

Abschlussbericht

„Entwicklung kationischer Polymere für kosmetische Anwendungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe und mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit“

DBU-Aktenzeichen Az.

37782/01 – 32

Gräfe Chemie GmbH

Deichstr. 48-50

20459 Hamburg

Hamburg

2025

Projektkennblatt

1. Zielsetzung und Anlass des Vorhabens:

Vollsynthetische, wasserlösliche Polymere finden sich als Rohstoff in vielen Haarpflegeprodukten. Ihre Funktion besteht darin, für einen besseren Glanz, bessere Kämmbarkeit oder Frisierbarkeit zu sorgen. Um diese Fähigkeiten zu erlangen, bedarf es zusätzlicher chemischer Modifikationen am Rückgrat des Polymers. Beim Waschen der Haare gelangen diese Polymere jedoch vollständig in das Abwasser. Wieviel davon am Ende in den Kläranlagen tatsächlich herausgefiltert werden kann und wieviel in die Umwelt gelangt, ist in Zahlen bisher nicht bekannt. Mikroplastik und in dem Zusammenhang auch flüssiges Plastik wird jedoch immer mehr als Problem erkannt und soll nach dem Vorsorgeprinzip immer weiter eingeschränkt werden, um möglichen Schaden von Mensch und Umwelt abzuhalten. Ein großes Problem besteht vor allem in der schlechten biologischen Abbaubarkeit. Einmal in die Umwelt gelangt, benötigen synthetische Polymere oft Jahrzehnte, um abgebaut zu werden. Daher besteht zum einen durch vermehrte regulatorische Maßnahmen, aber auch aufgrund einer wachsenden Nachfrage durch immer bewusstere Verbraucher ein Druck für die Entwicklung biologisch abbaubarer, ökologischer Rohstoffalternativen. Es existieren bereits einige Alternativen, auf Basis natürlicher Polymere (Stärke), die jedoch durch die chemischen Modifikationen, die notwendig sind, um die Haarpflegeeigenschaften zu erhalten, ihre eigentlich gute biologische Abbaubarkeit zum Großteil wieder verlieren.

Ziel dieses Projektes ist es daher, ein natürliches, kationisches Polymer zu entwickeln, welches an die gleichen Haarpflege-Eigenschaften herankommt, die ein vollsynthetisches Polymer mitbringt. Gleichzeitig soll es aber eine gute biologische Abbaubarkeit von mehr als 60 % in 28 Tagen erreichen. Zu diesem Zweck sollen kationische Substituenten auf alternativen Wegen an biobasierte Polymere geknüpft werden. Deren Bindung an das Polymer soll unter den Anwendungsbedingungen von Haarpflegeprodukten stabil sein, jedoch von den in Klärschlämmen vorkommenden Mikroorganismen leicht gespalten werden können. Als Polymerbasis sollen verschiedene Stärken oder abgebaute Stärken Verwendung finden. Damit sollen neben dem Verhältnis von Amylose und Amylopektin auch der Einfluss verschiedener Molekülgrößen auf die Haarpflege-Eigenschaften der hergestellten Polymere untersucht werden.

Ein weiterer Aspekt des Projektes liegt in der Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur Bindung alternativer Substituenten an Stärkepolymere. Auf andere Polysaccharid-Polymere übertragen, könnten solche Verfahren auch über Haarpflegeprodukte hinaus einen Zugang zu anderen Pflegeprodukten oder Textilpflegeprodukten eröffnen und so weitere im Markt befindliche synthetische Polymere substituieren.

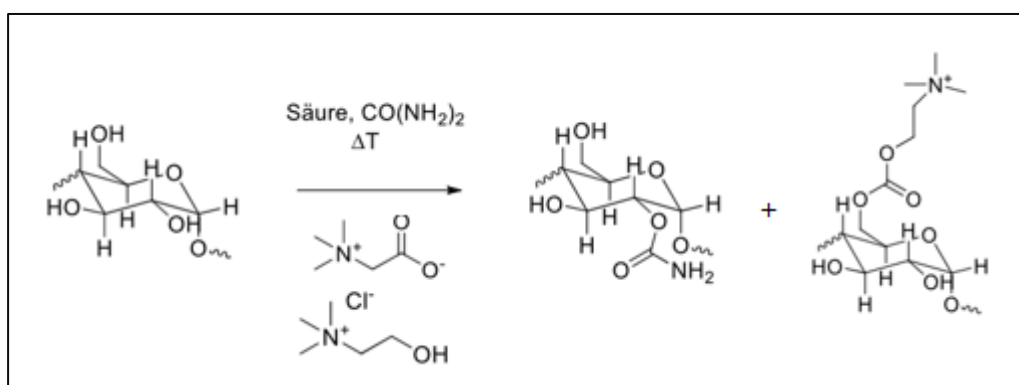
Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung (Kurzfassung des Berichtes)	4
2. Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP	5
2.1 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf	5
2.2 Projektergebnisse	7
3. Gräfe Chemie GmbH	23
3.1 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf	23
3.2 Projektergebnisse	26
4. Fazit	31

1. Zusammenfassung (Kurzfassung des Berichtes)

Gegenstand des abgeschlossenen Projektes war es, Haarkonditionierer mit guter Pflegeleistung auf Basis kationisch funktionalisierter natürlicher Polymere mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit zu entwickeln. Die erste Projektphase bestand aus synthetischen Untersuchungen zur Identifizierung von Verfahren und der Bereitstellung neuartiger kationischer Stärkederivate durch das Fraunhofer Institut. Hierbei wurden zwei Synthesekonzepte verfolgt und die daraus gewonnenen Rohstoffe in der zweiten Projektphase einer anwendungstechnischen Prüfung durch die Gräfe Chemie unterzogen.

Das erste Konzept hatte zum Ziel, neuartige modifizierte Stärken mit von Mikroorganismen leicht zu hydrolysierenden, kationischen Substituenten herzustellen und deren pflegenden Eigenschaften auf Haaren zu untersuchen. Dabei zeigte sich schnell, dass eine kationische Modifikation z.B. über chemisch leicht hydrolysierbare Esterbindungen nur unter ökonomisch inakzeptablen Bedingungen zu erzielen ist. Nach einer eingehenden Prüfung wurde der Ansatz einer nasschemischen Synthese derartiger Strukturen daher verworfen und ein weiterer vom Fraunhofer Institut identifizierter Ansatz verfolgt. Dieser basiert auf einer Modifikation der Stärke in einem eutektischen Gemisch aus Betain Hydrochlorid (BHC), Cholinchlorid (CC) und Harnstoff und hatte die Bildung von Stärkecarbamaten und – carbonaten zum Ziel



Nach der Identifizierung geeigneter Reaktionsbedingungen konnten neuartige Stärkecarbamate mit verschiedenen Substitutionsgrade hergestellt und in kosmetische Matrices eingearbeitet werden. Die anwendungstechnische Prüfung bei der Gräfe Chemie ergab jedoch, dass eine detektierbare Wirkung auf dem Haar nicht nachgewiesen werden konnte und die Produkte in der kosmetischen Matrix instabil waren.

Der zweite Ansatz verfolgte das Ziel, quaternisierter Stärken unterschiedlicher Verzweigungsgrade nach klassischem Verfahren herzustellen und solche Stärken zu identifizieren, mit denen gute kosmetische Eigenschaften schon bei einer niedrigen Quaternisierung erzielt werden können. Dabei zeigte sich, dass bereits bei deren Herstellung das viskose Verhalten kationischer Stärken stark vom Verhältnis von Amylose zu Amylopektin bestimmt wird. So bildeten oxidativ abgebaute, amylosereiche Stärken schon bei einem niedrigen Quaternisierungsgrad in wässriger Lösung hochviskose Gele, was deren Verwendung als Rohstoff in kosmetischen Produkten deutlich erschwert. Daher wurden solche amylosereiche Stärken als Kandidaten von anwendungstechnischen Untersuchungen auf Haaren zunächst ausgeschlossen. Stärker verzweigte, amylopektinreiche Stärke wie z. B. Waxy Kartoffelstärke bildete hingegen selbst bei niedrigen Substitutionsgraden in wässriger Lösung noch stabile und gut verarbeitbare, flüssige Produkte. Diese Stärke sollten daher die Basis für die weiteren Untersuchungen bilden. Eine Evaluierung der Marktverfügbarkeit verschiedener Stärken ergab dabei, dass abgebaute Waxy Kartoffelstärken nur begrenzt verfügbar und weitgehend der

Verwendung im Lebensmittelbereich vorbehalten sind. Daher wurden die weiteren Versuche mit nativer Waxy Kartoffelstärke durchgeführt und diese sowohl in hochmolekularer wie auch in vom Fraunhofer Insitut enzymatisch abgebauter Form quaternisiert und auf deren biologische Abbaubarkeit sowie auf deren anwendungstechnischen Eigenschaften auf dem Haar hin untersucht.

Die anwendungstechnischen Prüfungen bei der Gräfe Chemie ergaben, dass schon niedrig quaternisierte Wachskartoffelstärken mit Substitutionsgraden von 0,17 – 0,27 einen spürbaren Pflegeeffekt auf dem Haar zeigten, deren biologische Abbaubarkeit mit 3 – 9% nach 28 Tagen jedoch noch nicht den Projektanforderungen einer guten biologischen Abbaubarkeit von 60% nach 28 Tagen erreichten.

Am Ende des Projektes konnte gezeigt werden, dass die Kriterien einer guten biologischen Abbaubarkeit der quaternisierten Waxy Kartoffelstärken gemäß OECD 301 bei einem Substitutionsgrad von $< 0,1$ erreicht werden, eine umfassende Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Stärken auf dem Haar konnte jedoch bis zum Abschluss des Projektes nicht mehr durchgeführt werden.

2. Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

2.1 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf

Der Beitrag des Fraunhofer-Instituts zu diesem Projekt bestand in der Bereitstellung von Stärken als natürliche Polymere, die chemisch mit kationischen Substituenten so modifiziert wurden, dass deren Bindung an das Stärkerückgrat mit der enzymatischen Ausstattung von Mikroorganismen leicht gespalten werden kann.

Neue kationische natürliche Polymere mit leicht hydrolysierbaren chemischen Bindungen

In der Literatur finden sich einige wenige Beispiele für die Synthese kationischer Stärkeester. Angelehnt an bereits in der Literatur beschriebene Beispiele sollten zunächst entsprechende Derivate hergestellt und für die Anwendung als Konditionierer getestet werden. Unter Berücksichtigung von Nachhaltigkeitskriterien und genauerer Betrachtung der späteren Skalierbarkeit der Synthesen ergaben sich jedoch einige Bedenken hinsichtlich der praktischen Umsetzung der Synthesewege. Bei verschiedenen beschriebenen Synthesen über Aktivester müssten giftige oder zum Teil sehr teure Chemikalien eingesetzt werden, welche aus sicherheitstechnischen, ökologischen und wirtschaftlichen Gründen nicht in einer Maßstabsvergrößerung, wie sie in diesem Projekt vorgesehen ist, eingesetzt werden könnten. Andere nachhaltigere Synthesewege, wie beispielsweise eine Trockenumsetzung würden zu einer starken Beeinträchtigung des Rohstoffs (hier: Röstreaktion) verbunden mit einem starken Molmassenabbau führen, was für den Einsatz als Konditionierer nicht wünschenswert ist.

Abweichend von der ursprünglichen Überlegung Stärkeester direkt über Reagenzien mit quarternären Aminen herzustellen, wurde daher ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Stärkecarbamateestern getestet. Diese lassen sich durch Umsetzung mit Harnstoff säurekatalysiert oberhalb des Schmelzpunktes von Harnstoff (133 °C) in einer Trockenreaktion herstellen. Zur Umsetzung der Stärke im Homogenverfahren und zur Testung milderer Bedingungen wurde zudem getestet, inwiefern sich die Reaktion auch in einem eutektischen Gemisch aus Harnstoff mit Betain als Lösungsmittel umsetzen lässt. Dabei würde das Betain gleichzeitig als Lösungsmittel als auch als Säurekatalysator wirken. Der Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches liegt unterhalb dem von Harnstoff und es ist bekannt, dass dieses Stärke zu lösen vermag. Im ersten Schritt wurde daher

zunächst die Löslichkeit einer abgebauten Kartoffelstärke in einem eutektischen Gemisch aus Betain und Harnstoff mit verschiedenen Zusammensetzungen getestet und die Lösungen dann bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, Stärkekonzentrationen, Betain- und Harnstoffanteilen umgesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden aufgereinigt und analysiert, wobei die Analyse des Stickstoffanteils die Bildung des Carbamatesters anzeigte. Für die weitere Testung des Carbamatesters wurden Proben in aufgereinigter und nicht aufgereinigter, in Wasser verdünnter, Form an die Gräfe Chemie versandt. Ein Vorteil der Umsetzung in dem eutektischen Gemisch ist, dass eine Aufreinigung der Probe für den Einsatz als Konditionierer nicht zwingend erforderlich wäre, da alle Bestandteile, der Harnstoff, das Betain sowie die Stärke übliche Inhaltsstoffe kosmetischer Formulierungen sind.

Alternative Rohstoffe mit verschiedenen Molekülstrukturen

In einem weiteren Teilaspekt sollten zudem Stärken mit unterschiedlichen Amylose- und Amylopektinverhältnissen als Rohstoffe verglichen werden, um den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur (v.a. stark verzweigt vs. schwach verzweigt) und der Adsorption des Konditionierers auf dem Haar zu untersuchen. Es wurde postuliert, dass es je nach Einfluss der Molekülarchitektur möglich sein könnte, den Funktionalisierungsgrad so weit zu reduzieren, dass eine gute biologische Abbaubarkeit erreicht wird, ohne die Leistungsfähigkeit des Konditionierers zu beeinträchtigen. Da sich die Herstellung der kationischen natürlichen Polymere mit leicht hydrolysierbaren chemischen Bindungen zu Beginn des Projekts als schwierig herausstellte und noch keine Produkte zur weiteren Testung hergestellt werden konnten, wurde der Aspekt der unterschiedlichen Molekülstruktur aus verschiedenen Rohstoffen zunächst genauer beleuchtet und entsprechende Produkte synthetisiert.

