



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 036 157 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**01.09.2004 Patentblatt 2004/36**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 1/83,  
C11D 1/94, C11D 3/37

(21) Anmeldenummer: **98963466.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP1998/007346**

(22) Anmeldetag: **17.11.1998**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 1999/027062 (03.06.1999 Gazette 1999/22)**

(54) **GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT SPEZIFISCHEM VISKOSITÄTSPROFIL**  
DISH WASHING DETERGENT WITH A SPECIFIC VISCOSITY PROFILE  
DETERGENT A VAISSELLE A PROFIL DE VISCOSITE SPECIFIQUE

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

(30) Priorität: **26.11.1997 DE 19752454**  
**22.04.1998 DE 19817833**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.09.2000 Patentblatt 2000/38**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **GIESEN, Brigitte**  
**D-40625 Düsseldorf (DE)**  
• **ZAIKA, Dagmar**  
**D-40822 Mettmann (DE)**  
• **RICHTER, Bernd**  
**D-42799 Leichlingen (DE)**

- **HOFMANN, Rainer**  
**D-40764 Langenfeld (DE)**
- **KITTSCHER, Peter**  
**D-41564 Kaarst (DE)**
- **CHARUEL, Michel**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**
- **PRESSNER, Dietmar**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-83/03621**                      **WO-A-96/41858**  
**WO-A-99/00470**                      **DE-A- 4 122 470**  
**DE-A- 4 209 922**                      **DE-A- 19 523 119**  
**US-A- 5 700 331**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9222 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 92-180845 XP002098568 & JP 04 120012 A (SAKAMOTO YAKUHIN KOGYO KK), 21. April 1992**

**EP 1 036 157 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 Erfindung betrifft Geschirrspülmittel mit spezifischem Viskositätsprofil, enthaltend eine verdickten Tensidmischung, die nicht durch flüssigkristalline Strukturen hervorgerufen wird.

**[0002]** Versucht man, mit herkömmlichen Mitteln ein genau dosierbares, ausgezeichnet reinigendes, handverträgliches, temperatur- und lagerstabiles, gießfähiges und ökologisch besonders verträgliches Handgeschirrspülmittel herzustellen, stößt man schnell an die Leistungsgrenze der Produkte. Aufgabe der Erfindung war es nun, ein Handgeschirrspülmittel zu formulieren, das neben der sonst für diese Produktgruppe üblichen Tensidmischungen eine Komponente zur Einstellung eines spezifischen Viskositätsprofils enthält.

**[0003]** Verdickte Reinigungsmittel sind im Stand der Technik bekannt. Es werden u.a. Polymere, Kieselsäuren, Tone und Silikate sowie andere Inhaltsstoffe verwendet.

**[0004]** Die **WO 95/20027** beschreibt flüssige oder gelförmige Handgeschirrspülmittel, die durch Zugabe von Aminoxid verdickt sind.

**[0005]** Die **WO 95/07971** beschreibt gelförmige Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Proteaseenzym, welches die Handmildheit sicherstellen soll.

**[0006]** Die **WO 95/06108** beschreibt konzentrierte oder gelförmige Geschirrspülmittel, die durch Zusatz von Calciumsalzen und Xylolsulfonaten verdickt werden. Der Zusatz von zweiwertigen Ionen zu Tensiden führt häufig zur Dimerisierung von Tensiden und damit zur Ausbildung flüssigkristalliner Strukturen in Handgeschirrspülmitteln.

**[0007]** Die **GB 2280682** beschreibt Harnstoff enthaltende gelförmige Mittel, die in der hexagonal flüssigkristallinen Phase vorliegen. Die Viskosität solcher flüssigkristallinen Zusammensetzungen in der Produktion, Lagerung und Anwendung ist aber nur sehr schwer zu kontrollieren.

**[0008]** In der **WO 94/09100** wird vorgeschlagen, durch Zusatz von Borsäure gelförmige Handgeschirrspülmittel auf Basis von Polyhydroxyfettsäureamiden zu stabilisieren.

