



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 918 085 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**21.05.2003 Patentblatt 2003/21**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/83, C11D 1/94**

(21) Anmeldenummer: **98121749.0**

(22) Anmeldetag: **16.11.1998**

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

C8-C22-Carboxylic acid amide ether sulphate tenside combinations being mild to the skin

Combinaisons de détergents doux pour la peau contenant un sulfate C8-C22 de l'éther amide d'acide carboxylique

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR IT NL**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.05.1999 Patentblatt 1999/21**

(73) Patentinhaber: **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)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A1- 19 534 269**

- **Database WPI on Epoque, Woche 9745, London: Derwent Publications Ltd., AN 97-483890, Klasse A61K; & JP 09-137190 A (KAO CORP), Zusammenfassung.**
- **Database WPI on Epoque, Woche 9841, London: Derwent Publications Ltd., AN 98-477067, Klasse A61K; & JP 10-204493 A (SANYO CHEM IND LTD), Zusammenfassung.**
- **Database WPI on Epoque, Woche 9838, London: Derwent Publications Ltd., AN 98-440342, Klasse C11D, & JP 10-183170 A (LION CORP), Zusammenfassung.**

**EP 0 918 085 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfaten in hautfreundlichen Handgeschirrspülmitteln und hautfreundliche Handgeschirrspülmittel, die neben C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfaten als weitere tensidische Komponenten Betain-Verbindungen und Alkylpolyglykoside aufweisen und darüber hinaus C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-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 angeben, wobei *t* der Wert für die tensidbehandelte Haut und *w* der Wert für die wasserbehandelten Haut ist.

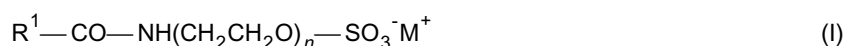
$$t, w = \frac{\text{Gewicht der gequollenen Epidermis} - \text{Gewicht der trockenen Epidermis}}{\text{Gewicht der trockenen Epidermis}} \quad (\text{G1.2})$$

**[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.

**[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.

**[0011]** Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Verwendung von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfaten in Handgeschirrspülmitteln sowie Handgeschirrspülmittel auf der Basis der speziellen Tensidkombinationen aus C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfaten, Betain-Verbindungen und Alkylpolyglykosiden sowie gegebenenfalls C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkanolethersulfaten weitgehend quellungsneutral sind oder sogar quellungshemmend wirken können.

**[0012]** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfaten der Formel I,



in der R<sup>1</sup> für eine gesättigte oder ungesättigte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe,  $n$  für Zahlen von 1 bis 10 und M<sup>+</sup> für ein Alkali-, 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<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfaten der Formel I,  
B) Betain-Verbindungen der Formel II,



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

C) Alkylpolyglykoside der Formel III,



in der R<sup>5</sup> 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<sup>6</sup> für eine gesättigte oder ungesättigte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-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

- A) C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-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.

[0016] Besonders niedrige Quellwerte werden im *in-vitro*-Q-Test erhalten, wenn in den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen die Mischungsverhältnisse von C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-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.

[0017] Die in Handgeschirrspülmitteln verwendeten Tensidzusammensetzungen unter erfindungsgemäßer Verwendung der C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-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 %.

[0018] Die erfindungsgemäß eingesetzten C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-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.).

[0019] Typische Beispiele für C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfate sind die sulfatierten Addukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid (konventionelle oder eingeengte Homologenverteilung) an jeweils 1 Mol Carbonsäurealkanolamid, wie z. B. das Amid von Caprylsäure, Caprinsäure, Laurylsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, 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.

[0020] Die C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-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.

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

[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.

[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.

[0024] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>5</sup> (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.

[0025] Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>5</sup> 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.