Als alternative Rohstoffe wurden zunächst die heimischen Erbsenstärken Palerbsenstärke und Markerbsenstärke mit hohem Amyloseanteil (s. Tab. 1) getestet. Für die Anwendung als Rohstoff für Konditionierer müssen die Stärken allerdings abgebaut werden, um ein geeignetes Fließ- und Adsorptionsverhalten der Konditionierer zu erreichen. Da keine entsprechenden abgebauten Rohstoffe auf Basis von Erbsenstärke auf dem Markt verfügbar sind, wurden sie im Labor hergestellt. Als Abbaumethode wurde der oxidative Abbau mit Hypochlorit gewählt. Diese Methode ist für andere konventionell eingesetzte Stärkearten auch industriell gebräuchlich. Da eine Lagerstabilität von Stärkelösungen von amylosereichen Stärken nur über eine Funktionalisierung zu erreichen ist, und das Adsorptionsverhalten zunächst mit bekannten Konditioniererprodukten verglichen werden sollte, wurden aus den abgebauten Stärken zunächst über ein etabliertes Homogenverfahren (die Stärken werden dabei während der Synthese gelöst) kationische Stärkeether als Konditionierer hergestellt. Es zeigte sich, dass bei moderater Kationisierung (bis DS 0,14) die Lösungen nicht stabil blieben, sondern schnittfeste Gele bildeten. Da eine für die Stabilisierung nötige stärkere chemische Funktionalisierung mit großer Sicherheit zu einer Einschränkung der Abbaubarkeit führen würde, wurde zur weiteren Untersuchung der Abhängigkeit der Adsorption von der Struktur der Stärken auf Amylopektinstärken (Waxy Stärken auf Basis Kartoffel und Mais) ausgewichen. Diese sind ebenfalls gut filmbildend, weisen aber aufgrund des geringen Amyloseanteils eine hohe Retrogradationsstabilität (Retrogradation = Rekristallisation der Polymerketten in Stärke) auf. Eine starke Substituierung zur Stabilisierung der Lösungen ist daher nicht notwendig. Eine geringere Substituierung sollte sich auf eine verbesserte Abbaubarkeit auswirken. Es wurden entsprechende kationisierte Muster mit unterschiedlicher Molmasse hergestellt, umfassend chemisch und physikalisch charakterisiert und zur weiteren Testung an Gräfe Chemie weitergegeben.

Tabelle 1: Amyloseanteile bei verschiedenen Stärken

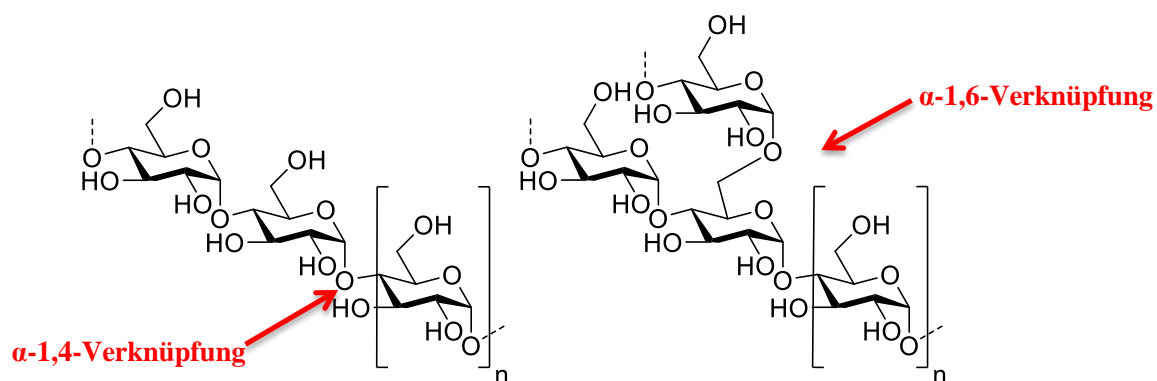
Gehalt	Kartoffel	Mais	Palerbse	Markerbse	HA Mais	Wachsmais	waxy Kartoffel
Amylose	20	25	35	68	60	1	1
Amylopektin	80	75	65	32	40	99	99

2.2 Projektergebnisse

2.2.1 Einleitung: Stärke und ihre Bestandteile

Die durch Biosynthese gebildete Stärke wird in Form von Stärkekörnern in den Reserveorganen der Pflanzen, wie Samenkörnern, Knollen, Wurzeln, Früchten oder Mark gespeichert. Wichtige heimische Quellen für die Gewinnung von Stärke sind Mais, Weizen, Kartoffeln und Erbsen. Stärkekörner bestehen aus zwei polymeren Hauptbestandteilen: Amylopektin und Amylose. Beide Polymere basieren auf dem Monomerbaustein der Anhydroglucoseeinheit (AGE), wobei die Glucose in der 4C1-Form vorliegt.

Amylose ist ein langkettiges, unverzweigtes Polymer, das hauptsächlich aus α -1,4-glucosidischen Verknüpfungen besteht und nur 0,3–0,5 % α -1,6-Bindungen aufweist. Im Gegensatz dazu ist Amylopektin ein verzweigtes Molekül, das neben den α -1,4-Verknüpfungen auch 4-5 % α -1,6-glucosidische Bindungen aufweist. Dies bedeutet, dass etwa jede 25. AGU eine Verzweigungsstelle besitzt. Stärken mit hohem Marktanteil, wie Kartoffeln, Mais und Weizen, enthalten 70-80 % Amylopektin und 20-30 % Amylose. Andere Stärken, wie z. B. Erbsenstärken, weisen höhere Amylosegehalte auf, die zwischen 33-88 % variieren. Bei Erbsen werden drei Typen unterschieden: Palerbsen (Amylosegehalt: 33-49 %), Markerbse (Amylosegehalt: 60-88 %) und eine dritte Form mit variierendem Amylosegehalt (8-72 %). Industriell wird allerdings nur die Palerbse hergestellt. Durch gentechnische Veränderungen und klassische Züchtungen konnten auch sogenannte Amylomis-Stärken synthetisiert werden, die einen Amylosegehalt von bis zu 85 % aufweisen oder wachsiges Stärken, die bis zu 99 % Amylopektin enthalten.



Neben Amylose und Amylopektin enthält das Stärkekorn auch Lipide (z. B. Fette oder freie Fettsäuren), Proteine, Mineralstoffe (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+), Phosphor (in Form von Phosphatmonoestern und/oder Lysophospholipiden) und Wasser. Der Gehalt dieser Bestandteile

variiert je nach Herkunft der Stärke, was zu unterschiedlichen chemophysikalischen Eigenschaften führt. Beispielsweise zeigen Erbsenstärken ein begrenztes Quellvermögen und eine erhöhte Scher-, Enzym- und Säurestabilität im Vergleich zur Kartoffelstärke.

Tabelle 2: Amylose- und Amylopektinanteile bei verschiedenen Stärken

Gehalt	Kartoffel	Mais	Palerbse	Markerbse	HA Mais	Wachsmais	waxy Kartoffel
Amylose	20	25	35	68	60	1	1
Amylopektin	80	75	65	32	40	99	99

Amylopektin

Amylopektin stellt mit einem Molekulargewicht (MW) von 10^7 - 10^9 g/mol und einem Polymerisationsgrad (DP) von 4800-15900 eines der größten Makromoleküle der Natur dar. Die durchschnittliche Kettenlänge beträgt 18-27 Glucoseeinheiten. Amylopektin ist ein verzweigtes Polymer, das aus α -1,4- und α -1,6-glucosidischen Verknüpfungen besteht. Sowohl das MW als auch der Verzweigungsgrad variieren je nach botanischer Quelle. Beispielsweise zeigt das Amylopektin der Palerbsenstärke eine verzweigtere Struktur im Vergleich zur Kartoffelstärke und weist ein höheres M_w auf.

Amylose

Amylose ist ein langkettenverzweigtes Polymer und stellt die niedermolekulare Polysaccharid-Fraktion der Stärke dar. Ihr MW beträgt 10^5 - 10^6 g/mol mit einem DP von 900-3300. Die durchschnittliche Kettenlänge umfasst 270-525 AGU's. In verdünnter Lösung liegt Amylose als statistisches Knäuel vor, bildet jedoch Doppelhelices oder Single-Helices. Diese Helices sind so orientiert, dass der hydrophile Teil nach außen zeigt, während der Innenraum hydrophob ist, wodurch unpolare Reagenzien wie Fettsäuren oder 1-Butanol eingeschlossen werden können.

Physikalische Eigenschaften von Stärkeprodukten

Viele Anwendungen von Stärke basieren auf ihren Eigenschaften in wässrigen Systemen. Die funktionalen Eigenschaften von Stärke hängen von strukturellen Parametern ab, einschließlich der Polymerzusammensetzung, der molekularen Struktur und der zwischenmolekularen Organisation sowie von den Nebenbestandteilen. Das Quell- und Gelatinierungsverhalten von nativer Stärke in Wasser variiert je nach Stärketypp, Temperaturverlauf, Gehalt an Elektrolyten oder organischen Substanzen im Wasser und mechanischer Einwirkung während und nach der Gelatinierung.

Beim Erhitzen quellen die Stärkekörner zunächst nur wenig, bis eine bestimmte Temperatur erreicht wird. Ab dieser Temperatur beginnen die Stärkekörner, schnell zu quellen. Die Temperatur, bei der das Quellverhalten einsetzt, wird als Verkleisterungstemperatur bezeichnet. Während des Quellens verlieren die Stärkekörner ihre Kristallinität. Die Löslichkeit von Stärke nimmt zu, und die Lösung wird mit steigender Temperatur viskoser. Bei Temperaturen nahe $100\text{ }^\circ\text{C}$ besteht die wässrige Stärkelösung aus gelöster Amylose, Amylopektin, gequollenen Stärkekornfragmenten und unlöslichen Granulen.

Die vollständige Lösung wird durch Druckkochen bei Temperaturen zwischen 120 und $160\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht, abhängig von der Art der Stärke.

Lipide und Phospholipide bilden stabile Komplexe mit langen Ketten von Amylose und verzweigten Ketten von Amylopektin. Diese Komplexe beeinflussen das Quell- und Gelatinierungsverhalten von

Stärken, z. B. die eingeschränkte Quellung von Getreidestärke. Es bestehen Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der Stärkekörner, seiner Struktur und den funktionalen Eigenschaften.

Gelöste Amylose und Amylopektin zeigen unterschiedliche Eigenschaften in wässriger Lösung. Amylose hat in frischen Lösungen die Konformation einer zufälligen Spirale, die instabil ist, und neigt zur Bildung von Doppelhelices (Retrogradation). Die Retrogradationsrate hängt von der Molekülgröße der Amylose, ihrer Konzentration, Temperatur und pH-Wert ab. Amylose erzeugt starre Gele und starke Filme, während Amylopektin stabiler ist und weiche Gele sowie schwache Filme bildet.

Die Gelierung von Stärke hängt im Wesentlichen vom Lösungszustand der Stärkekörner, dem Amylosegehalt und der Menge der Begleitstoffe ab. Wenn das Stärkekorn vollständig gelöst ist, wird die Strukturbildung hauptsächlich durch die chemische Struktur und die Molekulargewichtsverteilung der Stärke-Komponenten Amylose und Amylopektin beeinflusst.

Modifikation von Stärke

Die Modifikation von Stärke hat das Ziel, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der nativen Stärke zu verändern, um das Anwendungsspektrum in verschiedenen Bereichen zu erweitern. Es stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, darunter physikalische, enzymatische und chemische Verfahren, die die Eigenschaften von Stärke während der Verarbeitung und Anwendung beeinflussen.

Es ist zu beachten, dass die Eigenschaften von modifizierter Stärke nicht nur von der verwendeten Modifikationsmethode abhängen, sondern auch von der Art des Ausgangsmaterials. Generell werden die Methoden zur Stärkewandlung mit folgenden Zielen eingesetzt:

- Veränderung von Löslichkeit, Viskosität und Fließverhalten in Wasser
- Einfluss auf die Gel-Eigenschaften
- Verringerung von Gel-Synerese
- Minderung der Retrogradation
- Verminderung der Trübung von Gelen und Filmen
- Verbesserung der Bindekraft
- Veränderung des hydrophilen Charakters
- Erhöhung der Flexibilität von Filmen
- Verarbeitbarkeit von Stärke durch Extrusion

Die chemische Zusammensetzung und Struktur des Stärkekorns sowie die Teilkristallinität, die Anwesenheit von Begleitstoffen und die spezifischen Modifikationsbedingungen beeinflussen die Wirkungen der verschiedenen Modifikationsmethoden. Neben den unten betrachteten Methoden zur Veränderung der molekularen Struktur ist auch die physikalische Modifizierung möglich, die vor allem darauf abzielt, die Wasserbindungsfähigkeit und Viskosität der Stärke zu erhöhen, insbesondere bei Temperaturen unterhalb der ursprünglichen Verkleisterungstemperatur.

Enzymatische Hydrolyse

Die enzymatische Hydrolyse ist eine wichtige Methode zur Modifikation von Stärke. Hierbei kommen verschiedene Hydrolysenzyme zum Einsatz, darunter α -Amylase, β -Amylase und Pullulanase. Diese Enzyme hydrolysieren die Stärke auf unterschiedliche Weise.

- α -Amylase (EC 3.2.1.1): Diese Enzymklasse spaltet die α -(1 \rightarrow 4)-Bindungen in den inneren Teilen der Stärkekette durch einen endo-mechanismus und erzeugt kleinere Fragmente.
- β -Amylase (EC 3.2.1.2): Sie hat einen exo-mechanismus und wirkt an den nicht reduzierenden Enden der Stärkekettchen, wobei Maltose abgespalten wird.
- Pullulanase (EC 3.2.1.41): Dieses Enzym hydrolysiert die Verzweigungslinierungen der Stärke und wirkt auf die α -(1 \rightarrow 6)-Bindungen in den inneren Teilen der Amylose- oder Amylopektinmoleküle.