**[0009]** Die in vielen Publikationen erwähnten gelförmigen Maschinengeschirrspülmittel aus Builder (wie Phosphat), Alkali (wie Soda), wenig (in der Regel bis 5 Gew.-%) Tensid sind u.a. wegen des hohen Alkalianteils für Handgeschirrspülmittel nicht geeignet.

**[0010]** Arbeitet man hohe Mengen typischer Tensidmischungen aus anionischen Tensiden, wie Fettalkoholethersulfat oder Fettalkoholsulfat, nichtionischen Tensiden, wie Alkylpolyglykosid und zwitterionischen Tensiden, wie z.B. Betaine, in Handgeschirrspülmittel ein, so erhält man - vermutlich wegen der Bildung flüssigkristalliner Phasen - häufig hochviskose, schlecht dosierbare und schlecht lösliche Produkte. Versucht man, mit zusätzlichen Lösemitteln die Erniedrigung der Viskosität zu gewährleisten, so verschlechtert sich zum einen in manchen Fällen die Lagerstabilität der Mittel, zum anderen ist ein niedrigviskoses Produkt weniger genau dosierbar. Auch können bei getrocknetem angebranntem Schmutz sehr gezielt Schmutzflecken behandelt werden. Hier hat ein verdicktes Produkt deutliche Vorteile in der Anwendung.

**[0011]** Keine im Stand der Technik vorgeschlagenen Zusammensetzungen eignet sich aber als genau dosierbares, ausgezeichnet reinigendes, handverträgliches, temperatur- und lagerstabiles, gießfähiges und ökologisch besonders verträgliches Handgeschirrspülmittel mit spezifischem Viskositätsprofil.

**[0012]** Genau dosierbare, lichtechte, ausgezeichnet reinigende, handverträgliche, temperatur- und lagerstabile, gießfähige und ökologisch besonders verträgliche Produkte mit guten Gießseigenschaften und hervorragenden Reinigungsleistungen erhält man, wenn man ein Gemisch aus Fettalkoholethersulfat, ggf. Fettalkoholsulfat, Alkylpolyglykosid und Betain zusammen mit einem Polymer bereitstellt.

**[0013]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein gießfähiges lagerstabiles Handgeschirrspülmittel, enthaltend eine Tensidmischung aus anionischen Tensiden und/oder nichtionischen Tensiden und/oder Betaintensiden, das zwischen 0,01 und 5 Gew.-% Polymere enthält und ein spezifisches Viskositätsprofil aufweist.

**[0014]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlichen Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der *ROELEN*schen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

**[0015]** Als Tensidmischungen eignen sich besonders jene aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Aber auch die Verwendung von Betaintensiden im Gemisch, insbesondere in Kombination mit anionischen und nichtionischen Tensiden, kann für viele Anwendungen sehr sinnvoll sein. Insgesamt verwendet man die Tenside in Mengen von 0,2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-% und äußerst bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%.

**[0016]** Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polycarboxylate bzw. Carboxyvinylpolymere, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Polymere und Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymerisate, Heteropolysaccharide (Xanthan, Guar, propoxyliertes Guar) und etwas weniger bevorzugt andere im

Markt bekannte polymere Verdicker.

**[0017]** Anionische Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, *n*-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Lingninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

**[0018]** Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholethersulfate. Fettalkoholethersulfate sind Produkte von Sulfatierreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen. In der Regel entsteht aus *n* Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade. Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 1,3 EO.

**[0019]** Bevorzugt werden die anionischen Tenside in Mengen zwischen 0,2 und 49,8 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%.

**[0020]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 0,5 bis 15 Gew.-% Fettalkoholsulfate.

**[0021]** Nichtionische Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycoether, Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, endgruppenverschlossene Polyglycoether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Blockpolymere und Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycoether. Eine wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glucotenside, wie Alkylpolyglykoside und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglucoside.

