

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 918 085 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.05.1999 Patentblatt 1999/21

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 1/83**, C11D 1/94

(21) Anmeldenummer: **98121749.0**

(22) Anmeldetag: **16.11.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.11.1997 DE 19751952**

(71) Anmelder:
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Franklin, Jutta
40595 Düsseldorf (DE)**
• **Gassenmeier, Thomas Dr.
40229 Düsseldorf (DE)**
• **Podubrin, Stefan Dr.
45481 Mülheim (DE)**

(54) **C8-C22-Carbonsäureamidethersulfate in hautmilden Tensidkombinationen**

(57) Durch Verwendung von C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfaten in ansonsten herkömmlichen Handgeschirrspülmitteln können hautfreundliche Handgeschirrspülmittel erhalten werden, wobei die verwendeten Tensidkombinationen im *in-vitro-Q-Test* Quellwerte kleiner als 25 % liefern. Diese Tensidkombinationen enthalten neben C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfaten als weitere tensidische Komponenten Betain-Verbindungen und Alkylpolyglykoside, wobei als zusätzliche anionische Tensidkomponente Fettalkoholethersulfate in einem Gew.-%-Verhältnis zu den C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfaten von höchstens 1 zu 2,5 enthalten sein können und wobei entweder darüber hinaus keine weiteren Anionenside vorliegen oder die Tensidkombination im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner 25 % ergibt. Die hautfreundlichen Tensidkombinationen stellen den tensidischen Bestandteil wäßriger Handgeschirrspülmittel dar.

EP 0 918 085 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfaten in hautfreundlichen Handgeschirrspülmitteln und hautfreundliche Handgeschirrspülmittel, die neben C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfaten als weitere tensidische Komponenten Betain-Verbindungen und Alkylpolyglykoside aufweisen und darüber hinaus C₈—C₂₂-Alkylethersulfate enthalten können, wobei unter hautfreundlich insbesondere zu verstehen ist, daß die Quellung der Haut durch den Handkontakt mit der Spülflotte möglichst wenig gefördert oder sogar gehemmt wird.

[0002] Flüssige Reinigungsmittel bestehen meist aus wäßrigen Lösungen von synthetischen anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und üblichen Zusatzstoffen. Sie werden besonders zum Reinigen harter Oberflächen, z.B. von Glas, keramischen Materialien, Kunststoffen, lackierten und polierten Oberflächen verwendet. Ein wichtiges Anwendungsgebiet für flüssige Reinigungsmittel ist das manuelle Spülen von Eß- und Kochgeschirr. Die Geschirreinigung wird üblicherweise bei leicht erhöhten Temperaturen von etwa 25 bis 45 °C in stark verdünnten Flotten durchgeführt. Dabei wird vom Verbraucher die Reinigungskraft eines Mittels im allgemeinen als um so besser beurteilt, je stärker und je länger die Reinigungsflotte schäumt. Wegen des Kontakts der Hände mit der Reinigungsflotte über einen längeren Zeitraum, wobei die Haut unter anderem aufquillt, ist beim manuellen Spülen von Geschirr auch die Hautfreundlichkeit des Mittels von besonderer Bedeutung. Die unerwünschte Quellung der Haut stellt über ihre physiologischen Nebenwirkungen wie dem Austrocknen der Haut hinaus einen vom Verbraucher stark wahrgenommenen und als störend empfundenen Effekt dar. Aus diesen Gründen stellt der Fachmann bei der Auswahl der Komponenten und der Zusammensetzung eines Mittels für das manuelle Reinigen von Geschirr andere Überlegungen an als bei flüssigen Reinigungsmitteln für sonstige harte Oberflächen.

[0003] In jüngerer Vergangenheit gingen die Entwicklungen von wäßrigen Handgeschirrspülmitteln insbesondere dahin, den Tensidgehalt in diesen Mitteln zu erhöhen, um sogenannte Handgeschirrspülmittel-Konzentrate zu erhalten. Bei der Entwicklung von solchen Konzentraten treten dann insbesondere Probleme hinsichtlich der Löslichkeitsgrenzen der gewünschten hohen Tensidgehalte auf.