Die enzymatische Hydrolyse wird verwendet, um bestimmte Grade der Zersetzung und spezielle molekulare Zusammensetzungen bis hin zur vollständigen Vergärung zu erreichen.

Chemische Modifikation

Die chemische Modifikation von Stärke umfasst eine Vielzahl von Verfahren, die auf Stärkezersetzung, Vernetzung, Etherifizierung, Veresterung und Verknüpfung abzielen. Die chemischen und funktionalen Eigenschaften chemisch modifizierter Stärke hängen von der Stärkequelle, den Reaktionsbedingungen (z. B. Konzentration, Reaktionszeit, pH-Wert und Vorhandensein von Katalysatoren), dem Typ des Substituenten, dem Grad der Substitution (Degree of Substitution, DS) und der Verteilung des Substituenten in den Komponenten Amylose und Amylopektin ab.

Oxidation

Oxidierete Produkte, die als Dextrine bezeichnet werden, entstehen, wenn trockene Stärke bei Temperaturen über 80 °C unter Anwendung kleiner Mengen von Säuren, Oxidationsmitteln oder Katalysatoren erhitzt wird. Durch diese Behandlung wird die Stärke teilweise degradiert, und Carbonyl- sowie Carboxylgruppen werden eingeführt. Abhängig von der Behandlung der Stärke vor der Erwärmung und der Intensität der Erwärmung werden die Produkte in drei Klassen von Dextrinen unterteilt: weiße Dextrine, britische Gummis und gelbe Dextrine. Diese Produkte besitzen eine hohe Löslichkeit in kaltem Wasser, insbesondere gelbe Dextrine, die bis zu 100 % lösen können.

Säurehydrolyse

Die Säurehydrolyse ist ein Verfahren zur Herstellung von kalt wasserlöslichen und in speziellen Fällen gelbildenden Stärkeprodukten. Die heterogene Struktur des Stärkekorns führt zu unterschiedlicher Empfindlichkeit gegenüber der Säure. Der saure Slurry wird durch Dampf injektion auf die gewünschte Temperatur erhitzt, und die Hydrolysetemperatur sowie die -zeit werden an den gewünschten Grad der Hydrolyse angepasst. Nach der Hydrolyse wird die Säure neutralisiert, und das Rohprodukt wird durch verschiedene Filtrationsschritte und Deionisation gereinigt. Aufgrund der verringerten Quellfähigkeit weisen säuremodifizierte Stärken deutlich niedrigere Viskositäten auf als native Stärken, was eine Anwendung in höheren Konzentrationen in wässrigen Dispersionen ermöglicht.

Stärkeether

Die hydrophilen Eigenschaften von Stärkepolysacchariden eröffnen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, z. B. als Verdickungsmittel und Bindemittel in wässrigen Systemen. Die Eigenschaften der Wasserbindung und der Viskosität können durch verschiedene Etherifizierungsverfahren eingestellt werden. Durch die Einführung neutraler oder ionischer Substituenten kann die Wasserbindungsfähigkeit bis zur Anwendung als Absorptionsmittel verstärkt werden. Die Etherifizierung erfolgt in einem alkalischen Medium mit Stärkekonzentrationen von etwa 40-45 %, unterhalb der Gelatinierungstemperatur.

Drei Klassen von Ethern haben in der Industrie an Bedeutung gewonnen:

- Hydroxyalkylstärke
- Carboxymethylstärke
- Kationische Stärke

Die häufigste Methode zur Herstellung hydroxypropylierter (HP) Stärke erfolgt durch die Reaktion in wässriger Schlempe. Diese Methode ermöglicht es, unerwünschte Nebenprodukte durch Filtration und Waschen des Endprodukts zu entfernen. Hydroxypropylierte Stärken finden breite Anwendung in Lebensmitteln und technischen Produkten, einschließlich der Herstellung transparenter Filme.

Stärkeester

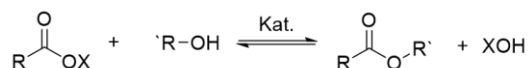
Die Synthese von Stärkeestern kann mit anorganischen Säuren, organischen Carbonsäuren oder Halogeniden durchgeführt werden. Stärkeacetat ist einer der wichtigsten Ester, der durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid hergestellt wird. Diese Produkte haben einen niedrigen DS-Wert von bis zu 0,2, was durch einen Slurry-Prozess bei Raumtemperatur und einer Stärkekonzentration von 40 % erreicht wird. Auf die Herstellung von kationischen Stärkeestern wird im Folgenden eingegangen.

2.2.2 Betrachtung verschiedener Synthesestrategien für kationische natürliche Polymere mit leicht hydrolysierbaren chemischen Bindungen (Stärkeester)

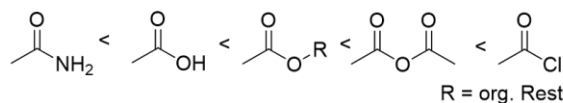
Ester sind biologisch grundsätzlich besser abbaubar als Ether, da sie eine Carbonylgruppe (C=O) enthalten, die hydrolysiert werden kann. Diese Eigenschaft ermöglicht Mikroorganismen eine effektivere Spaltung der Esterbindung. Viele Mikroben produzieren zudem Enzyme, die gezielt Ester abbauen, was zu einem beschleunigten biologischen Abbau führt. Im Gegensatz dazu sind Ether stabiler und weniger reaktiv, wodurch ihr Abbau schwieriger wird. Aufgrund dieser Eigenschaften sollten kationische Ester die bevorzugte Wahl in Anwendungen sein, bei denen schneller biologischer Abbau erforderlich ist. (E. F. Fiandra, L. Shaw, M. Starck, C. J. McGurk, C. S. Mahon, *Chemical Society reviews* **2023**, 52, 8085.) Die möglichen Synthesen von kationischen Estern als Grundlage für kationische Stärken sollten daher innerhalb des Projekts näher betrachtet werden.

Abbildung 1 gibt einen Überblick über die chemischen Grundlagen der Veresterung von Alkoholen (bzw. den Hydroxylgruppen des Amylopektins oder der Amylose in Stärke) mit organischen Säuren. Bei dieser Kondensationsreaktion reagieren Hydroxyfunktionen mit der Carboxylgruppe einer Carbonsäure, wobei Wasser als Nebenprodukt entsteht. Um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen, ist es notwendig, das gebildete Wasser kontinuierlich zu entfernen, da die Reaktion als Gleichgewichtsreaktion verläuft. In der Regel wird die Veresterung durch saure oder basische Katalyse unterstützt. In Verbindung mit Stärke kann allerdings der Einsatz von Lewis-Säuren zur Spaltung der α -glycosidischen Bindung und damit zu einem unerwünschten Abbau der Molmasse führen.

Veresterung allgemein



Reaktive Carbonsäurederivate



Aktivierungsreagenzien (bekannt aus Peptidsynthesen)

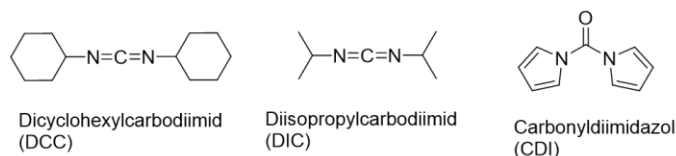


Abbildung 1: Überblick über die chemischen Grundlagen der Veresterung von Alkoholen

Aufgrund der geringen Reaktivität von Carbonsäuregruppen werden häufig reaktivere Carbonsäurederivate verwendet, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Hierbei steigt die Reaktivität in der angegebenen Reihe an (M. Hayek, R. L. Shriner, Ind. Eng. Chem. 1944, 36, 1001-1003). Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, Veresterungen über sogenannte Aktivester durchzuführen, die hohe Reaktivitäten aufweisen, wie etwa DCC (Dicyclohexylcarbodiimid) oder CDI (Carbonyldiimidazol). Diese Aktivester werden meist in situ gebildet und sind beispielsweise besonders relevant in der Peptidsynthese (S.-Y. Han, Y.-A. Kim, Tetrahedron 2004, 60, 2447-2467).

In der Literatur finden sich einige wenige Beispiele für die Synthese von kationischen Stärkeestern, die die grundlegenden Möglichkeiten zur Herstellung dieser Polymere illustrieren. Im Folgenden sollen aus der Literatur bekannte Beispiele für die Synthese von kationischen Stärkeestern vor dem Hintergrund des Einsatzes dieser Produkte als Konditionierer betrachtet werden.

Herstellung über Betainylchlorid

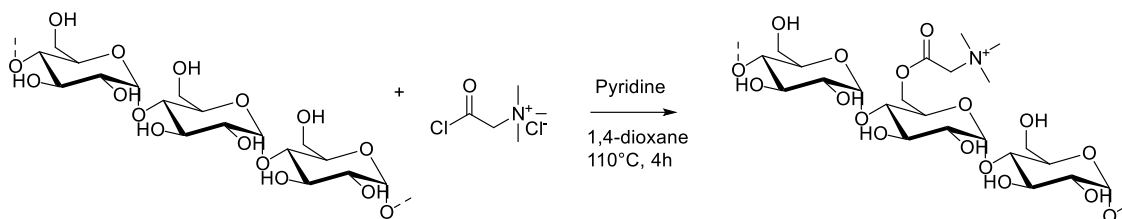


Abbildung 2: Reaktionsschema für die Herstellung kationischer Stärkeester über Betainylchlorid

Die Herstellung von Stärke-Betainat mittels Betainylchlorid, wie von Granö et al. beschrieben (Granö, H., Yli-Kauhaluoma, J., Suortti, T., Käki, J., und Nurmi, K., 2000, Preparation of starch betainate: a novel cationic starch derivative. Carbohydrate Polymers, 41: p. 277-283), erfolgte durch eine klassische Synthese über das Säurechlorid Betainylchlorid welches zuvor unter Verwendung von Thionylchlorid und Betain hergestellt wurde. Als Rohstoff wurde native Kartoffelstärke eingesetzt. Der angegebene Substitutionsgrad (DS) der kationischen Stärkeester lag zwischen 0,01 und 1, wobei die Reaktionseffizienz nicht detailliert angegeben wird (die quantitative Analyse erfolgte ausschließlich über die Auswertung des Stickstoffanteils). Die Veresterung über Säurechloride bringt bezogen auf die Synthese von Stärkeestern mehrere Nachteile mit sich. So erfordert die Synthese des kommerziell nicht erhältlichen Säurechlorids eine aufwendige Aufarbeitung. Unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten sollte Pyridin, das in der beschriebenen Synthese als Lösungsmittel und Chloridfänger eingesetzt wurde, und gesundheitsschädlich ist, in Synthesen möglichst vermieden werden. Die in dem Beispiel aufgeführten Prozess freigesetzte Säure führte zudem zu einem unerwünschten unkontrollierten Abbau der Molmasse, was die Eignung der kationischen Polymere als Konditionierer beeinträchtigen würde. Die in dem Beispiel beschriebene Bildung unlöslicher Bestandteile deutet außerdem auf eine

möglicherweise inhomogene Substitution hin. Die Substitution des Betainhydrochlorids über eine Anhydridsynthese war laut den Autoren allerdings nicht durchführbar. Diese Aspekte verdeutlichen die Herausforderungen und Einschränkungen des Ansatzes, trotz seiner grundsätzlichen Eignung zur Herstellung kationischer Stärkederivate.

Direkte Veresterungsreaktion des Betains bei hohen Temperaturen

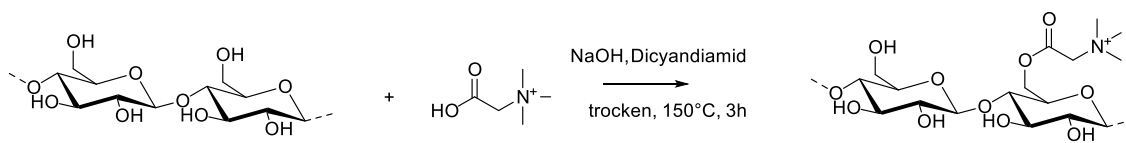


Abbildung 3: Reaktionsschema für die Herstellung kationischer Stärkeester über eine direkte Veresterungsreaktion des Betains bei hohen Temperaturen

In der Studie von Ma et al. (Ma, W., Yan, S., Meng, M., und Zhang, S., 2014, Preparation of betaine-modified cationic cellulose and its application in the treatment of reactive dye wastewater. Journal of Applied Polymer Science, 131) wird die Herstellung von Celluloseestern durch eine direkte Veresterungsreaktion von Betain unter Trockenbedingungen untersucht. In dem beschriebenen Beispiel wurden die Cellulosefasern für die Adsorption von Farbstoffen eingesetzt. Die Umsetzung erfolgte mit mikrokristalliner Cellulose, die zuvor mit Alkali behandelt wurde, bei hohen Temperaturen um 150 °C und unter Verwendung von Dicyandiamid. Über diese Bedingungen wurden kationische Celluloseester mit Substitutionsgraden (DS) von 0,01 bis 0,8 erhalten. Höhere Temperaturen und ein erhöhter Dicyandiamidgehalt erwiesen sich grundsätzlich als vorteilhaft für die Reaktionseffizienz. Bei der Anwendung der beschriebenen Reaktionsbedingungen auf Stärke besteht allerdings eine hohe Wahrscheinlichkeit für Abbauprozesse und Röstreaktionen, was die Methode für Stärke problematisch macht.