**[0022]** Alkylpolyglykoside sind Tenside, die durch die Reaktion von, Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylketten ist und der Oligomerisierungsgrad (DP) der Zucker zwischen 1 und 10, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1,1 bis 3, äußerst bevorzugt 1,1 bis 1,7, beträgt.

**[0023]** Vorzugsweise verwendet man die Alkylpolyglykoside in Mengen zwischen 0,1 bis 14,9 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% und äußerst bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

**[0024]** Zu den zwitterionischen Tensiden oder Amphotensiden, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliumbetaine und die Aminopropionate genauso wie die Aminooxide, Sulfbetaine und Biotenside. Ein bevorzugter Inhaltsstoff ist hierbei Alkylamidobetain.

**[0025]** Vorzugsweise werden diese zwitterionischen Tenside in Mengen zwischen 0,1 bis 14,9 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt zwischen 1 bis 8 Gew.-%, eingesetzt.

**[0026]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmittels enthält die Tensidmischung

(a) 0,2 bis 49,8 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, anionische Tenside, insbesondere Fettalkoholethersulfate,

(b) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglucoside, und

(c) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, Betaintenside, insbesondere Alkylamidobetaine.

**[0027]** Als Lösungsvermittler, etwa für Farbstoffe und Parfümöle können beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, Glycerin und andere ein- und mehrwertige Alkohole sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest dienen.

**[0028]** Die erfindungsgemäßen Mittel haben eine Viskosität nach *Brookfield* (mit der für den jeweiligen Viskositätsbereich empfohlenen Spindel gemessen) bei 20 °C und einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup> zwischen 1.000 und 10.000 mPa·s, vorzugsweise zwischen 1.300 und 9.000 mPa·s und besonders bevorzugt zwischen 1.500 und 7.000 mPa·s bzw. bei 20 °C und einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> zwischen 500 und 8.000 mPa·s, vorzugsweise zwischen 900 und 7.000 mPa·s und besonders bevorzugt zwischen 1.100 und 6.000 mPa·s.

**[0029]** Für günstige Lagereigenschaften bevorzugte Werte der Nullscherviskosität  $\eta_0$  liegen zwischen 1.000 bis 10.000 Pa·s, bevorzugt zwischen 1.000 und 5.000 Pa·s.

**[0030]** Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel kann durch Polymermengen zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 1,5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 0,2 und 0,9 Gew.-%, eingestellt werden. Die Mengen können

von Polymer zu Polymer unterschiedlich sein. Auch die verwendete Tensidzusammensetzung spielt in der Mengenwahl eine Rolle. Als besonders geeignet haben sich hierbei Methacrylsäure-Acrylsäure-Copolymere wie auch Acrylsäure-Polymere erwiesen.

**[0031]** Es wurde überraschend gefunden, daß besonders geeignete Polymere insbesondere ein Acrylsäurepolymer der Fa. *Goodrich (Carbopol® EX 473)*, ein Acrylsäurecopolymer der Fa. *3V Sigma (Polygel® W30)* und ein Methacrylsäure-Acrylsäure-Copolymer der Fa. *Polymer Latex (Rohagit® SD 15)* sind. Natürliche Polymere, wie Guar oder Xanthan, befriedigen nicht in allen Punkten die hohen Anforderungen an Löslichkeit und Lagerstabilität, die der Verbraucher heute an ein modernes Handgeschirrspülmittel stellt und sind deshalb weniger bevorzugt.

**[0032]** Besonders ins Gewicht fällt hierbei - insbesondere aus der Sicht des Anwenders - die Klarheit der Produkte. Ein Absetzen von Phasen oder Inhaltsstoffen sowie ein trübes Aussehen ist in der Regel nicht erwünscht.

**[0033]** Diesbezüglich besondere Vorteile erhält man, wenn man den verdickten Mischungen eine oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze, allein oder in Mischung, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure beimengt, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen *Sokalan® DSC Na* erhältlich ist. Als besonders günstig hat sich hierbei der Einsatz von 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 6 Gew.-% und äußerst bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, gezeigt.