[0004] Handgeschirrspülmittel enthalten als aktiven Bestandteil hohe Anteile an Aniontensiden. Diese Aniontenside sind sowohl die Leistungsträger für den Spülvorgang, als auch die Komponenten, die den größten Beitrag zur Schaumbildung beitragen. Nachteilig wirken sich die Aniontenside jedoch auf die menschliche Haut aus, die bei dem Spülvorgang aufquillt, entfettet und so angegriffen wird. Aus diesem Grund ist man bemüht, neue Aniontenside oder Tensidkombinationen zu entwickeln, die sehr hautfreundlich sind, wobei andere Parameter der Mittel, wie beispielsweise die Reinigungskraft, nicht beeinträchtigt werden sollten.

[0005] Aus der deutschen Offenlegungsschrift **DE 195 34 269 A1** sind hautfreundliche Handgeschirrspülmittel bekannt, die 3 bis 30 Gew.-% Carbonsäureamidethersulfate und 2,5 bis 45 Gew.-% Fettalkylsulfate in wäßriger Lösung enthalten. Die Hautfreundlichkeit der beschriebenen Mittel ist jedoch weder in ihrer Qualität noch Quantität spezifiziert, insbesondere auch nicht bezüglich des beim Handgeschirrspülen unerwünschten Effektes der Hautquellung.

[0006] Die in der Offenlegungsschrift **DE 195 34 269 A1** zitierten japanischen Patentanmeldungen **JP 05339596 A** und **JP 05339597 A** beschreiben Tensidzusammensetzungen, die ebenfalls Carbonsäureamidethersulfate enthalten, jedoch eine für wäßrige Handgeschirrspülmittel nicht ausreichende Reinigungswirkung aufweisen.

[0007] Laut der in der Schrift **DE 195 34 269 A1** weiterhin zitierten deutschen Patentschrift **DE 39 14 336 C2** sind Geschirrspülmittel bekannt, die 20 bis 30 Gew.-% sekundärer Alkalialkansulfonate, 10 bis 20 Gew.-% Carbonsäureamidethersulfate und 0,1 bis 1 Gew.-% Milchsäure in wäßriger Lösung enthalten. Die Hautfreundlichkeit dieser Mittel ist jedoch aufgrund des hohen Anteils sekundärer Alkansulfonate nicht zufriedenstellend.

[0008] Die durch Einwirken wäßriger Lösungen auf die Haut, dem insbesondere die Hände beim manuellen Geschirrspülen ausgesetzt sind, bedingten Quellungsvorgänge lassen sich quantifizieren. Eine Möglichkeit der Quantifizierung dieses unerwünschten Effektes in Tensidlösungen besteht in der gravimetrischen Untersuchung des Quellungsverhaltens isolierter Schweineepidermis in Gegenwart von Tensiden (U. Zeidler, G. Reese *Ärztliche Kosmetologie* **1983**, 13, 39-45), die hier als *in-vitro-Q-Test* bezeichnet sei. Dieser Test liefert als Ergebnis die standardisierte, relative Quellungsänderung *Q*, die im folgenden auch als Quellwert referenziert sei, gegenüber Wasser als Standard gemäß Gleichung 1,

$$Q = \left(\frac{t}{w} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 1})$$

in der *t* und *w* das Wassergewicht der behandelten Haut in Vielfachen des Trockengewichtes gemäß Gleichung 2 angegeben, wobei *t* der Wert für die tensidbehandelte Haut und *w* der Wert für die wasserbehandelte Haut ist.