Herstellung Dimethylglycylester über DIC Aktivester und anschließende Quarternisierung

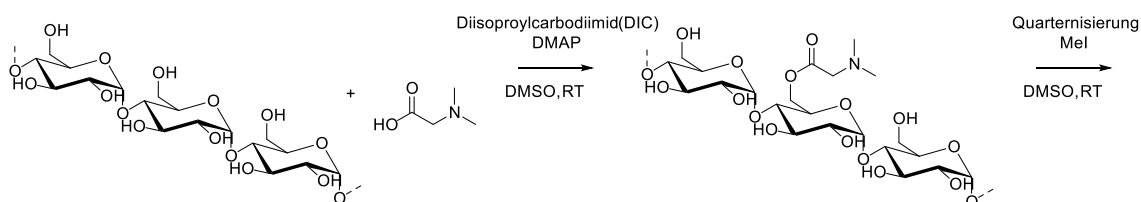


Abbildung 4: Reaktionsschema für die Herstellung kationischer Stärkeester über DIC Aktivester und anschließender Quarternisierung

Ein weiterer Weg zur Herstellung von kationischen Stärkeestern ist über die Zwischenstufe zu Dimethylglycylester über DIC-Aktivester und anschließender Quarternisierung, basierend auf den Arbeiten von Auzély-Velty und Rinaudo beschrieben (2003, Synthesis of starch derivatives with labile cationic groups. Int. J of Biol. Macromol., 31: p. 123-129; Auzély-Velty, R., Rinaudo, M., und Dubief, C., 2002, EP1312616 B1, L'Oréal). In den Arbeiten wurde native Weizenstärke als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass die modifizierten Stärkeester eine gute Wasserlöslichkeit mit einem Substitutionsgrad (DS) bis zu 0,3 aufwiesen, wie durch NMR-Analyse bestätigt. Die intrinsischen Viskositäten der Ester waren höher als die vergleichbarer Ether. Zudem erfolgt eine schnelle Hydrolyse der Ester unter alkalischen Bedingungen, während sie unter sauren Bedingungen langsamer abgebaut werden. Als Nachteil darf die Verwendung von Methyljodid und von Diisopropylcarbodiimid (DIC) angesehen werden, da beide Substanzen sehr giftig sind. Zudem erfordert die Methode neben der Veresterung mit der Quarternisierung einen zusätzlichen Syntheseschritt, was die Komplexität erhöht. Die eingesetzten Kopplungsreagenzien sind zudem sehr

teuer. Außerdem tritt während der Quarternisierung ein Molmassenabbau auf, was die Stabilität und Leistung der resultierenden Produkte beeinträchtigen kann.

Herstellung mit 3-Carboxypropyltrimethylammoniumchloride über CDI Aktivester

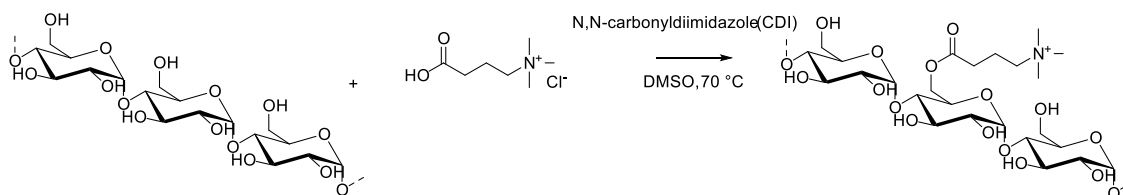


Abbildung 5: Reaktionsschema für die Herstellung kationischer Stärkeester mit 3-Carboxypropyltrimethylammoniumchloride über CDI Aktivester

In der Studie von Pfeifer et al. (2017, "Synthesis and characterization of novel water-soluble and bactericidal cationic starch esters," *Starch - Stärke*, 69: p. 1700029) wurde die Herstellung von kationischen Stärkeestern mittels 3-Carboxypropyltrimethylammoniumchloride unter Verwendung von N,N-Carbonyldiimidazol (CDI) -Aktivestern untersucht. Dabei kamen abgebaute Tapioka-, native Wachsmaisstärke und Amylopektinkartoffelstärke zum Einsatz. Der erzielte Substitutionsgrad (DS) lag zwischen 0,5 und 0,73 bei einem Einsatz von 2 mol/mol AGU Reagenz, wobei ein ähnlicher DS über verschiedene Stärkesorten hinweg beobachtet wurde. Wasserlösliche Produkte wurden bereits ab einem DS von 0,2 erzielt.

CDI weist im Vergleich mit anderen Kopplungsreagenzien eine nur geringe Toxizität auf, ist allerdings sehr kostenintensiv. Zudem wurden in der betrachteten Studie relativ geringe Reagenzausbeuten verzeichnet, was die Effizienz des Verfahrens zusätzlich zur ohnehin geringen Atomeffizienz der Methode beeinträchtigen würde. Für die Herstellung eines nachhaltigen Konditionierers erscheint diese Methode daher auch nicht geeignet.

Umesterung mit Betainmethylester

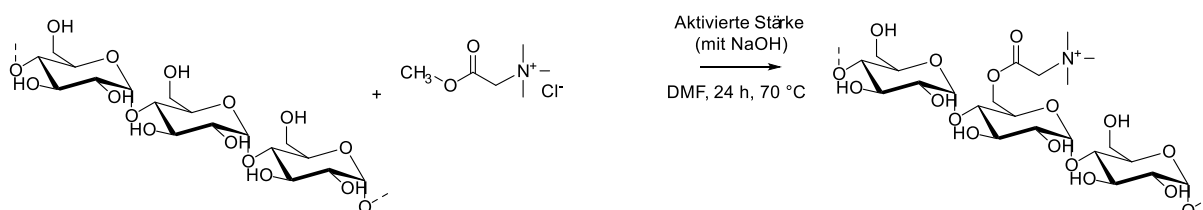


Abbildung 6: Reaktionsschema für die Umesterung mit Betainmethylester

In der Arbeit von Sharma et al. (2021, "Novel approach on the synthesis of starch betainate by transesterification," *International Journal of Biological Macromolecules*, 182: p. 1681-1689) wurde die Umesterung mit Betainmethylester zur Herstellung von Stärke-Betainat untersucht. Die Versuche umfassten native und verkleisterte Stärke. Dabei zeigten sich niedrige Umsätze sowohl in der Festphase mittels Kugelmühle als auch bei saurer Katalyse. Ein Substitutionsgrad (DS) bis 0,4 wurde in DMF unter alkalischer Katalyse erreicht, wobei ein Molmassenabbau beobachtet wurde. Die resultierenden Produkte zeigten jedoch eine gute Wasserlöslichkeit. Nachteilig an der Reaktion ist die geringe Reaktionseffizienz: Bei einem Einsatz von 3 mol/mol AGU wurden Substitutionsgrade (DS) bis maximal 0,4 erreicht. Unter Anbetracht der großen benötigten Überschüsse ist die kommerzielle Verfügbarkeit von Betainmethylester nicht gegeben. Der Molmassenabbau stellt eine weitere Herausforderung dar, die Funktion der Produkte mit hoher Sicherheit beeinträchtigen würde.

2.2.3 Untersuchung von Stärke-Carbamatestern

Aus den Vorbetrachtungen zu möglichen Synthesewegen zur Herstellung von kationischen Stärkeestern in Kapitel 2.2.2 wird klar, dass die bekannten Lösungsansätze zur Synthese der kationischen Stärkeester für den Einsatzzweck als Konditionierer weder ökologisch noch ökonomisch sinnvoll erscheinen. Eine interessante alternative Klasse könnte die Klasse der Stärkecarbamate sein. Stärkecarbamate lassen sich relativ einfach durch die Umsetzung von Stärke mit Harnstoff und Säure bei hohen Temperaturen herstellen. (2023, „Investigating the effect of different substitution levels of starch carbamate on composite film properties“, *Industrial Crops & Products*, 192: p. 116024)

Für die Herstellung der Carbamatester in einem eutektischen Gemisch wurde zunächst das Lösungsverhalten von Stärke im eutektischen Gemisch von Harnstoff und Betainhydrochlorid (BHC) untersucht. Das eutektische Gemisch wurde dafür zusammen mit der Stärke unter Rühren jeweils auf 95 °C erwärmt. Unter diesen Bedingungen waren sowohl eine oxidierte Kartoffelstärke als auch eine native Stärke bis 20 % Massenanteil in einem Gemisch aus BHC:Harnstoff mit einem Massenverhältnis von 1:2 gut löslich, wobei durch die hohe Viskosität der Lösung bei 20 % Stärke die Lösung stark schäumte (s. Abbildung 3). Bei Massenverhältnissen von BHC:Harnstoff 1:1 war die Lösung jeweils leicht trüb, bei Anteilen 1:3 transparent, aber bereits bei 10 % lag die Stärke nicht vollständig gelöst vor. Bei 1:3 Massenanteilen war die Lösung trüb und die Stärke nicht vollständig gelöst.

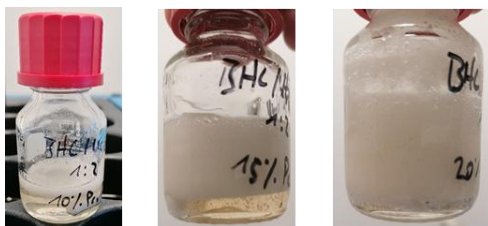


Abbildung 7: Lösungen von Stärke in eutektischem Gemisch aus Betainhydrochlorid und Harnstoff mit einem Massenverhältnissen von 1:2.

Ausgehend von Vorerfahrungen zum sogenannten Neukom-Prozess (Umsetzung von Harnstoff und Phosphorsäure mit Stärke) erfolgte die Umsetzung der Stärke im eutektischen Gemisch zunächst bei 140 °C. Die bei unterschiedlichen Reaktionsparametern erzielten Substitutionsgrade DS sind in Tab. 2 dargestellt. Bei der relativ langen Reaktionszeit von 4 h wurde bei der höheren Stärkekonzentration von 20 % nur ein geringfügig niedrigerer DS erzielt. Bei kürzeren Reaktionszeiten von 0,5 h wurde immer noch ein DS von 0,73 für die abgebaute Stärke und ein vergleichbarer DS von 0,78 für die native Kartoffelstärke erzielt. Alle Produkte waren jedoch leicht bräunlich verfärbt und nicht vollständig in Wasser löslich. Die geringe Löslichkeit wurde dabei auf evtl. stattfindende Vernetzungsreaktionen zurückgeführt.

Tabelle 3: Umsetzung von oxidierte und nativer Kartoffelstärke in einem eutektischen Gemisch aus Harnstoff und Betainhydrochlorid bei 140 °C bei Variation verschiedener Reaktionsparameter. Das Verhältnis BHC: Urea nach Gewicht betrug jeweils 1:2

Stärke	Anteil Stärke	AGE (mol-Verhältnis)	BHC (mol-Verhältnis)	Urea (mol-Verhältnis)	Zeit [h]	DS _N (Carbamat)
P	10	1	3,17	16,20	4	0,97
P	15	1	1,99	10,21	4	0,98
P	20	1	1,41	7,19	4	0,90
P	10	1	3,17	16,20	0,5	0,73
K	10	1	3,17	16,20	0,5	0,78

AGE: Anhydroglucoseeinheit; BHC: Betainhydrochlorid; Urea: Harnstoff; P: Abgebaute, oxidierte Stärke; K: Native Kartoffelstärke; DS_N: Substitutionsgrad berechnet aus N-Anteil bei Annahme von Carbamat als Substituent

Weiterhin wurde die Reaktionstemperatur variiert und die Reaktion bei verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt. Die erzielten DS-Werte sind in **Abbildung 8** gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Sowohl bei 130 °C als auch bei 150 °C werden nicht die hohen Umsätze wie bei 140 °C erreicht. Die Produkte bei 130 °C sind jedoch deutlich besser löslich als die Produkte, welche bei höheren Temperaturen hergestellt wurden. Dies wird auf die geringere Vernetzung zurückgeführt. Zu beachten ist auch, dass bei einer evtl. stattfindenden Vernetzungsreaktion weniger Stickstoff im System zurückbleibt. Die geringen Substitutionsgrade bei 150 °C könnten so nicht nur auf einen geringen Umsatz, sondern auch auf eine zunehmende Vernetzungsreaktion zurückzuführen sein. Die Reaktion läuft zu einem großen Teil bereits in der ersten halben Stunde ab.

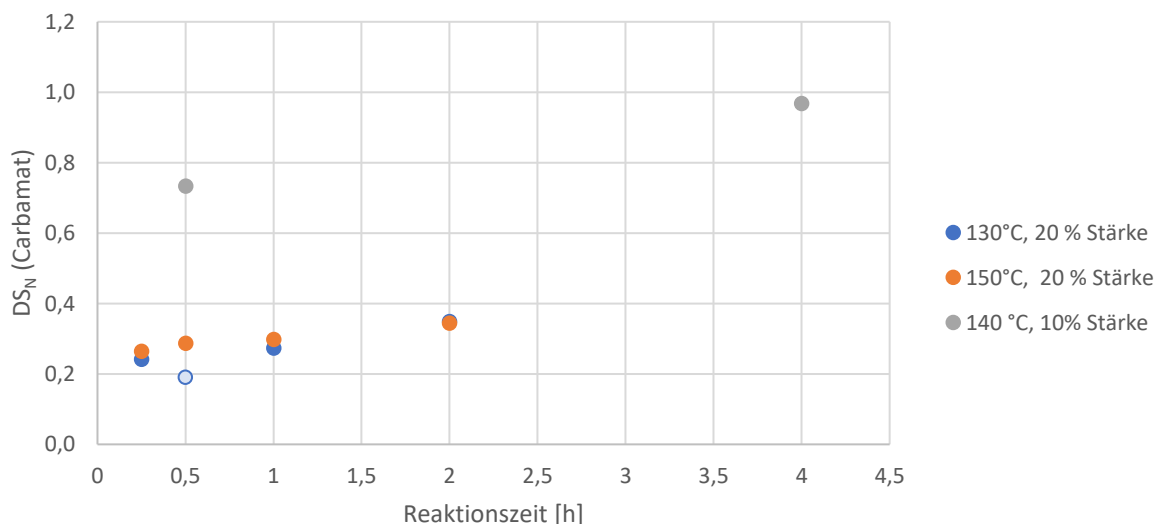


Abbildung 8: Auftragung der DS-Werte gegen die Reaktionszeit bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Ausgehend von den Voruntersuchungen wurden verschiedene Stärkecarbamate hergestellt und der Gräfe Chemie für Anwendungsuntersuchungen zur Verfügung gestellt. Die molekulare Zusammensetzung der Muster ist in **Tabelle** zusammengefasst.