**[0034]** Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann - insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% - zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses Mittel möglich. Weiterhin beeinflusst diese Komponente die Löslichkeit der Mischung.

**[0035]** Anstelle oder zusätzlich zu den Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen können auch andere Salze einzeln oder in Mischungen vorteilhaft eingesetzt werden, wie beispielsweise Natriumformiat, Natrium-Acetat, Natrium-Tartrat, Natrium-Chlorid und Magnesium-Chlorid oder auch Salze der vorgenannten Anionen mit anderen Alkali- bzw. Erdalkalimetallen.

**[0036]** Die Dicarbonsäure- bzw. Salzkomponente dient dem Erreichen klarer, homogener Formulierungen und beeinflusst die Viskosität sowie das Kälte- und Auflösverhalten. Ohne diese Hilfskomponente können die Mittel ein opakes bis leicht getrübbes Aussehen zeigen. Die Kombination von Polymer mit dieser Hilfskomponente ermöglicht die Herstellung von klaren gelförmigen Mitteln mit gutem Kälte- und Auflösverhalten.

**[0037]** Eine weitere günstige Komponente der erfindungsgemäßen Mittel sind Lösungsmittel (z.B. Alkohole, insbesondere niedermolekulare Alkohole wie Ethanol). Sie tragen zur Einarbeitung von Parfum und Farbstoff bei, verhindern die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und haben Anteil an der Bildung klarer Produkte. Zuviel Lösungsmittel bewirkt jedoch ein zu starkes Absinken der Viskosität. Daher sind erfindungsgemäß zwischen 3 und 12 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungsmittel enthalten, bevorzugt zwischen 4 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 10 Gew.-%.

**[0038]** Auch die Lösungsmittelmenge hat einen Einfluß auf die Homogenität und die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel. Bei niedrigen Mengen an Lösungsmittel, insbesondere unterhalb 3 Gew.-%, können je nach Zusammensetzung des Mittels Inhomogenitäten auftreten. Die Viskosität kann gesenkt werden, indem man die Lösemittelmenge erhöht.

**[0039]** Ein entscheidender Faktor ist die Löslichkeit. Erfindungsgemäße Mittel haben naturgemäß ein anderes Lösverhalten als herkömmliche Handgeschirrspülmittel. Auf eine genügend schnelle Auflöszeit muß daher geachtet werden.

**[0040]** Erfindungsgemäße Mittel lösen sich in üblicher Verdünnung im Handgeschirrspülbecken zwischen 10 und 240 Sekunden, vorzugsweise zwischen 15 und 120 Sekunden, besonders bevorzugt zwischen 20 und 100 Sekunden, auf. Die Auflöszeit ist von der Verdickung und den gewählten Tensidkombinationen abhängig.

**[0041]** Die Lichtechtheit der Produkte ist ein besonders wichtiger Faktor. Der Verbraucher bevorzugt farbige - d.h. farbstoffhaltige - Produkte in durchscheinenden Flaschen. Dadurch ergeben sich hohe Anforderungen an die Lichtechtheit der Mittel. Besonders geeignet ist hierbei die Verwendung von Acrylsäure-Polymeren wie auch von Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymeren.

**[0042]** In diesem Zusammenhang kann erfindungsgemäß auch der Einsatz von UV-Stabilisatoren erfolgen. Besonders günstig vom Standpunkt der Produktionskosten ist aber ein Verzicht auf derartige Mittel, da sie häufig zur Reinigungsleistung nicht beitragen.

**[0043]** Viele der erfindungsgemäß untersuchten Mischungen zeigen ein zeitlich veränderliches Viskositätsprofil. Dies ist besonders wünschenswert, da beim Produktionsprozeß eine dünnflüssigere Masse bevorzugt wird, im Punkte Lagerstabilität und Verwendungskomfort aber auf höherviskose Produkte Wert gelegt wird.

