffer	1,5
	Zitronensäure Monohydrat	Citric Acid	pH-Puffer	0,5
D	Natriumbenzoat	Sodium Benzoate	Konservierungsmittel	0,5
	Natriumgluconat	Sodium Gluconate	Chelatbildner	0,2
	Propylenglykol	Propylene Glycol	Feuchthaltemittel	3,0
	Glyzerin 99,5 %	Glycerin	Feuchthaltemittel	2,0
E	VIVAPUR® CS 032 XV	Microcrystalline Cellulose, Xanthan Gum	Verdicker	3,0
	67 % MCC / 33 % Glucose Spheres aus dem Produktionsversuch, Fraktion 100 – 350 µm	Microcrystalline Cellulose, Glucose	Sanftes Peeling	7,0
F	Parfüm	Parfum	Duftstoff	0,1

Tabelle 11: Formulierung sanftes Gesichtspeeling

Herstellung

Die Inhaltsstoffe von Phase A bei Raumtemperatur mischen, auf 65 °C erhitzen und 15 min bei dieser Temperatur rühren. Dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen und mit Phase B den pH-Wert auf 5 einstellen. Dann unter Rühren Phase C zugeben, bis sie vollständig aufgelöst ist. Dann nacheinander die Inhaltsstoffe von Phase D zugeben, bis sie homogen gelöst sind. Dann mittels Ultra Turrax bei 10.000 U/min VIVAPUR CS 032 XV zugeben und rühren, bis ein homogenes Gel entsteht. Dann unter langsamem Rühren mit dem Propellerrührer die Peelingkörper und das Parfüm zugeben.

Sensorik der Formulierung

Sehr angenehmes, nicht klebriges Hautgefühl mit einem sehr sanften Peeling Effekt. Gutes Spreitverhalten (Verteilbarkeit auf der Haut).

Messwerte der Formulierung

pH: 5,0

Viskosität (Brookfield, RVT, Spindel 4, 10 U/min): 7.000 – 10.000 mPas

Stabilitätstest

Die Formulierung bleibt stabil über 3 Monate im Klimaschrank bei 40 °C und 60 % Luftfeuchtigkeit.

Peeling-Gel

Phase	Inhaltsstoff	INCI	Funktionen	%
A	Entionisiertes Wasser	Aqua	Lösungsmittel	85,99
	Glyzerin 99,5 %	Glycerin	Feuchthaltemittel	2,0
	Aquaxyl	Xylitylglucoside, Anhydroxylitol, Xylitol	Feuchthaltemittel	0,6
	Dissolvine GL	Tetrasodium Glutamate Diacetate	Chelatbildner	0,2

	VIVASTAR CS 052 Alginate	Algin	Verdicker	1,0
	VIVAPUR CS TEX Easy	Microcrystalline Cellulose, Xanthan Gum, Cellulose Gum	Verdicker	2,0
B	Euxyl PE9010	Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Konservierungsmittel	1,0
C	Brilliant Blue	CI 42090	Farbstoff	0,01
D	GALESOL	Polyglyceryl-4 Caprylate/ Caprate	Lösungsvermittler	2,0
	Parfüm	Parfum	Duftstoff	0,2
E	67 % MCC / 33 % Glucose Spheres aus dem Produktionsversuch, Fraktion 350 – 710 µm	Microcrystalline Cellulose, Glucose	Sanftes Peeling	5,0

Tabelle 12: Formulierung Peeling Gel

Herstellung

Die Inhaltsstoffe von Phase A auf 45 °C erhitzen und mittels Ultra Turrax bei 10.000 U/min 5 min rühren. Dann mit Propellerrührer weiterrühren und nacheinander Phase B, C und D unter Rühren zugeben und auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Dann unter langsamem Rühren Phase E zugeben.

Sensorik der Formulierung

Sehr angenehmes, nicht klebriges Hautgefühl mit einem sehr sanften Peeling-Effekt. Gutes Spreitverhalten (Verteilbarkeit auf der Haut).

Messwerte der Formulierung

pH: 6,1

Viskosität (Brookfield, RVT, Spindel 4, 10 U/min): 5.000 – 7.000 mPas

Stabilitätstest

Die Formulierung bleibt stabil über 3 Monate im Klimaschrank bei 40 °C und 60 % Luftfeuchtigkeit.

AP 6 Lagertests, Stabilitätstests, Dokumentation

Lager- und Stabilitätstests fanden im Rahmen von AP 2 bis AP 5 statt.

Die biologischen Abbaubarkeiten von 6 Mustern wurden in einem externen Labor zeitverzögert durchgeführt, auf Grund eines Mangels an freien Kapazitäten.

Es wurden folgende Muster auf biologische Abbaubarkeit geprüft:

Rohstoffe:

Weichholzcellulose, 60 µm

Hartholzcellulose, 30 µm

MCC Filterkuchen Weichholz

MCC Filterkuchen Hartholz

Entwickelte Produkte:

Feine Soft Beads aus dem Langzeitversuch vom Produktionssprühtrockner (97 % MCC, Weichholz + 3 % Natrium Carboxymethylcellulose. Mischmuster aus Palette 1 – 7.

Grobe Soft Beads aus dem Produktionsversuch, Mischmuster aus Ansatz 1 und Ansatz 2 (67 % MCC, Weichholz 70 µm + 33 % Glucose, Fraktion 100 – 710 µm).

Ergebnis: Alle Muster sind vollständig biologisch abbaubar nach OECD 301B

3. Fazit

Das Projektziel wurde erreicht. Es ist uns gelungen, ein geeignetes feines Soft Bead und ein geeignetes grobes Soft Bead zu entwickeln und erfolgreich auf den Produktionsmaßstab zu übertragen. Die beiden Produkte sollen über unser weltweites Vertriebsnetz am Markt eingeführt werden.

Literaturverzeichnis

Seite 4: Der Mikroplastik Kreislauf, Umweltbundesamt, dpa, dpa 28479

Abschlussbericht

Aktenzeichen
35807/01-21/2



Anhänge

Keine Anhänge.