Tabelle 4: Molekulare Zusammensetzung der hergestellten Stärkecarbamate für die Anwendungstests bei der Gräfe Chemie

Probenbezeichnung	Stärkeart	DS _{EA} ¹	Molmasse M _w [kg/mol]
MW-23-73	KS	0,15	241
MW-23-82	KS	0,13	362
MW-23-84	KS	0,13	3071
MW-23-88	KS	0,18	235
MW-23-89	KS	0,24	2383
MW-24-71	kat. KS	0,23	557
MW-24-85	kat. KS	0,29	

1: Substitutionsgrad berechnet aus Stickstoffanteil

KS: Kartoffelstärke

kat. KS: kationische Kartoffelstärke ($DS_{kationisch} < 0,1$)

2.2.4 Untersuchung alternativer Stärken mit verschiedenen Molekülstrukturen

Die Herstellung von Stärkeestern als leichter abbaubare kationische Polymere erscheint aus Nachhaltigkeitsgesichtspunkten wie beschrieben nicht sinnvoll. Alternative Strukturen wie Carbamate wiesen in den Anwendungsversuchen nicht die erforderlichen konditionierenden Eigenschaften auf.

Im Folgenden wurde in dem Projekt daher auf die Entwicklung niedrig substituierter Stärkeether fokussiert, welche eine gute Abbaubarkeit aufweisen und dennoch eine konditionierende Wirkung haben. Für die konditionierende Wirkung sollte neben der Ladungsdichte auch untersucht werden inwiefern die molekulare Struktur des Polymerrückgrats für die Adsorption auf dem Haar, bzw. indirekt auf die konditionierende Wirkung einen Einfluss hat.

Wie beschrieben, weisen insbesondere Erbsenstärken einen grundsätzlich höheren Amylosegehalt auf als Stärken aus anderen pflanzlichen Quellen. Im Rahmen dieses Projekts sollte untersucht werden, ob der höhere Amyloseanteil, insbesondere aufgrund der linearen Struktur der Stärke, einen Einfluss auf die Konditionierwirkung der kationischen Stärken hat. Insbesondere wurde geprüft, ob kationische Stärken mit geringeren Substitutionsgraden als Konditionierer wirksam sind, wenn Erbsenstärken als Rohstoff verwendet werden.

Für den Einsatz der Stärken als Rohstoff für Konditionierer muss jedoch zunächst die Kettenlänge des Amylopektins und der Amylose angepasst werden, um eine geeignete Viskosität zu erreichen. Erst in einem weiteren Schritt kann die Kationisierung erfolgen.

Da auf dem Markt keine entsprechenden abgebauten Rohstoffe auf Basis von Erbsenstärke verfügbar sind, wurden diese im Labor hergestellt. Für den Abbau der Stärken wurde ein oxidativer Prozess gewählt, da dieser die Kornstruktur erhält und die Gefahr der Retrogradation (Rekristallisation) der stark zur Retrogradation neigenden amylosehaltigen Erbsenstärken minimiert. Der Hypochloritabbau wurde bereits in früheren Projekten am IAP an Erbsenstärken durchgeführt und führte zu modifizierten Stärken mit klaren Pasten.

Da zu diesem Zeitpunkt noch unklar war, wie die oxidative Abbaureaktion bei den im Projekt verwendeten Erbsenstärken anzuwenden ist, wurden zunächst einige Versuche mit variierenden Mengen an Oxidationsmittel durchgeführt. Basierend auf den Erfahrungswerten für bekannte stärkebasierte Konditionierer wurde ein Zielbereich für die mittlere Molmasse der neuen erbsenbasierten Rohstoffe nach dem Abbau von 500 bis 1500 kg/mol festgelegt.

Bei der Auswahl der weiteren Reaktionsbedingungen für die Abbaureaktion orientierte man sich an früheren Ergebnissen sowie an den Ergebnissen zu Kartoffel- und Maisstärken. In **Abbildung 9** und **Abbildung 10** sind die Molmassenverteilungen der mit unterschiedlichen Mengen an Hypochlorit abgebauten Proben aus Palerbsen und Markerbsenstärke dargestellt. Im kleinen Einschubfenster sind die gewichtsmittleren Molmassen (M_w) gegen die Reagenzkonzentration aufgetragen. Mit steigender Reagenzkonzentration sinkt die mittlere Molmasse. Bei den gewählten Konzentrationen des Oxidationsmittels befinden sich die abgebauten Stärken größtenteils im angestrebten Molmassenbereich. Durch die gezielte Auswahl der Menge an Oxidationsmittel kann die mittlere Molmasse leicht eingestellt werden.

Daher wurden entsprechende Produkte hergestellt und unmittelbar im Anschluss an die Abbaureaktion alkalisiert sowie im Eintopfverfahren mit einem Kationisierungsreagenz (Quab188) kationisiert. Es stellte sich jedoch heraus, dass das gelöste Produkt bei einer moderaten Modifizierung mit einem Substitutionsgrad von $DS = 0,14$ (d. h. ca. jede sechste Monomereinheit trägt eine kationische Gruppe) nicht stabil blieb und die Lösung stark eindickte. Auch die Zugabe von Harnstoff als Hilfsstoff zur Verringerung der Retrogradationsneigung in Mengen bis zu 10 % führte nicht zu stabilen Produkten. Zur Stabilisierung und Vermeidung der Retrogradation wäre demnach ein höherer Substitutionsgrad erforderlich, was jedoch nicht im Sinne dieses Projekts wäre, da ein höherer Substitutionsgrad wahrscheinlich die Abbaubarkeit der Produkte negativ beeinflusst (vgl. Projektablauf oben).

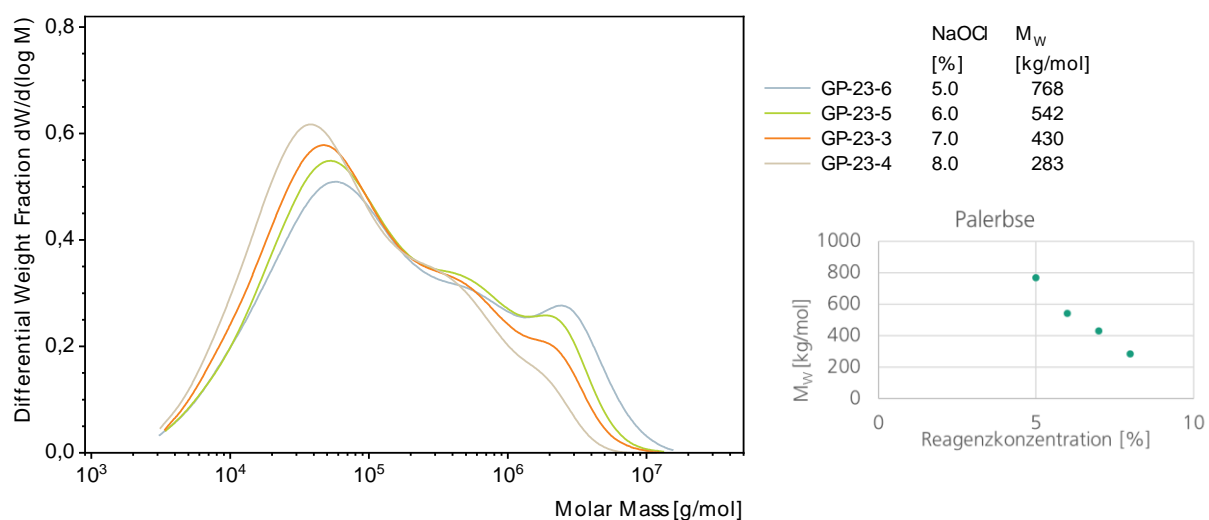


Abbildung 9: Molmassenverteilungen der oxidativ abgebauten Palerbsenstärken. Einschub: gewichtsmittlere Molmasse M_w gegen die eingesetzte Reagenzkonzentration.

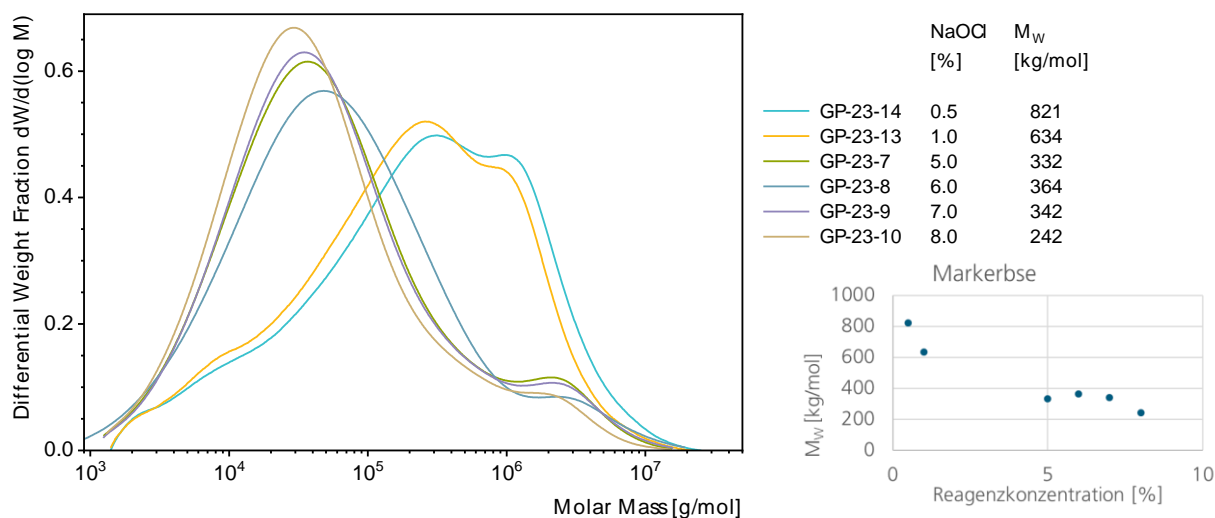


Abbildung 10: Molmassenverteilungen der oxidativ abgebauten Markerbsenstärken. Einschub: gewichtsmittlere Molmasse M_w gegen die eingesetzte Reagenzkonzentration.

Um stabilisierte Produkte mit geringem Modifizierungsgrad herzustellen, die dennoch viskositätsstabil sind, wurden Stärken verwendet, die überwiegend amylosefrei sind (über 99 % Amylopektin). Hierbei kamen sowohl Wachsmaisstärke als auch Amylopektinkartoffelstärke (Waxy Kartoffelstärke) zum Einsatz, beide Varianten sind gentechnikfrei.

Für die Herstellung der abgebauten Wachsmaisstärke und der abgebauten Waxy Kartoffelstärke wurde analog zu den Erbsenstärken verfahren. Zunächst wurde die benötigte Menge an Oxidationsmittel für den Abbau untersucht.

In Abbildung 11 und Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Abbaubarkeitstests dargestellt. Zu erkennen ist jeweils, dass der Peak bei höheren Molmassen ausgeprägter ist, was aus der ursprünglichen Zusammensetzung aus nahezu ausschließlich Amylopektin resultiert. Bei Verwendung ähnlicher Reagenzmengen wie bei den Erbsenstärken wurden mittlere Molmassen im gleichen Größenordnungsbereich erzielt, trotz eines höheren Ausgangswerts bei den nativen Stärken, die nahezu ausschließlich aus dem höhermolekularen Amylopektin bestehen.

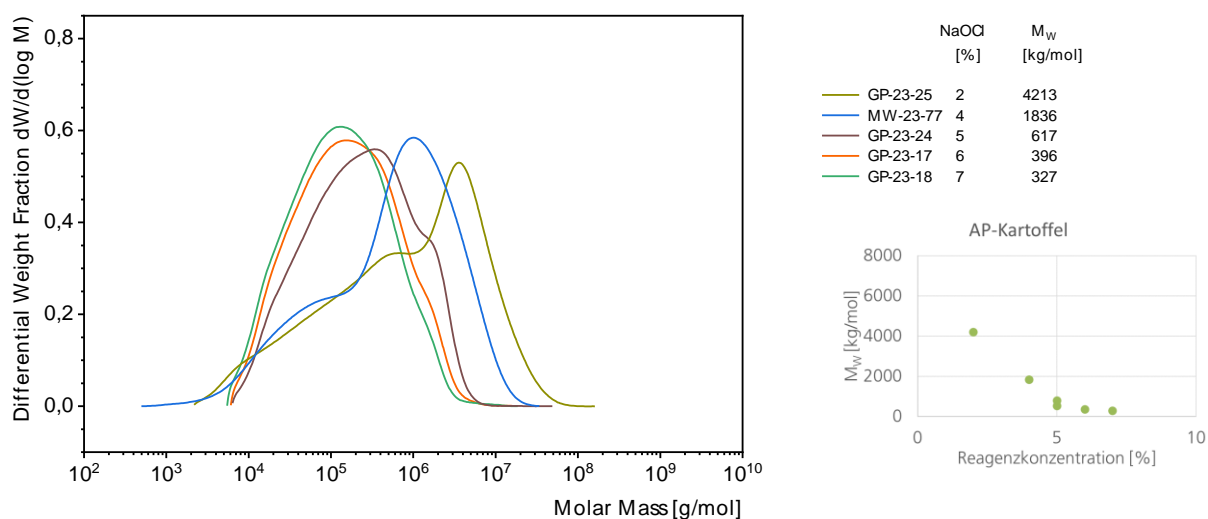


Abbildung 11: Molmassenverteilungen der oxidativ abgebauten Amylopektinkartoffelstärken. Einschub: gewichtsmittlere Molmasse M_w gegen die eingesetzte Reagenzkonzentration.