**[0044]** Eine weiterhin verbesserte Reinigungsleistung, besonders bei angebranntem Schmutz, erhält man bei der Verwendung von Abrasivstoffen, bevorzugt wasserlöslichen Abrasivstoffen, insbesondere Alkalimetallbicarbonat, Alkalimetallsulfat u.ä.

**[0045]** Daneben können noch weitere in Handgeschirrspülmitteln übliche Inhaltsstoffe, wie z.B. Entschäumer, Strukturierungsmittel, Parfumstoffe, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren sowie Konservierungsmittel, in Mengen von bis zu 5

Gew.-% enthalten sein.

[0046] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Citronensäure oder NaOH, eingestellt werden, wobei - im wesentlichen wegen der geforderten Handverträglichkeit - ein Bereich von 5,5 bis 8, vorzugsweise 6 bis 7,5, insbesondere 6,5 bis 7,1, bevorzugt ist.

[0047] Die erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmittel lassen sich durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge und Stehenlassen des Gemisches bis zur Blasenfreiheit herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend.

[0048] Vorzugsweise werden hierbei Wasser, Tenside und gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe zusammengerührt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt anschließend deren Zugabe zur erhaltenen Lösung. Schließlich wird das Polymer zugegeben, gegebenenfalls in Form einer wäßrigen Lösung, um dessen homogenes Auflösen zu erleichtern. Zuletzt wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt.

**Beispiele**

Beispiel 1

[0049] Die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E30** wurden wie zuvor beschrieben hergestellt und ihr pH-Wert, ihre Viskosität, ihr Kältetrübungs- bzw. Klarpunkt sowie ihre Auflösezeit bestimmt.

[0050] Die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E30** in Gew.-% sowie die bestimmten Eigenschaften sind in den Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben. Zusätzlich enthielten die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E30** Spuren von Farbstoff. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E30** wurde mit Citronensäure auf Werte zwischen 6,5 und 7,1 eingestellt.

[0051] Die Viskosität wurde bei 20 °C nach *Brookfield* bestimmt (Viskosimeter *Brookfield LV DV II+*; Spindel 25; Scherrate 30 min<sup>-1</sup>).

[0052] Der Kältetrübungspunkt wurde durch Abkühlung einer Probe im Kryostaten mit einer Abkühlrate von 0,2 °C·min<sup>-1</sup> bestimmt, wobei als Kältetrübungspunkt die Temperatur angegeben ist, bei der zuerst eine leichte Trübung erkannt wurde. Nachdem die Probe völlig ausgetrübt war, wurde mit einer Aufheizrate von 0,2 °C·min<sup>-1</sup> erwärmt. Als Klarpunkt wird die Temperatur angegeben, bei der die Probe erstmals völlig klar vorliegt.

[0053] Zur Bestimmung der Auflösezeit wurden 1 ml des Mittels unter Rühren mit 325 Umdrehungen·min<sup>-1</sup> in 900 ml 40 °C warmen Leitungswassers gegeben und die Zeit bis zur völligen Auflösung des Spülmittels gemessen.

[0054] Die Spüleistung der erfindungsgemäßen Rezepturen wurde größtenteils ebenfalls ermittelt. Die Bestimmung wurde in einer halbautomatischen Tellertest-Apparatur unter Einsatz von zwei verschiedenen reinen Fettanschmutzungen (angegeben ist der Mittelwert) und einer fetthaltigen Mischanschmutzung bestimmt. Dabei wurden bei einer konstanten Temperatur von 40 bzw. 45 °C in 5 l Wasser einer Härte von 16 ° unter konstanten Bedingungen im Vergleich zu einem hochwertigen klassischen Handgeschirrspülmittel als Laborstandard mit dem Testschmutz angeschmutzte Teller gespült, bis der - vor Versuchbeginn gebildete - Schaum zerstört war und die Teller nicht mehr sauber wurden. Die Konzentration des Mittels betrug hierbei 2 ml pro 5 l Wasser bzw. im Falle der Mittel E25 bis E28 4 ml pro 5 l Wasser. Die Anzahl der gespülten Teller ist in Relation zum Laborstandard mit einer Spüleistung von 100 % gesetzt.