[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 eingeeengter 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 eingeeengte 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 eingeeengte 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] Anionentenside 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  $C_8$ — $C_{18}$ -Alkoholalkoxylylate 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 Fettalkoholalkoxylylate sind bekannte Verbindungen, die durch Alkoxylierung der Fettalkohole erhalten werden können. Die Fettalkoholalkoxylylate 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  $C_{2-3}$ -Alkylenoxid, 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 <sub>12</sub> -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 <sub>8/14</sub> -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 anhaftenden 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: C<sub>12</sub>-Fettsäureamidether(2EO)-sulfat-Na-Salz,

B: Kokosfettsäureamidopropylbetain,

C: C<sub>8/14</sub>-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.

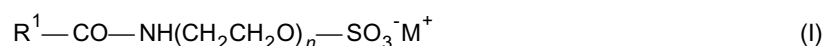
Tabelle 2

	A	B	C	D	Q [%]
E1	6	2	1	0	-1
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 C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfaten der Formel I,

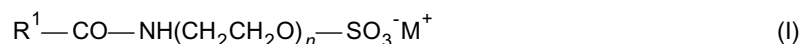


in der R<sup>1</sup> für eine gesättigte oder ungesättigte C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, n für Zahlen von 1 bis 10 und M<sup>+</sup> für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartäres Ammoniumion stehen, in Handgeschirrspülmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß** die in den Handgeschirrspülmitteln verwendeten Tensidkombinationen im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner 25% ergeben.

2. Verwendung von C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-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) C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfate der Formel I,



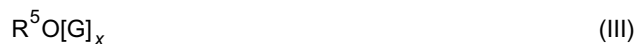
in der R<sup>1</sup> für eine gesättigte oder ungesättigte C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, n für Zahlen von 1 bis 10 und M<sup>+</sup> für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartäres Ammoniumion stehen,

B) Betain-Verbindungen der Formel II,



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

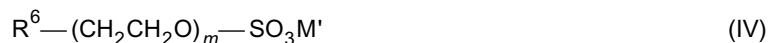
C) Alkylpolyglykoside der Formel III,



## EP 0 918 085 B1

in der R<sup>5</sup> 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,

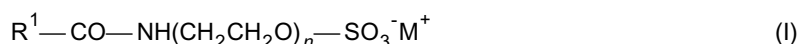
dadurch gekennzeichnet, daß sie keine weiteren anionischen Tensidkomponenten oder als einzige zusätzliche anionische Tenside D) Fettalkoholethersulfate der Formel IV,



in der R<sup>6</sup> für eine gesättigte oder ungesättigte C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-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<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Carbonsäureamidethersulfate der Formel I,



in der R<sup>1</sup> für eine gesättigte oder ungesättigte C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, n für Zahlen von 1 bis 10 und M<sup>+</sup> für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartäres Ammoniumion stehen,  
B) Betain-Verbindungen der Formel II,



in der R<sup>2</sup> einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, und  
C) Alkylpolyglykoside der Formel III,



in der R<sup>5</sup> 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<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-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. Hautfreundliches wäßriges Handgeschirrspülmittel, enthaltend eine hautfreundliche Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es neben den tensidischen Komponenten A), B), C)

und D) keine weiteren anionischen Tenside, insbesondere keine Alkylsulfate oder Alkylsulfonate, aufweist.

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

10. Hautfreundliches wäßriges Handgeschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die enthaltene Tensidkombination im *in-vitro-Q-Test* einen Quellwert kleiner als 25%, vorzugsweise kleiner als 20%, insbesondere kleiner als 10%, äußerst bevorzugt kleiner als 0%, ergibt.

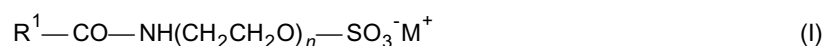
11. Hautfreundliches wäßriges Handgeschirrspülmittel, enthaltend eine hautfreundliche Tensidkombination nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es die Komponente A) in Mengen von 1 bis 70 Gew.-% enthält.

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.

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.

### Claims

1. The use of C<sub>8-22</sub> carboxylic acid amide ether sulfates corresponding to formula I:

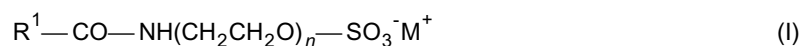


in which R<sup>1</sup> is a saturated or unsaturated C<sub>8-22</sub> alkyl group, n is a number of 1 to 10 and M<sup>+</sup> is an alkali metal, alkaline earth metal or quaternary ammonium ion, in manual dishwashing detergents, **characterized in that** the surfactant combinations used in the manual dishwashing detergents produce a swelling value in the *in vitro* Q test of less than 25%.