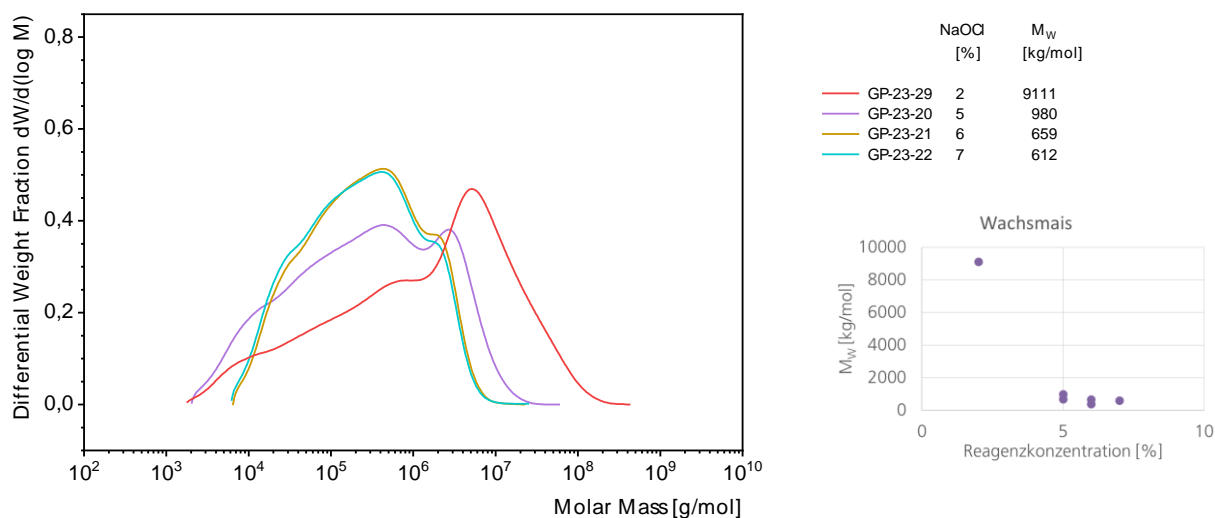


Abbildung 12: Molmassenverteilungen der oxidativ abgebauten Wachsmaisstärken. Einschub: gewichtsmittlere Molmasse M_w gegen die eingesetzte Reagenzkonzentration.

Ein genauer Vergleich zeigt, dass die AP-Kartoffelstärke scheinbar etwas stärker abgebaut wird als die Erbsenstärken, während die Wachsmaisstärke bei gleichen Reagenzkonzentrationen höhere Molmassen aufweist. Über die Reagenzkonzentration konnte aber der Abbaugrad der Stärken gut gesteuert werden, sodass eine geeignete Konzentration ausgewählt werden konnte.

Die Herstellung der Muster zur weiteren Testung bei Gräfe Chemie wurden entsprechend über einen „Eintopfprozess“ aus oxidativem Abbau, Alkalisierung und anschließender Kationisierung hergestellt. Für den Abbau wurde eine Reagenzkonzentration von 6 % NaOCl gewählt. Für die Untersuchung der Anwendungseigenschaften wurden die Muster nach der Kationisierung nicht weiter gereinigt. Der angestrebte Substitutionsgrad lag zunächst bei 0,2, um die Proben mit kommerziellen, stärkebasierten Produkten vergleichbar zu halten. Die Berechnung des Substitutionsgrades erfolgte nach vollständiger Reinigung durch Dialyse mit vollentsalztem Wasser und anschließender Gefriertrocknung, wobei der Stickstoffanteil in einer CHNS-Analyse bestimmt wurde.

Das erste Muster auf Basis von Wachsmaisstärke (GP-23-23) wies einen DS von 0,18 auf, während das Muster auf Basis von Kartoffelstärke (GP-23-19) bei gleichem Reagenzeinsatz lediglich einen DS von 0,04 erreichte. Der Grund für die geringe Reaktionseffizienz konnte nicht festgestellt werden, in einem Wiederholungsversuch lag der DS bei 0,25 mit einer hohen Reaktionseffizienz von 87 %. Die geringe Substituierung bei GP-23-19 führte bei der Waxy Kartoffelstärke zu einer eingeschränkten Löslichkeit, was sich in einem leicht opaken Erscheinungsbild äußerte. Das höher substituierte Muster und das Muster auf Basis der Wachsmaisstärke hingegen waren klar und transparent.

Die ersten Muster waren mit mittleren Molmassen (M_w) von 390 kg/mol für die Wachsmaisstärke (GP-23-23) und 512 kg/mol für die Waxy Kartoffelstärke (GP-23-19) relativ stark abgebaut, was sich in geringen Viskositäten von 54 mPa·s (bei 10 s^{-1} , GP-23-23, kationisierte Wachsmaisstärke, Feststoffgehalt 30,2 %) und 43 mPa·s (bei 10 s^{-1} , GP-23-19, kationisierte Waxy Kartoffelstärke, Feststoffgehalt 29,8 %) widerspiegelte. Um die Viskosität zu erhöhen, wurde daher eine Wachsmaisstärke mit höherer mittlerer Molmasse von 850 kg/mol unter ansonsten gleichen Herstellungsparametern kationisiert. Diese Probe (MW-23-75) wies eine Viskosität von 311 mPa·s (bei 10 s^{-1} , DS 0,15, Feststoffgehalt 36,6 %) auf und wurde für Anwendungstests bei Gräfe Chemie zur Verfügung gestellt.

Zusätzlich wurden oxidativ abgebaute Proben auf Basis von Wachsmais- und Amylopektinkartoffelstärken isoliert und durch Waschen gereinigt. Eingesetzt wurden jeweils 2 % und 5 % NaOCl. Bei der Amylopektinkartoffelstärke wurden damit mittlere Molmassen von 3160 kg/mol

und 534 kg/mol erzielt. Bei der Wachsmaisstärke etwas höhere Werte von 6.950 kg/mol und 690 kg/mol, was dem oben beschriebenen Muster entspricht. Nach der Isolierung ließen sich alle Produkte gut in eine klare alkalische Lösung zurücklösen. Anschließend wurden sie mit unterschiedlichen Mengen Kationisierungsreagenz, zwischen 0,049 mol pro mol Anhydroglucoseeinheit und 0,191 mol pro mol Anhydroglucoseeinheit, modifiziert, um den Einfluss der verschiedenen Abbaugrade, der Stärkeherkunft und des Kationisierungsgrades auf das Fließverhalten zu bestimmen. Die Reagenzkonzentration wurde mit $< 0,2$ mol/mol möglichst gering gewählt, um mit geringen Substitutionsgraden eine möglichst maximal biologische Abbaubarkeit zu gewährleisten. Die Viskositätskurven der aus den verschiedenen Produkten hergestellten Lösungen sind in Abbildung 13 dargestellt.

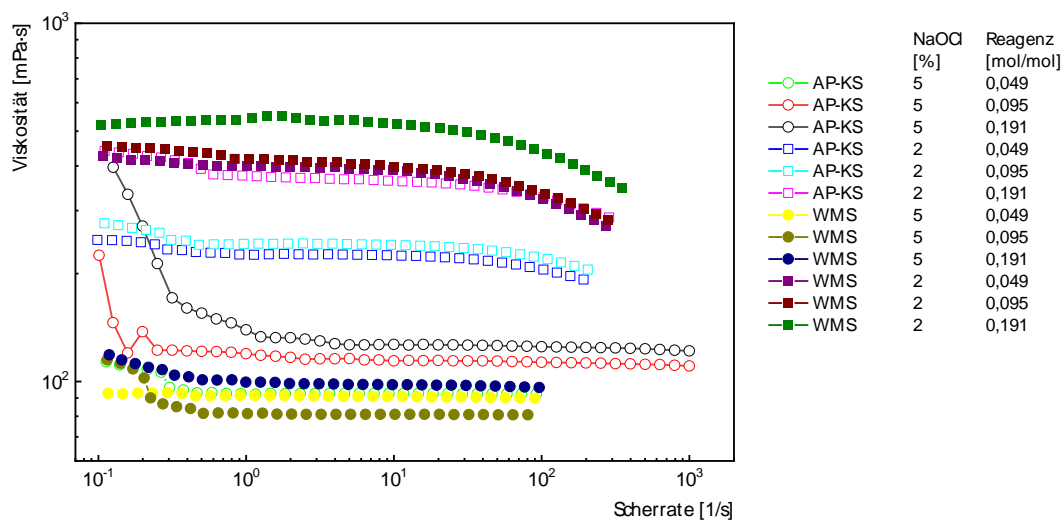


Abbildung 13: Viskositätskurven von 20 %igen Lösungen aus kationischen Stärken aus Wachsmaisstärke (WMS) und Amylopektinkartoffelstärke (AP-KS). Die Stärken wurden abgebaut mit verschiedenen Mengen Oxidationsmittel NaOCl und mit verschiedenen Reagenzmengen Kationisierungsreagenz pro mol Anhydroglucoseeinheit umgesetzt.

Die Viskositätskurven der 20 %igen Lösungen zeigen nahezu newtonsches Verhalten. Die Viskosität der Proben wird in erster Linie durch die eingesetzte Menge an Oxidationsmittel, d.h. durch den Abbaugrad bestimmt. Je höher der Einsatz an Kationisierungsreagenz, desto höher ist auch die Viskosität der Lösungen. Die jeweils höchste Einsatzmenge an Kationisierungsreagenz führt, abgesehen von der Probe mit der geringsten Viskosität jeweils zu einem stärkeren Sprung in der Viskosität. Alle Proben, auch die mit geringem Einsatz von Kationisierungsreagenz blieben über einen Zeitraum von mehr als 6 Monaten viskositätsstabil.

Einsatz eines nachhaltigeren enzymatischen Abbauprozesses

Um eine hohe Salzfracht zu vermeiden und auf Chemikalien zu verzichten, wurde als Alternativmethode für den Abbau auf einen enzymatischen Abbau mittels α -Amylase zurückgegriffen. Dies ist für die Amylopektinstärken möglich, da diese zum einen für den enzymatischen Abbau empfänglich sind und zum anderen keine schnelle Retrogradation nach dem Verkleistern der Stärkekörner auftritt. Eine Verkleisterung und Auflösung der Stärkekörner ist aber beim enzymatischen Prozess spätestens beim Inaktivieren der Enzyme nötig. Die Umsetzung erfolgte mit einer bereits physikalisch vormodifizierten Stärke auf Basis von Amylopektinkartoffelstärke. Durch den Molmassenabbau sollte eine geeignete Viskosität eingestellt werden.

Eine typische Umsetzung erfolgte wie folgt: Die Stärke wurde zu einer 25 %igen Dispersion in Reinstwasser dispergiert. Anschließend wurde die entsprechende Menge einer Enzymlösung (α -Amylase BAN 240L) zu der Dispersion gegeben und alles für eine Stunde auf 75 °C erwärmt. Der

Abbruch erfolgte durch Zugabe von NaOH. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde der Kationisierungsschritt unmittelbar angeschlossen

Die über diesen Weg hergestellten Muster, welche zur weiteren Testung an Gräfe Chemie weitergegeben wurden, sind in **Tabelle** unter der Bezeichnung MW-24-105 bis MW-24-125 aufgeführt.

Tabelle 5: Muster kationischer Stärken aus Wachsmaisstärke und Amylopektinkartoffelstärke.

Probenbezeichnung	Stärkeart	Viskosität¹ [mPas]	DS_{EA}²	Molmasse M_w [kg/mol]	Biologische Abbaubarkeit³
GP-23-19	Waxy Kartoffel	43	0,04	512	n.b.
GP-23-23	Wachsmais	54	0,18	390	n.b.
MW-23-76	Wachsmais	527	0,16	8.530	n.b.
MW-23-76 (trocken)			0,16	8.530	n.b.
MW-23-77	Waxy Kartoffel	169	0,25	1.540	n.b.
MW-24-105	Waxy Kartoffel	1071	0,27	4.020	3
MW-24-106	Waxy Kartoffel	1818	0,19	4.050	3
MW-24-107	Waxy Kartoffel	9580	0,17	20.400	9
MW-24-114	Waxy Kartoffel	3450	0,10	5.230	50
MW-24-115	Waxy Kartoffel	3440	0,11	5.290	37
MW-24-124	Waxy Kartoffel		0,08	20.400	79
MW-24-125	Waxy Kartoffel		0,06	5.040	76

1: Viskosität bei Scherrate von 10 s⁻¹

2: Substitutionsgrad berechnet aus Stickstoffanteil

3: Die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit nach OECD/Mikrobiologie – Laborverfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 14852 / OECD 301 F nach 28 Tagen Messdauer in Dreifachbestimmung.

n.b.: nicht bestimmt

3. Gräfe Chemie GmbH

3.1 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf und Projektergebnisse

Aufbau des Haares

Das menschliche Haar besteht aus drei Schichten, dem innenliegende Markkanal (Medulla), der von der Haarrinde (Cortex) umschlossen wird, welche wiederum von einer äußeren Schuppenschicht, der Cuticula ummantelt wird.

Der Cortex macht 80 bis 90 % des Gewichts des Haares aus und besteht aus helical verwobenen, wasserunlöslichen Keratinfasern, die dem Haar seine Elastizität und Festigkeit verleihen. Hier befinden sich auch die Melaninpigmente, die dem Haar seine Farbe geben.