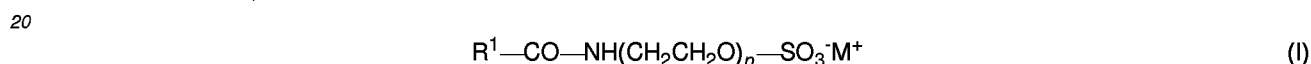
$$t, w = \frac{\text{Gewicht der gequollenen Epidermis} - \text{Gewicht der trockenen Epidermis}}{\text{Gewicht der trockenen Epidermis}} \quad (\text{Gl.2})$$

5 **[0009]** Per definitionem beträgt der Quellwert der wasserbehandelten Haut 0%. Eine durch das Tensid verursachte Verdoppelung des Wassergehalts entspricht einem Wert von 100 %. Die Skala ist für positive Werte nach oben offen gemäß einer steigenden Quellung ($t > w$), für negative Werte jedoch theoretisch auf -100 %, d.h. das Trockengewicht, begrenzt. Demgemäß bedeutet ein Quellwert um 0 % quellungsneutrales Verhalten, während positive Quellwerte quellungsfördernde Tensidlösungen charakterisieren und negative Quellwerte quellungshemmende Lösungen repräsentieren.

10 **[0010]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Tensidkombinationen für hautfreundliche wäßrige Handgeschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, die die Quellung der Haut beim Handgeschirrspülen möglichst wenig fördern oder sogar hemmen.

15 **[0011]** Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Verwendung von C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfaten in Handgeschirrspülmitteln sowie Handgeschirrspülmittel auf der Basis der speziellen Tensidkombinationen aus C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfaten, Betain-Verbindungen und Alkylpolyglykosiden sowie gegebenenfalls C_8 — C_{22} -Alkanolethersulfaten weitgehend quellungsneutral sind oder sogar quellungshemmend wirken können.

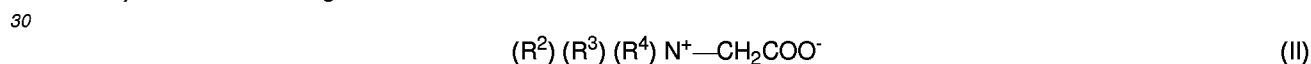
[0012] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung von C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfaten der Formel I,



in der R^1 für eine gesättigte oder ungesättigte C_8 — C_{22} -Alkylgruppe, n für Zahlen von 1 bis 10 und M^+ für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartäres Ammoniumion stehen, in Handgeschirrspülmitteln, wobei die in den Handgeschirrspülmitteln enthaltenen Tensidkombinationen im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert von nicht mehr als 25 % ergeben.

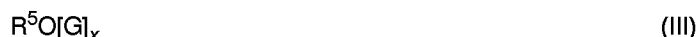
[0013] Ein weiterer Gegenstand vorliegender Anmeldung sind hautfreundliche Tensidkombinationen, enthaltend

- A) C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfaten der Formel I,
B) Betain-Verbindungen der Formel II,



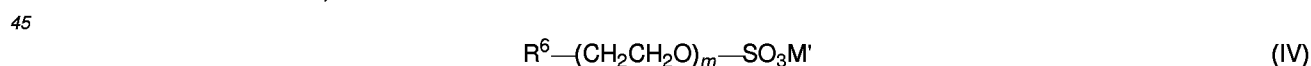
in der R^2 einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^3 und R^4 gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, und

- C) Alkylpolyglykoside der Formel III,



40 in der R^5 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen,

die keine weiteren anionischen Tensidkomponenten oder als einzige zusätzliche anionische Tenside D) Fettalkoholethersulfate der Formel IV,



in der R^6 für eine gesättigte oder ungesättigte C_8 — C_{22} -Alkylgruppe, m für Zahlen von 1 bis 10 und M' für ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall stehen, wobei dann das Verhältnis von Komponente A) zu Komponente D), bezogen auf die Gewichtsmengen, mindestens 2,5 zu 1 beträgt, enthalten.

[0014] Weiterhin Gegenstand vorliegender Anmeldung sind hautfreundliche Tensidkombinationen, enthaltend

- 55 A) C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate der Formel I,
B) Betain-Verbindungen der Formel II und
C) Alkylpolyglykoside der Formel III,

die als weitere anionische Tensidkomponente D) Fettalkoholethersulfate der Formel IV enthalten können, wobei dann das Verhältnis von Komponente A) zu Komponente D), bezogen auf die Gewichtsmengen, mindestens 2,5 zu 1 beträgt,

und die im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner als 25 % ergeben.