2. The use of C<sub>8-22</sub> carboxylic acid amide ether sulfates as claimed in claim 1, **characterized in that** the surfactant combinations used in the manual dishwashing detergents produce a swelling value in the *in vitro* Q test of less than 20%, preferably less than 10% and more particularly below 0%.

3. A skin-friendly surfactant combination containing

A) C<sub>8-22</sub> carboxylic acid amide ether sulfates corresponding to formula I:



in which R<sup>1</sup> is a saturated or unsaturated C<sub>8-22</sub> alkyl group, n is a number of 1 to 10 and M<sup>+</sup> is an alkali metal, alkaline earth metal or quaternary ammonium ion,

B) betaine compounds corresponding to formula II:



in which R<sup>2</sup> is a C<sub>8-25</sub> and preferably C<sub>10-21</sub> alkyl group optionally interrupted by hetero atoms or hetero atom groups and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are the same or different and represent C<sub>1-3</sub> alkyl groups, and

C) alkyl polyglycosides corresponding to formula III:



in which  $R^5$  is a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_{8-22}$  alkyl group, [G] is a glycosidic sugar unit and  $x$  is a number of 1 to 10,

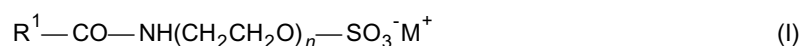
**characterized in that** it does not contain any other anionic surfactant components or contains as sole additional anionic surfactants D) fatty alcohol ether sulfates corresponding to formula IV:



in which  $R^6$  is a saturated or unsaturated  $C_{8-22}$  alkyl group,  $m$  is a number of 1 to 10 and  $M'$  is an alkali metal or alkaline earth metal, the ratio of component A) to component D), based on the quantities by weight, being at least 2.5:1.

4. A skin-friendly surfactant combination containing

A)  $C_{8-22}$  carboxylic acid amide ether sulfates corresponding to formula I:



in which  $R^1$  is a saturated or unsaturated  $C_{8-22}$  alkyl group,  $n$  is a number of 1 to 10 and  $M^+$  is an alkali metal, alkaline earth metal or quaternary ammonium ion,

B) betaine compounds corresponding to formula II:



in which  $R^2$  is a  $C_{8-25}$  and preferably  $C_{10-21}$  alkyl group optionally interrupted by hetero atoms or hetero atom groups and  $R^3$  and  $R^4$  are the same or different and represent  $C_{1-3}$  alkyl groups, and

C) alkyl polyglycosides corresponding to formula III:



in which  $R^5$  is a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_{8-22}$  alkyl group, [G] is a glycosidic sugar unit and  $x$  is a number of 1 to 10,

**characterized in that** it may contain fatty alcohol ether sulfates corresponding to formula IV as another anionic surfactant component D), the ratio by weight of component A) to component D), based on the quantities by weight, being at least 2.5:1, and **in that** it produces a swelling value in the *in vitro* Q test of less than 25%.

5. A surfactant combination as claimed in claim 3 or 4, **characterized in that** it has a mixing ratio of  $C_{8-22}$  carboxylic acid amide ether sulfates A) to the sum of betaine compounds B) and alkyl polyglycosides C), based on their quantities by weight, of at least 5:3 and preferably at least 2:1.

6. A surfactant combination as claimed in any of claims 3 to 5, **characterized in that** it contains components B) and C) in a mixing ratio, based on the quantities by weight, of 1:1 to 3:1 and preferably 2:1.

7. A surfactant combination as claimed in any of claims 3 to 6, **characterized in that** it contains components A) and D) in a mixing ratio, based on the quantities by weight, of at least 3.5:1 and preferably at least 5:1.