Die äußerste Schicht der Cuticula besteht aus farblosen Keratinschüppchen, die sich tannenzapfenartig überlappen und durch einen lipidreichen Interzellularkitt miteinander verbunden sind. Jedes Keratinschüppchen besteht seinerseits aus mehreren Keratinschichten unterschiedlicher Zusammensetzung, von denen die äußerste eine Lipidschicht ist, die als F-Schicht bezeichnet wird. An dieser werden 18-Methyleicosansäure-Reste über Thioesterbindungen kovalent an cysteinreiche Proteinstrukturen der Haaroberfläche gebunden, was der Haaroberfläche einen hydrophoben Charakter verleiht (Breakspear, S.; Smith, J.R.; Luengo, G. Effect of the covalently linked fatty acid 18-MEA on the nanotribology of hair's outermost surface. J. Struct. Biol. 2005, 149, 235–242).

Obwohl die Cuticula mit etwa 6-10 Schuppenlagen sehr dünn ist, nimmt sie die Aufgabe wahr, die Haarrinde vor physikalischen und chemischen Einflüssen, denen das Haar täglich ausgesetzt ist, zu schützen. Sowohl die Textur als auch der Glanz des Haares werden maßgeblich vom Zustand der Cuticula bestimmt. Daher kommt dem Erhalt und der Pflege der Cuticula eine zentrale Bedeutung bei der Aufrechterhaltung eines gesunden Erscheinungsbildes des Haares zu.

Haarschädigungen

Bei einem Wachstum von ca. 1 - 1,5 cm pro Monat erreichen lange Haare an den Spitzen ein Alter von 1 - 2 Jahren und können entsprechend einer Vielzahl von Behandlungszyklen ausgesetzt sein, die ihre äußere Schutzschicht angreifen. Während die tägliche Haarwäsche die äußere Schutzschicht des Haares, die Cuticula, weitgehend intakt belässt, können Umwelteinflüsse (z.B. UV-Strahlen), vor allem aber chemische und physikalische Behandlungen wie Blondieren, Färben, Glätten oder Dauerwellen die Cuticula nachhaltig schädigen. Dabei wird vor allem die F-Schicht der Cuticula in Mitleidenschaft gezogen, indem die Thioesterbindungen zu den Fettsäureresten gespalten und die freigelegten Sulfidreste der Cystein-Seitenketten zu Sulfonsäuren oxidiert werden. Aus einer ungeladenen, hydrophoben Oberfläche wird so eine hydrophile, negativ geladene Haaroberfläche. (Robbins, C.R. Interactions of Shampoo and Conditioner Ingredients with Hair. In Chemical and Physical Behavior of Human Hair; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012; pp. 329–443).

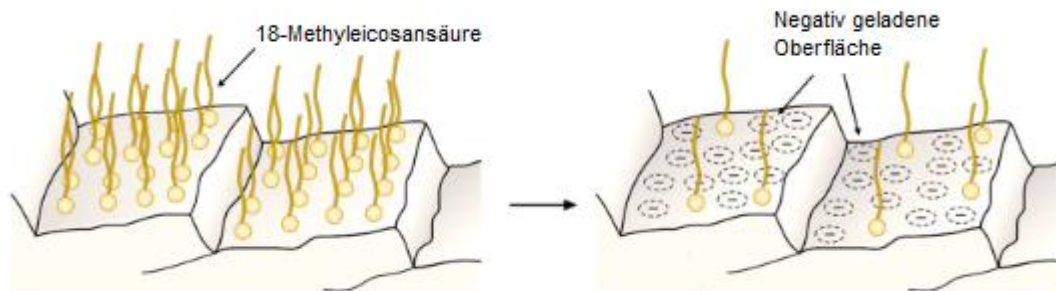


Abbildung 14: Schädigung Bildung einer negativ geladenen Cuticula aus (Bhushan, B.; LaTorre, C. Structural, Nanomechanical, and Nanotribological Characterization of Human Hair Using Atomic Force Microscopy and Nanoindentation. In Springer Handbook of Nanotechnology; Bhushan, B., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010; pp. 1055–1170.)

Konditionierung von Haaren

Der Verlust des hydrophoben Charakters der Haaroberfläche hat zur Folge, dass mehr Feuchtigkeit in das Haar eindringen kann, das Haar zu Quellen beginnt und die glatte Oberfläche der Haarschuppen verloren geht. Das Haar wird spürbar rau, schlecht kämmbar und verliert an Glanz. Konditionierende Moleküle können diese Schäden zwar nicht reparieren jedoch maskieren. Das erreichen sie, indem sie an den geschädigten, negativ geladenen Stellen der Schuppenschicht anlagern, Risse und Spalten füllen und den hydrophoben Charakter der Haaroberfläche, wie in Abbildung 15 illustriert, wieder herstellen (Fernandes, C.; Medronho, B.; Alves, L.; Rasteiro, M.G. On Hair Care Physicochemistry: From Structure and Degradation to Novel Biobased Conditioning Agents. *Polymers* 2023, 15, 608).

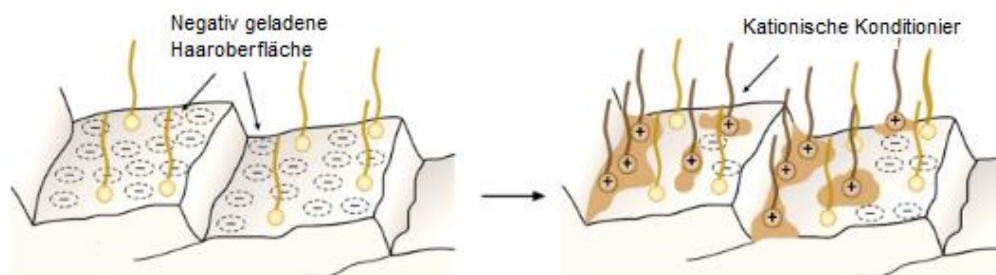


Abbildung 15: Funktionsweise kationischer Konditionierer (Bhushan, B.; LaTorre, C. Structural, Nanomechanical, and Nanotribological Characterization of Human Hair Using Atomic Force Microscopy and Nanoindentation. In Springer Handbook of Nanotechnology; Bhushan, B., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010; pp. 1055–1170.)

Chemisch betrachtet handelt es sich bei Konditionierern oft um kationische Spezies, welche an die negativ geladene Haaroberfläche binden können und diese neutralisieren.

Diese können entweder als monomere, einfach geladene Strukturen vorliegen (z.B. Behenyltrimonium Chlorid) oder als polymere Strukturen mit mehreren positiven Ladungen. Bei letzteren unterscheidet man rein petrochemisch hergestellte Polymere (z.B. Polyquaternium 7, -11) von Polymeren auf Basis natürlicher Grundgerüste (z.B. Starch Hydroxypropyltrimonium Chlorid, Guar Hydroxypropyltrimonium Chlorid).

Polymere Strukturen weisen dabei neben guter Bindung an die geschädigte Haaroberfläche auch noch filmbildende Eigenschaften auf. Solche kationischen Polymere finden sich häufig in Shampoo Formulierungen.

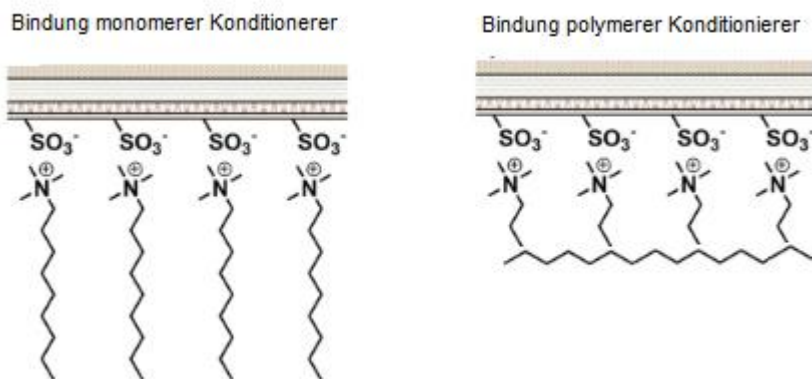
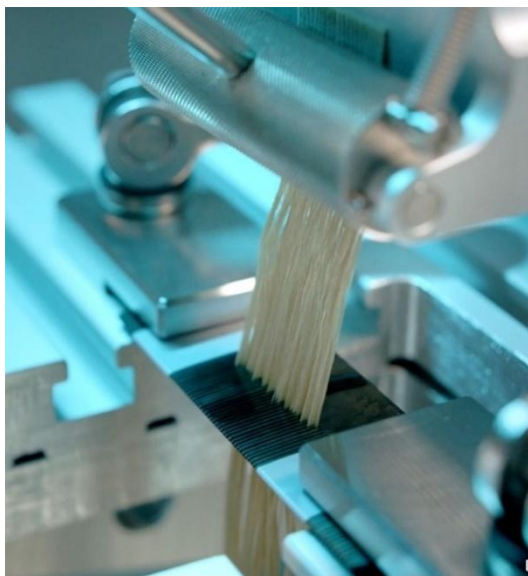


Abbildung 16: Vergleich der Bindung monomerer und polymerer Quats

Auch basische Proteine z.B. aus Weizenhydrolysaten oder Aminosäure-Derivate finden Verwendung, reichen jedoch an die Effizienz kationischer Spezies nicht heran.

Messung der konditionierenden Wirkung

Die Effektivität von Konditionierern wird neben einer sensorischen Beurteilung des Haares vor allem über den messbaren Parameter Kämmkraft nachgewiesen. Bei dieser Messmethode wird maschinell der Kraftaufwand gemessen, der benötigt wird, eine definierte Anzahl von Haaren im nassen Zustand mit einem feinen Kamm durchzukämmen.



Sämtliche in diesem Projekt durchgeführten Anwendungstests wurden mit kommerziell verfügbaren Strähnen (Fa. Kerling) vorgeschädigter Haare (europäisch, blondiert) durchgeführt, welche vor dem ersten Test mit 10 % Natriumlaurylethersulfat (SLES)-Tensidlösung vorbehandelt wurden. Die auf diese Weise erhaltenen Haarsträhnen wurden mit verschiedenen Testprodukten behandelt und hinsichtlich verschiedener sensorischer Parameter von erfahrenen Friseuren beurteilt. Anschließend wurden je fünfmal die Kämmkräfte der behandelten Haarsträhnen gemessen und die Ergebnisse der Einzelwerte gemittelt.

Abbildung 17: Kämmkraftmaschine der Firma Gräfe Chemie

Ein typisches Bild des Kämmkraftverlaufes eines geschädigten Haares ist in Abbildung 18 wiedergegeben.

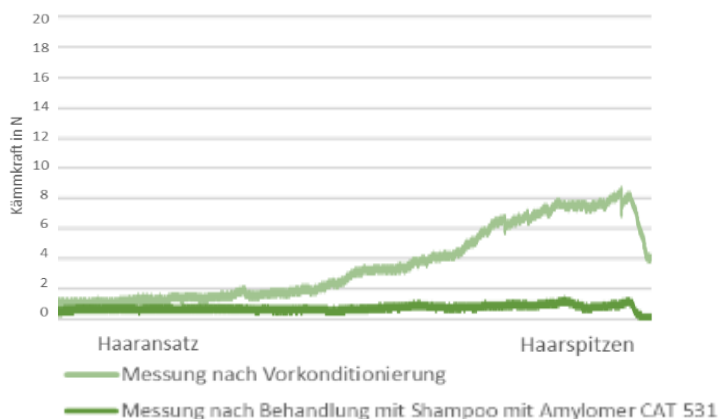


Abbildung 18: Kämmkraftmessung einer vorgeschädigten aber unbehandelten Haarsträhne

An der zunehmend aufzuwendenden Kämmkraft vom Haaransatz bis zu den Spitzen wird das Alter des Haares und der Schädigungsgrad der Cuticula erkennbar (hellgrüne Linie). Ein gut konditioniertes Haar hingegen zeigt eine gleichbleibende Kämmkraft vom Ansatz bis zur Spitze (dunkelgrüne Linie).

Der Aufgabe der Firma Gräfe Chemie im Rahmen dieses Projektes bestand in der Untersuchung der vom Fraunhofer-Institut hergestellten modifizierten von Stärken hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften Sensorik und Kämmkraft in kosmetischen Haarpflegeprodukten.

3.2 Projektergebnisse

1. Ergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchungen von Stärkecarbamaten

Der Gräfe Chemie wurden vom Fraunhofer-Institut zwei Muster gefriergetrockneter Stärke-Carbamate mit unterschiedlichem Substitutionsgrad zur Verfügung gestellt.

Probenname	Stärkeart	Substitutionsgrad DS	Molekulargewicht	Aktivgehalt
MW - 24 - 71	Kartoffelstärke	0,23	557	100 %
MW - 24 - 85	Kartoffelstärke	0,29		100 %



Stärkecarbamat MW-24-71



Stärkecarbamat MW-24-85

Beide Stärkecarbamate konnten problemlos in einer Konzentration von 0,4% in das nachfolgende Basis-Shampoo eingearbeitet werden.

Basis-Shampoo Formulierung		
Rohstoff	INCI	Menge (g)
Wasser	Aqua	54,86
Testprodukte		0,40
Texapon NSO UP	Sodium Laureth Sulfate	32,14
Dehyton K	Cocoamidopropyl Betaine	8,10
Dermosoft 1388	Aqua, Glycerin, Sodium Levulinate, Sodium Anisate	3,50
Natrium Chlorid	Sodium Chloride	1,00
Zitronensäure	Citric Acid	0,50
		100 g

Die sensorische Evaluierung erfolgte nach dem folgendem Schema:

Die Haarsträhnen wurden insgesamt fünfmal mit dem Testprodukt 60 Sekunden lang gewaschen und anschließend 30 Sekunden lang mit Wasser gespült. Dabei werden verschiedene sensorische Parameter, mittels Fingerspitzengefühls ausgebildeter und erfahrener Friseurmeister*innen, überprüft. Die überprüften Sensorik-Parameter werden in eine Skala von 5=sehr gut bis 1=sehr schlecht bewertet. Die sensorischen Parameter und die Ergebnisse der Prüfung sind in nebenstehendem Spinnendiagramm wiedergegeben.