[0015] Schließlich sind Gegenstand vorliegender Anmeldung auch hautfreundliche wäßrige Handgeschirrspülmittel, enthaltend diese hautfreundlichen Tensidkombinationen.

5 [0016] Besonders niedrige Quellwerte werden im *in-vitro-Q-Test* erhalten, wenn in den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen die Mischungsverhältnisse von C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfaten zur Summe von Betain-Verbindungen und Alkylpolyglykosiden, bezogen auf ihre Gewichtsmengen, mindestens 5 zu 3, bevorzugt mindestens 2 zu 1, betragen. Weiterhin wirkt es sich diesbezüglich günstig aus, wenn in den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen die Komponenten B) und C) in Mischungsverhältnissen, bezogen auf die Gewichtsmengen, zwischen 1 zu 1 und 3 zu 1, bevorzugt von 2 zu 1, vorliegen.

10 [0017] Die in Handgeschirrspülmitteln verwendeten Tensidzusammensetzungen unter erfindungsgemäßer Verwendung der C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate bzw. die erfindungsgemäßen Tensidkombinationen, die Bestandteil der erfindungsgemäßen wäßrigen Handgeschirrspülmittel sind, ergeben *in-vitro-Q-Test* vorzugsweise Quellwerte kleiner 20 %, insbesondere kleiner 10 %, äußerst bevorzugt kleiner 0 %.

15 [0018] Die erfindungsgemäß eingesetzten C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die über ein ausgeprägtes Schaumvermögen und geringe Härteempfindlichkeit verfügen (vgl. A. Reng *Parf u. Kosmetik* 1980, 61, 87-97). Sie können nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. J. Falbe *Surfactants in Consumer Products* 1987, Springer Verlag, S. 93 ff.).

20 [0019] Typische Beispiele für C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate sind die sulfatierten Addukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid (konventionelle oder eingeeengte Homologenverteilung) an jeweils 1 Mol Carbonsäurealkanolamid, wie z.B. das Amid von Caprylsäure, Caprinsäure, Laurylsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure. Wie in der Fettchemie üblich, kann sich die Fettsäurekomponente der Amide auch von technischen Fettsäureschnitten ableiten, wie sie bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Rüböl oder Rindertalg anfallen. Bevorzugte Einsatzstoffe sind die Carbonsäureamidethersulfate von Kokosfettsäure.

25 [0020] Die C_8 — C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate können in den erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmitteln in Mengen von 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 35 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, enthalten sein.

30 [0021] Als weitere Bestandteile enthält die erfindungsgemäße Tensidkombination als Komponente B) Betain-Verbindungen, die bekannte amphotere Tenside darstellen. Bevorzugt sind C_{10} — C_{18} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11} — C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethyl-carboxymethylbetain. Die Betain-Verbindungen mit der Formel II können in einer Menge bis zu 10 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmittelzusammensetzung enthalten sein.

35 [0022] Als weitere Bestandteile enthält die erfindungsgemäße Tensidkombination außerdem als Komponente C) Alkylpolyglykoside (APG), die bekannte nichtionische Tenside darstellen und nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP 0 301 298 A1 und WO 90/03977 verwiesen.

40 [0023] Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel III gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $x = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker werden vorzugsweise Glucose und Xylose verwendet.

45 [0024] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 (Formel III) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

50 [0025] Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

[0026] Die erfindungsgemäßen Tensidkombinationen können noch weitere anionische, nichtionische und amphotere Tenside enthalten, solange diese zusätzlichen Tensidkomponenten die Hautfreundlichkeit der Tensidkombinationen nicht entscheidend herabsetzen, d.h. die Tensidkombinationen im *in-vitro-Q-Test* keine Quellwerte über 25 % liefern.