8. A skin-friendly aqueous manual dishwashing detergent containing the skin-friendly surfactant combination claimed in any of claims 3 to 7, **characterized in that**, apart from the surfactant components A), B), C) and D), it contains no other anionic surfactants, in particular no alkyl sulfates or alkyl sulfonates.

9. A skin-friendly aqueous manual dishwashing detergent containing the skin-friendly surfactant combination claimed in any of claims 3 to 7, **characterized in that** components A), B) and C) only are present as the surfactant components.

5 10. A skin-friendly aqueous manual dishwashing detergent as claimed in claim 8 or 9, **characterized in that** the surfactant combination it contains produces a swelling value in the *in vitro* Q test of less than 25%, preferably less than 20%, more preferably less than 10% and most preferably below 0%.

10 11. A skin-friendly aqueous manual dishwashing detergent containing the skin-friendly surfactant combination claimed in any of claims 3 to 7, **characterized in that** it contains component A) in quantities of 1 to 70% by weight.

12. A detergent as claimed in claim 11, **characterized in that** it contains component A) in quantities of 3 to 50% by weight, preferably 5 to 35% by weight and more particularly 10 to 25% by weight.

15 13. A detergent as claimed in claim 11 or 12, **characterized in that** it contains component D) in quantities of no more than 15% by weight, preferably no more than 8% by weight and more particularly no more than 3% by weight.

### Revendications

20

1. Utilisation d'éthersulfates d'amides d'acides carboxyliques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> de la formule I,



25

dans laquelle R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> saturé ou insaturé, n équivaut à un nombre compris entre 1 et 10 et M<sup>+</sup> correspond à un ion de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium quaternaire, dans des produits pour le lavage de la vaisselle à la main, **caractérisée en ce que** les associations de tensioactifs utilisées dans les produits pour le lavage de la vaisselle à la main donnent une valeur de gonflement inférieure à 25 % dans le test Q *in vitro*.

30

2. Utilisation d'éthersulfates d'amides d'acides carboxyliques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les associations de tensioactifs utilisées dans les produits pour le lavage de la vaisselle à la main donnent, dans le test Q *in vitro*, une valeur de gonflement inférieure à 20 %, de préférence inférieure à 10 %, en particulier inférieure à 0 %.

35

3. Association de tensioactifs doux pour la peau, contenant

A) des éthersulfates d'amides d'acides carboxyliques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> de la formule I,

40

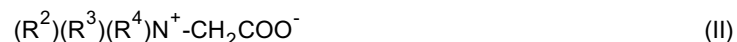


45

dans laquelle R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> saturé ou insaturé, n équivaut à un nombre compris entre 1 et 10 et M<sup>+</sup> correspond à un ion de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium quaternaire,

B) des composés de bétaïne de la formule II,

50



dans laquelle R<sup>2</sup> représente un radical alkyle, interrompu le cas échéant par des hétéroatomes ou des groupes d'hétéroatomes, comportant 8 à 25, de préférence 10 à 21 atomes de carbone, et R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> équivalent à des radicaux alkyle similaires ou différents comportant 1 à 3 atomes de carbone, et

55

C) des alkylpolyglycosides de la formule III,



dans laquelle  $R^5$  représente un groupe alkyle comportant 8 à 22 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, [G] correspond à un radical saccharique à liaison glycosidique et x est un nombre compris entre 1 et 10,

**caractérisée en ce qu'elle** ne contient pas d'autres composants tensioactifs anioniques ou **en ce qu'elle** renferme comme unique tensioactif anionique supplémentaire, D) des éthersulfates d'alcools gras de la formule IV,



dans laquelle  $R^6$  représente un groupe alkyle en  $C_8-C_{22}$ , saturé ou insaturé, m équivaut à un nombre compris entre 1 et 10 et  $M'$  correspond à un métal alcalin ou à un métal alcalino-terreux, auquel cas le composant A) et le composant D) sont entre eux dans un rapport pondéral d'au moins 2,5 à 1.