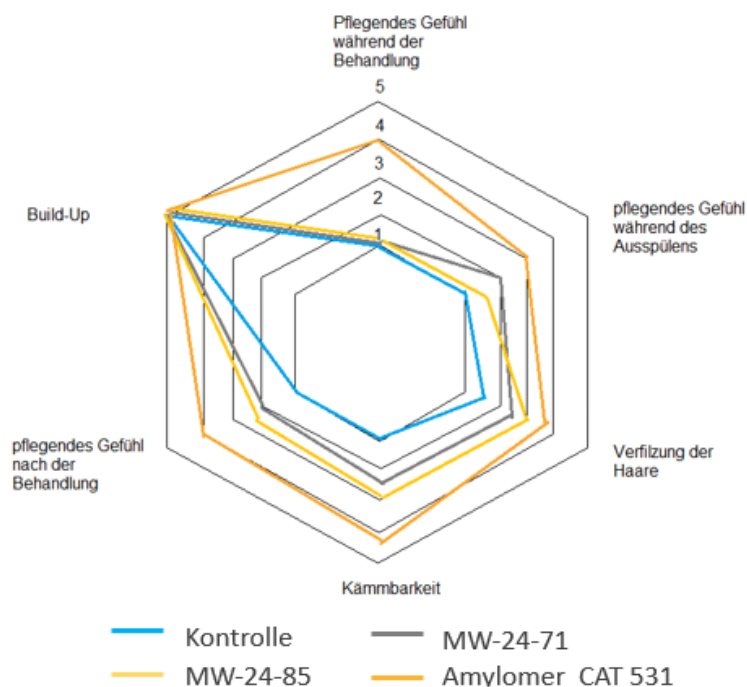


Abbildung 19: Sensorische Evaluierung der getesteten Stärkecarbamate

In dem Sensorikvergleich zeigte sich, dass für die Carbamate im Vergleich zum Benchmark Amylomer CAT 531 zu keinem Zeitpunkt der Anwendung pflegende Eigenschaften gefunden werden konnten.

Dieser Befund bestätigt sich in den nachfolgenden Kämmkraftmessungen. Keines der beiden getesteten Carbamate erreichte eine befriedigende und konsistente Kämmkraftreduktion in den durchgeführten Versuchen.

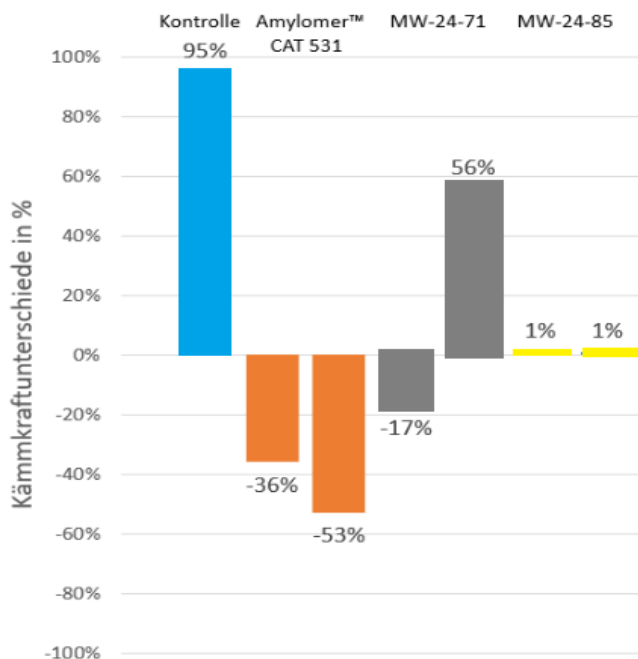


Abbildung 20: Kämmkraftmessungen der getesteten Stärkecarbamate

Nachdem in den Stabilitätsmustern der Shampoo-Formulierungen mit den Stärkecarbamaten ein Niederschlag festgestellt wurde, der auf eine Instabilität der Testprodukte hindeutete, wurden beschlossen, keine weiteren Versuche in dieser Testreihe durchzuführen.

2. Ergebnisse der Versuche mit Wachskartoffelstärken

Bereits im Zwischenbericht des Projektes wurden gute konditionierende Eigenschaften von Wachsmaisstärke beschrieben. Da eine kommerzielle Verfügbarkeit von Wachsmaisstärken jedoch nicht gegeben ist, wurden die nachfolgenden Versuche mit Waxy Kartoffelstärke durchgeführt, deren Verhalten sich bei vergleichbaren Quaternisierungsgraden jedoch nicht wesentlich von dem der Wachsmaisstärke unterschied.

Einarbeitungsversuche in ein Testshampoo

Während in der ersten Versuchsreihe noch ein Absetzen von Feststoff in dem Testshampoo mit einer Waxy Kartoffelstärke mit niedrigem Quaternisierungsgrad beobachtet wurde (GP-23-19, D.S. 0,04) wurden ähnliche Phänomene mit den höher quaternisierten Waxy Kartoffelstärken MW-24-105, -106 und -107 im weiteren Projektverlauf nicht mehr beobachtet. Daher wurden mit diesen Mustern die zweite Testreihe anwendungstechnischer Untersuchungen durchgeführt.

Tabelle 6: Muster kationischer Stärken aus Wachsmaisstärke und Amylopektinkartoffelstärke.

Probenbezeichnung	Stärkeart	DS _{EA} ²	Molmasse M _w [kg/mol]	Stabilität im Testshampoo
GP-23-19	Waxy Kartoffel	0,04	512	Nicht stabil
GP-23-23	Wachsmais	0,18	390	stabil
MW-23-76	Wachsmais	0,16	8.530	n.b.
MW-24-105	Waxy Kartoffel	0,27	4.020	stabil
MW-24-106	Waxy Kartoffel	0,19	4.050	stabil
MW-24-107	Waxy Kartoffel	0,17	20.400	stabil
Amylomer CAT 531	Kartoffel	0,23	2240	stabil

Paneltest – Sensorik

Die sensorische Evaluierung erfolgte dabei nach identischen Kriterien wie die der Stärkecarbamate.

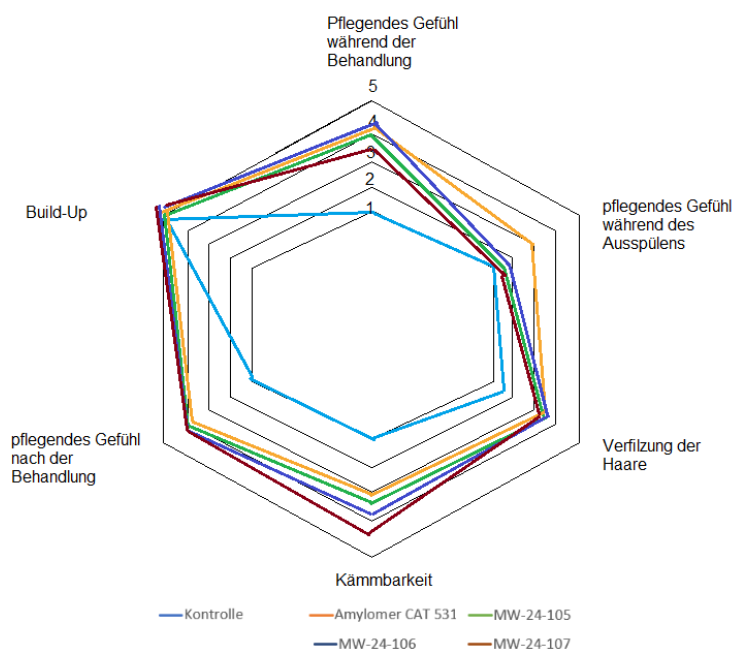


Abbildung 21: Sensorische Evaluierung der getesteten quaternisierten Waxy Kartoffelstärken

Beim Parameter „pflegendes Gefühl der Haarsträhne“ während der Behandlung zeigten dabei neben dem Benchmark Amylomer CAT 531 auch die Testprodukte MW-24-105, MW-24-106 und MW-24-107 eine gute Leistung. Während des Ausspülens scheint das pflegende Gefühl der Haarsträhnen zwar nicht sehr ausgeprägt zu sein, jedoch nach der Behandlung fühlen sich ebenfalls neben Amylomer CAT 531 auch MW-24-105, MW-24-106 und MW-24-107 gepflegt an. Dies spürt man auch bei den Parametern Verfilzung der Haarsträhne und Kämmbarkeit.

Kämmkraftmessungen

Die sensorischen Befunde für die getesteten Waxy Kartoffelstärken zeigten, dass trotz des niedrigeren Quaternisierungsgrades der Muster MW-24-106 und -107 gegenüber dem Benchmark Amylomer CAT 531 (D.S. 0,23) eine bessere Kämmkraftreduktion beobachtet werden konnte.

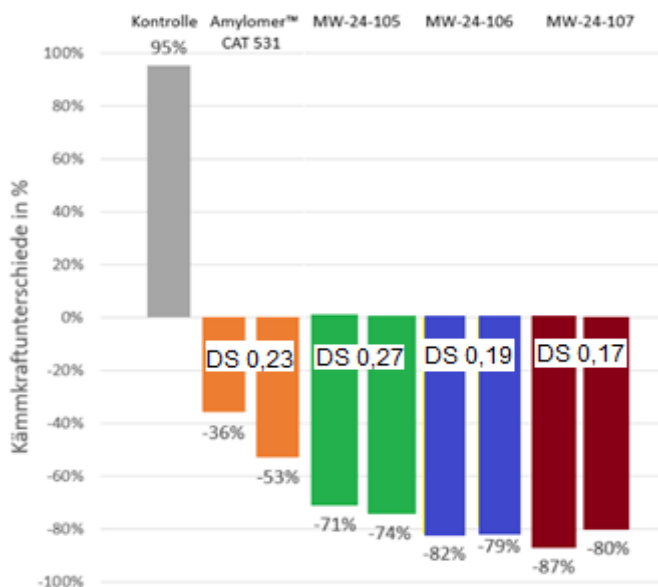


Abbildung 22: Kämmkraftmessungen der getesteten quaternisierten Waxy Kartoffelstärken

Nach Abschluss des Projektes wurden der Gräfe Chemie noch weitere Muster quaternisierter Kartoffelstärke mit niedrigerem Substitutionsgrad vom Fraunhofer Institut zur Verfügung gestellt. Eine anwendungstechnische Evaluierung dieser Muster war im zeitlichen Rahmen dieses Projektes jedoch nicht mehr möglich.

Tabelle 7: Muster kationischer Stärken aus Amylopektinkartoffelstärke mit Angabe der biologischen Abbaubarkeit

Probenbezeichnung	Stärkeart	Viskosität ¹ [mPas]	DS _{EA} ²	Molmasse M _w [kg/mol]	Biologische Abbaubarkeit ³
MW-24-114	Waxy Kartoffel	3450	0,10	5.230	50
MW-24-115	Waxy Kartoffel	3440	0,11	5.290	37
MW-24-124	Waxy Kartoffel		0,08	20.400	79
MW-24-125	Waxy Kartoffel		0,06	5.040	76

Jedoch konnte gezeigt werden, dass die quaternisierte Waxy Kartoffelstärken ab einem Substitutionsgrad von $\leq 0,10$ eine gute biologische Abbaubarkeit ausweisen. Die neuen Muster stellen daher vielversprechende Muster für eine sensorische und physikalische Evaluierung ihrer konditionierenden Eigenschaften dar.

4. Fazit

Mit Hilfe einer neuartigen Modifizierung von Stärken in eutektischen Gemischen aus Harnstoff, Betain und Cholin konnten Stärkecarbamate mit einen Substitutionsgrad von 0,2 – 0,3 hergestellt und der Gräfe Chemie zur anwendungstechnischen Prüfung übergeben werden. Die gewonnenen Stärkecarbamate und -carbonate konnten zwar problemlos in kosmetische Matrices eingearbeitet werden, zeigten aber leider nicht die von einem Konditionierer verlangten sensorischen und physikalischen Eigenschaften. Darüber hinaus deutete sich eine Instabilität der Stärkecarbamate in der Testmatrix an, weshalb dieser Projektansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Die mit Hilfe einer klassischen Quaternisierung hergestellten, amylopektinreiche Waxy Kartoffelstärken zeigten bereits bei niedrigerem Quaternisierungsgrad Eigenschaften, die denen eines bereits im Markt befindlichen Produktes nahekommen. Gegen Ende des Projektes wurden quaternisierte Waxy Kartoffelstärken mit Substitutionsgraden von $< 0,1$ hergestellt, die eine gute biologische Abbaubarkeit auswiesen. Deren anwendungstechnische Untersuchungen konnten zwar nicht mehr zeitgerecht im Rahmen des vorliegenden Projektes bearbeitet werden, stellen aber einen interessanten Ausblick für kommende anwendungstechnische Untersuchungen dar.

Einige Arbeitspakete konnten die Gräfe Chemie aufgrund der nicht verfügbaren Stärken nicht durchführen. Nachfolgend sind diese nicht durchgeführten Arbeitspakete beschrieben.

Im Rahmen des Projektes konnten die geplanten Arbeitspakete 7/8 und 9 durch Gräfe Chemie nicht wie vorgesehen umgesetzt werden. Der Grund hierfür war die fehlende Verfügbarkeit der ursprünglich ausgewählten Waxy Kartoffelstärke für den Kosmetikmarkt. Nach intensiver und zeitaufwändiger Recherche konnte schließlich eine vergleichbare Waxy Kartoffelstärke identifiziert werden. Auf dieser Grundlage wurden neue Muster hergestellt, die anschließend auf ihre Performance und biologische Abbaubarkeit getestet wurden.

Trotz der erzielten Fortschritte konnte bis zum Ende des Projektes kein neues Produkt entwickelt werden, das für weiterführende Untersuchungen, insbesondere hinsichtlich toxikologischer Daten, den Scale up Prozess sowie die Einreichung von Schutzrechten herangezogen werden konnte. Dieser Umstand hat dazu geführt, dass die genannten Arbeitspakete nicht wie geplant abgeschlossen werden konnten.