55 [0027] Bevorzugt können als zusätzliche anionische Tenside C_8 — C_{22} -Alkylethersulfate gemäß der Formel IV eingesetzt werden, wobei in den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen die Mengen, in Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung, der Komponente A) und der C_8 — C_{22} -Alkylethersulfate in Verhältnissen von mindestens 2,5 zu 1,

vorliegen können.

[0028] Auch bei diesen Stoffen handelt es sich um bekannte chemische Verbindungen, die durch Sulfatierung von C_8 — C_{22} -Alkoholpolyglykolethern erhalten werden können. Auch C_8 — C_{22} -Alkylethersulfate mit eingengter Homologenverteilung (NRE = narrow range ethoxylates), wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/05764** sowie in der Übersicht von D.L. Smith (*J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1991**, 68, 629) beschrieben werden, können eingesetzt werden.

[0029] Typische Beispiele sind die Sulfatierungsprodukte von Addukten von 0,5 bis 10 Mol Ethylenoxid (konventionelle oder eingengte Homologenverteilung) an jeweils 1 Mol Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische. Bevorzugt sind Sulfate von Addukten von 1 bis 7 Mol Ethylenoxid an gesättigte Kokosfettalkohole in Form ihrer Natrium-, Kalium- und/oder Magnesiumsalze und Ammoniumsalze, wie Monoisopropanolammoniumsalze. Beispielsweise können Fettalkoholethersulfate eingesetzt werden, die sich von entsprechenden Fettalkoholpolyglykolethern ableiten, die ihrerseits in Gegenwart von calciniertem oder insbesondere hydrophobiertem Hydrocalcit hergestellt worden sind und daher eine besonders vorteilhafte eingengte Homologenverteilung aufweisen.

[0030] Besonders niedrige Quellwerte werden im *in-vitro-Q-Test* erhalten, wenn in den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen Komponente A) und die C_8 — C_{22} -Alkylethersulfate in Mischungsverhältnissen, bezogen auf die Gewichtsmengen, von mindestens 3,5 zu 1, insbesondere mindestens 5 zu 1, vorliegen. Weiterhin werden die C_8 — C_{22} -Alkylethersulfate bevorzugt in Mengen von nicht mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung des Mittels, bevorzugt nicht mehr als 8 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-% eingesetzt. Auf C_8 — C_{22} -Alkylethersulfate kann diesbezüglich auch vollständig verzichtet werden.

[0031] Aniontenside wie z.B. Alkylsulfate mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, *n*-Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkansulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder Olefinsulfonate mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sind aufgrund ihres ungünstigen Quellungsverhaltens in den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen vorzugsweise nur in untergeordneten Mengen oder gar nicht enthalten. Insbesondere wird nach der erfindungsgemäßen Lehre der Verzicht auf C_8 — C_{22} -Alkylsulfate sowie auf die noch weniger hautfreundlichen C_{10} — C_{20} -Alkansulfonate propagiert.

[0032] Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C_8 — C_{22} -Fettsäuren, sind wegen ihrer schaumdämpfenden Eigenschaften in den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen vorzugsweise nicht enthalten.

[0033] Das Merkmal „vorzugsweise nicht enthalten“ soll dabei bedeuten, daß sehr geringe Mengen an Seife von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, im Sinne der Erfindung noch tolerierbar sein können.

[0034] Als weitere nichtionische Tenside können C_8 — C_{18} -Alkoholalkoxyate der Formel V eingesetzt werden,



worin R^6 für eine gesättigte oder ungesättigte C_8 — C_{18} -Alkylgruppe und *i* für Zahlen von 1 bis 20 steht.

[0035] Die Fettalkoholalkoxyate sind bekannte Verbindungen, die durch Alkoxylierung der Fettalkohole erhalten werden können. Die Fettalkoholalkoxyate können in einer Menge bis zu 15 Gew.-% im erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein.