#### 4. Association de tensioactifs doux pour la peau, contenant

A) des éthersulfates d'amides d'acides carboxyliques en  $C_8-C_{22}$  de la formule I,



dans laquelle  $R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_8-C_{22}$  saturé ou insaturé, n équivaut à un nombre compris entre 1 et 10 et  $M^+$  correspond à un ion de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium quaternaire,

B) des composés de bétaïne de la formule II,



dans laquelle  $R^2$  représente un radical alkyle, interrompu le cas échéant par des hétéroatomes ou des groupes d'hétéroatomes, comportant 8 à 25, de préférence 10 à 21 atomes de carbone et  $R^3$  et  $R^4$  équivalent à des radicaux alkyle similaires ou différents comportant 1 à 3 atomes de carbone, et

C) des alkylpolyglycosides de la formule III,



dans laquelle  $R^5$  représente un groupe alkyle comportant 8 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, [G] correspond à un radical glucidique à liaison glycosidique et x est un nombre compris entre 1 et 10,

**caractérisée en ce qu'elle** peut contenir comme autre tensioactif anionique, D) des éthersulfates d'alcools gras de la formule IV, auquel cas le composant A) et le composant D) sont entre eux dans un rapport pondéral d'au moins 2,5 à 1, et **caractérisée en outre en ce qu'elle** donne une valeur de gonflement inférieure à 25 % dans le test Q *in vitro*.

5. Association de tensioactifs selon une des revendications 3 ou 4, **caractérisée en ce qu'elle** présente un rapport de mélange des éthersulfates d'amides d'acides carboxyliques en  $C_8-C_{22}$  A) par rapport à la somme des composés de bétaïne B) et des alkylpolyglycosides C), sur la base de leurs proportions pondérales, d'au moins 5 à 3, de préférence d'au moins 2 à 1.

6. Association de tensioactifs selon une des revendications 3 à 5, **caractérisée en ce qu'elle** présente les composants B) et C) dans un rapport de mélange, sur la base de leurs proportions pondérales, compris entre 1 à 1 et 3 à 1, de préférence de 2 à 1.

## EP 0 918 085 B1

7. Association de tensioactifs selon une des revendications 3 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient les composants A) et D) dans un rapport de mélange, sur la base de leurs proportions pondérales d'au moins 3,5 à 1, de préférence d'au moins 5 à 1.
- 5 8. Produit aqueux, doux pour la peau, pour le lavage de la vaisselle à la main, contenant une association de tensioactifs doux pour la peau selon une des revendications 3 à 7, **caractérisé en ce que**, en plus des composants tensioactifs A), B), C) et D), il ne contient pas d'autres tensioactifs anioniques, en particulier pas d'alkylsulfates ou d'alkylsulfonates.
- 10 9. Produit aqueux, doux pour la peau, pour le lavage de la vaisselle à la main, contenant une association de tensioactifs doux pour la peau selon une des revendications 3 à 7, **caractérisé en ce qu'il** renferme comme constituants tensioactifs, exclusivement les composants A), B) et C).
- 15 10. Produit aqueux, doux pour la peau, pour le lavage de la vaisselle à la main, selon une des revendications 8 ou 9, **caractérisé en ce qu'il** contient une association de tensioactifs, qui donne, dans le *test Q in vitro*, une valeur de gonflement inférieure à 25 %, de préférence inférieure à 20 %, en particulier inférieure à 10 %, avec une extrême préférence inférieure à 0 %.
- 20 11. Produit aqueux, doux pour la peau, pour le lavage de la vaisselle à la main, contenant une association de tensioactifs doux pour la peau selon une des revendications 3 à 7, **caractérisé** en qu'il contient le composant A) en proportions de 1 à 70 % en poids.
- 25 12. Produit selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'il** contient le composant A) en proportions de 3 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 35 % en poids, en particulier de 10 à 25 % en poids.
- 30 13. Produit selon une des revendications 11 ou 12, **caractérisé en ce qu'il** contient le composant D) en proportions inférieures à 15 % en poids, de préférence inférieures à 8 % en poids, en particulier inférieures à 3 % en poids.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55