[0036] Als weitere nichtionische Tenside können Fettsäurealkanolamide eingesetzt werden, z.B. $C_{10/22}$ -Fettsäuremonoethanolamid oder Anlagerungsprodukte von 4 bis 20, vorzugsweise von 4 bis 10 Mol C_{2-3} -Äthylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid an C_{10} — C_{20} -, vorzugsweise C_{12} — C_{18} -Alkanole, aber auch die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Propylenglykole, die unter dem Namen Pluronic[®] bekannt sind, sowie Anlagerungsprodukte von 1 bis 7 Mol Ethylenoxid an mit 1 bis 5 Mol Propylenoxid umgesetzte C_{12} — C_{18} -Alkanole geeignet. Auch Fettalkylaminooxide sind geeignet.

[0037] Als weitere nichtionische Tenside können Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide eingesetzt werden, bei denen es sich ebenfalls um bekannte Stoffe handelt, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften **US 1,985,424**, **US 2,016,962** und **US 2,703,798** sowie die Internationale Patentanmeldung **WO 92/06984** verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in *Tens. Surf Det.* **1988**, 25, 8. Bevorzugt eingesetzte Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen die Fettsäure-N-alkylglykamide dar, die sich von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Glucose ableiten.

[0038] Vorzugsweise liegt der Gesamttensidgehalt den erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmitteln über 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Der Tensidgehalt liegt bevorzugt nicht über 75 Gew.-%, insbesondere nicht über 50 Gew.-%.

[0039] Bei den bei Bedarf zuzusetzenden Lösungsmitteln handelte es sich um niedermolekulare Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, vorzugsweise um Ethanol und Isopropanol. Als weitere Lösungsvermittler, etwa für

Farbstoffe und Parfümöle, können fakultativ beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest dienen.

[0040] Zu den bevorzugten Verdickungsmitteln zählen Harnstoff, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid, Polysaccharide und dergleichen, die auch kombiniert eingesetzt werden können. Als Konservierungsmittel sind beispielsweise Natriumbenzoat, Formaldehyd und Natriumsulfit zu nennen. Die erfindungsgemäßen Mittel können auch übliche Desinfektionsmittel enthalten.

[0041] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel liegt vorzugsweise zwischen 5,0 und 7,5.

[0042] Im folgenden werden Beispiele für Rezepturen der erfindungsgemäßen Tensidkombinationen gegeben. Die erfindungsgemäßen Tensidkombinationen und Handgeschirrspülmittel wurden durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge und Stehenlassen des Gemisches bis zur Blasenfreiheit erhalten.

[0043] Als weitere Bestandteile können die erfindungsgemäßen Mittel auch Parfüm, Farbstoffe und Trübungsmittel enthalten, sowie Hautschutzkomponenten, wie sie z.B. aus der EP-A 1-522 756 bekannt sind. Zur Einstellung der Viskosität der Mittel können Substanzen wie z.B. Gelatine oder Casein eingesetzt werden, ohne das Leistungsvermögen der erfindungsgemäßen Mittel zu beeinträchtigen.

Beispiele

[0044] Es wurden die erfindungsgemäßen Mittel E1 bis E4 (Zusammensetzung in Gew.-% nach Tabelle 1) hergestellt und auf ihre Hautfreundlichkeit mittels des *in-vitro-Q-Tests* überprüft.

Tabelle 1

	Komponente	E1	E2	E3	E4
A	C ₁₂ -Fettsäureamidether(2EO)-sulfat-Na-Salz	15,0	12,5	12,0	11,25
B	Kokosfettsäureamidopropylbetain	5,0	5,0	5,0	5,0
C	C _{8/14} -Alkylpolyglucosid	2,5	2,5	2,5	2,5
D	Laurylethersulfat-Na-Salz	0,0	2,5	3,0	3,75
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Bestimmung des Quellwertes *Q* von Carbonsäureamidethersulfat- und/oder Fettalkoholethersulfat-haltigen Tensidlösungen mittels des *in-vitro-Q-Tests*

[0045] Das Quellungsverhalten von erfindungsgemäßen und vergleichsrelevanten Tensidlösungen wurde im *in-vitro-Q-Test* bestimmt. Hierbei werden ausgestanzte Schweineepidermisstreifen der Größe 1 × 6 cm für eine Dauer von 30 Minuten in wässrige Tensidlösungen getaucht, die einheitlich 2 Gew.-% Aktivsubstanz, worunter hier die Gesamtheit der enthaltenen Tenside zu verstehen ist, aufweisen, auf 40 °C temperiert und auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt sind. Nach kurzem Spülen und Entfernen des anhaltenden Wassers durch leichtes Abpressen wird das Gewicht der gequollenen Streifen bestimmt, die anschließend 24 Stunden über Calciumchlorid entwässert und erneut gewogen werden. Die Berechnung des Quellwertes *Q* erfolgt nach Gleichungen 1 und 2 (s.o.).

[0046] Als Tensidkomponenten wurden eingesetzt

- A: C₁₂-Fettsäureamidether(2EO)-sulfat-Na-Salz,
- B: Kokosfettsäureamidopropylbetain,
- C: C_{8/14}-Alkylpolyglucosid und
- D: Laurylethersulfat-Na-Salz

in den in Tabelle 2 angegebenen Gew.-%-Verhältnissen, wobei gemäß den Bedingungen des *in-vitro-Q-Tests* die Gesamttensidmenge jeweils 2 Gew.-% betrug und der Rest zu 100 Gew.-% Wasser war.

Tabelle 2

	A	B	C	D	<i>Q</i> [%]
E1	6	2	1	0	-1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

	A	B	C	D	Q [%]
E2	5	2	1	1	19
E3	4,8	2	1	1,2	22
E4	4,5	2	1	1,5	22
V1	9	0	0	0	37
V2	4	2	1	2	38
V3	3	2	1	3	42
V4	0	2	1	6	38
V5	0	0	0	9	220

[0047] Die Ergebnisse der *in-vitro-Q-Test-Reihe* zeigen, daß die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen (E1 bis E4) eine deutlich geringere Quellwirkung zeigen als nicht erfindungsgemäße Tensidzusammensetzungen (V2 bis V4) und die Einzelsubstanzen A (V1) bzw. D (V5).

Patentansprüche

1. Verwendung von C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfaten der Formel I,



in der R¹ für eine gesättigte oder ungesättigte C₈—C₂₂-Alkylgruppe, *n* für Zahlen von 1 bis 10 und M⁺ für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartäres Ammoniumion stehen, in Handgeschirrspülmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Handgeschirrspülmitteln verwendeten Tensidkombinationen im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner 25 % ergeben.

2. Verwendung von C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Handgeschirrspülmitteln verwendeten Tensidkombinationen im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner 20 %, vorzugsweise kleiner 10 %, insbesondere kleiner 0 %, ergeben.

3. Hautfreundliche Tensidkombination, enthaltend

A) C₈—C₂₂-Carbonsäureamidethersulfate der Formel I,



in der R¹ für eine gesättigte oder ungesättigte C₈—C₂₂-Alkylgruppe, *n* für Zahlen von 1 bis 10 und M⁺ für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartäres Ammoniumion stehen,

B) Betain-Verbindungen der Formel II,



in der R² einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R³ und R⁴ gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, und

C) Alkylpolyglykoside der Formel III,



in der R⁵ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und *x* für eine Zahl von 1 bis 10 steht, dadurch gekennzeichnet, daß sie keine weiteren anionischen Tensidkomponenten oder als einzige zusätzliche anionische Tenside D) Fettalkoholethersulfate der Formel IV,



in der R^6 für eine gesättigte oder ungesättigte C_8-C_{22} -Alkylgruppe, m für Zahlen von 1 bis 10 und M' für ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall stehen, wobei dann das Verhältnis von Komponente A) Zu Komponente D), bezogen auf die Gewichtsmengen, mindestens 2,5 zu 1 beträgt, enthält.

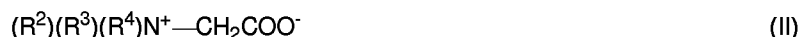
4. Hautfreundliche Tensidkombination, enthaltend

A) C_8-C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate der Formel I,



in der R^1 für eine gesättigte oder ungesättigte C_8-C_{22} -Alkylgruppe, n für Zahlen von 1 bis 10 und M^+ für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartäres Ammoniumion stehen,

B) Betain-Verbindungen der Formel II,



in der R^2 einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^3 und R^4 gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, und

C) Alkylpolyglykoside der Formel III,



in der R^5 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere anionische Tensidkomponente D) Fettalkoholethersulfate der Formel IV enthalten kann, wobei dann das Verhältnis von Komponente A) Zu Komponente D), bezogen auf die Gewichtsmengen, mindestens 2,5 zu 1 beträgt, und weiter dadurch gekennzeichnet, daß sie im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner 25 % ergibt.

5. Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Mischungsverhältnis von C_8-C_{22} -Carbonsäureamidethersulfaten A) zur Summe von Betain-Verbindungen B) und Alkylpolyglykosiden C), bezogen auf ihre Gewichtsmengen, von mindestens 5 zu 3, bevorzugt mindestens 2 zu 1, aufweist.

6. Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten B) und C) in einem Mischungsverhältnis, bezogen auf die Gewichtsmengen, zwischen 1 zu 1 und 3 zu 1, bevorzugt von 2 zu 1, aufweist.

7. Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten A) und D) in einem Mischungsverhältnis, bezogen auf die Gewichtsmengen, von mindestens 3,5 zu 1, bevorzugt mindestens 5 zu 1, enthält.

8. Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Tensidkombination enthält, die neben den tensidischen Komponenten A), B), C) und D) keine weiteren anionischen Tenside, insbesondere keine Alkylsulfate oder Alkylsulfonate, aufweist.

9. Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Tensidkombination enthält, die als tensidische Bestandteile ausschließlich die Komponenten A), B) und C) enthält.

10. Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Tensidkombination enthält, die im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner als 25 %, vorzugsweise kleiner als 20 %, insbesondere kleiner als 10 %, äußerst bevorzugt kleiner als 0 %, ergibt.

11. Hautfreundliches wäßriges Handgeschirrspülmittel, enthaltend eine hautfreundliche Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponente A) in Mengen von 1 bis 70 Gew.-%

% enthält.

- 12.** Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es Komponente A) in Mengen von 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, enthält.

5

- 13.** Mittel nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponente D) in Mengen von nicht mehr als 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 8 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%, enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 98121749.0
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
A, D	DE 19534269 A1 (HENKEL KGAA) 20. März 1997 (20.03.97), ganzes Dokument. --	1-13	C 11 D 1/83 C 11 D 1/94
A	Database WPI on Epoque, Woche 9745, London: Derwent Publications Ltd., AN 97-483890, Klasse A61K; & JP 09-137190 A (KAO CORP), Zusammenfassung. --	1-13	
A, P	Database WPI on Epoque, Woche 9841, London: Derwent Publications Ltd., AN 98-477067, Klasse A61K; & JP 10-204493 A (SANYO CHEM IND LTD), Zusammenfassung. --	1-13	
A, P	Database WPI on Epoque, Woche 9838, London: Derwent Publications Ltd., AN 98-440342, Klasse C11D, & JP 10-183170 A (LION CORP), Zusammenfassung. -----	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 6) C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 26-02-1999	Prüfer SEIRAFI
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 03 82

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 98121749.0

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der EPIDOS-INPADOC-Datei am 4. 3.1999
 Diese Angaben dienen zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE A1 19534269	20-03-97	keine	
JP A2 9137190	27-05-97	keine	
JP A2 10204493	04-08-98	keine	
JP A2 10183170	14-07-98	keine	

Bezüglich näherer Einzelheiten zu diesem Anhang siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamtes, Nr. 12/82.