Tabelle 1

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
C <sub>12</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-	31,5	-	-	-	-
C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	20,0	20,0	-	-	-	-	-
C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	-	-	-	31,5	31,5	31,5	31,5
C <sub>12/14</sub> -Alkoholsulfat-Na-Salz	11,5	11,5	-	-	-	-	-
C <sub>12</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,2	-	-	5,0	-	-	-	-
C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	5,0	5,0	-	5,0	3,0	3,0	3,0
Cocoamidopropylbetain	3,0	3,0	3,0	3,0	5,0	5,0	5,0
Dicarbonsäuregemisch ( <i>Sokalan® DCS Na</i> )	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Na-Formiat	-	-	-	-	-	-	-
Na-Chlorid	-	-	-	-	-	-	-
Ethanol	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

EP 1 036 157 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
5	Parfüm	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Polymer (Carbopol® EX 473)	0,2	-	0,3	0,2	0,4	0,6	-
	Polymer (Polygel® W 30)	-	-	-	-	-	-	-
	Polymer (Rohagit® SD 15)	-	0,2	-	-	-	-	0,05
	Wasser <i>ad</i>	100	100	100	100	100	100	100
10	pH-Wert	6,7	6,8	6,9	6,8	7,0	6,7	6,7
	Viskosität bei 20 °C	[mPa·s] 2650	3100	3050	2300	2200	3750	2350
	Kälte-trübungs-/Klarpunkt	[°C] +4/+8	+4/+6	+3/+5	+3/+5	+3/+4	+4/+6	+4/+6
	Auflösezeit	[sec] 40	46	43	38	44	75	37
	Spülleistung an Fettschmutz	[%] 100	100	-	100	107	107	107
15	Spülleistung an Mischschmutz	[%] 102	102	-	102	110	110	110

Tabelle 2

		E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14
20	C <sub>12</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-	-	-	-	-	-
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	20,0	-	20,0	-	-	-	-
25	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	-	31,5	-	31,5	31,5	31,5	31,5
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholsulfat-Na-Salz	11,5	-	11,5	-	-	-	-
	C <sub>12</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,2	-	-	-	-	-	-	-
	C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,5
30	Cocoamidopropylbetain	5,0	5,0	5,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	Dicarbonsäuregemisch (Sokalan® DCS Na)	2,5	2,5	2,5	1,0	2,5	3,0	2,0
	Na-Formiat	-	-	-	-	-	-	-
	Na-Chlorid	-	-	-	-	-	-	-
35	Ethanol	5,0	5,0	5,0	6,0	7,0	7,0	5,5
	Parfüm	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Polymer (Carbopol® EX 473)	-	-	-	0,4	1,5	1,5	0,4
	Polymer (Polygel® W 30)	-	0,3	0,7	-	-	-	-
40	Polymer (Rohagit® SD 15)	0,35	-	-	-	-	-	-
	Wasser <i>ad</i>	100	100	100	100	100	100	100
	PH-Wert	6,5	6,7	7,1	6,9	6,7	6,6	6,7
	Viskosität bei 20 °C	[mPa·s] 3350	2500	3800	1950	2150	2950	2000
45	Kälte-trübungs-/Klarpunkt	[°C] +4/+6	+3/+4	+3/+4	+4/+5	+1/+3	-2/+1	+4/+6
	Auflösezeit	[sec] 54	44	58	48	33	33	46
	Spülleistung an Fettschmutz	[%] 107	107	107	-	-	-	113
	Spülleistung an Mischschmutz	[%] 110	110	110	-	-	-	118

Tabelle 3

		E15	E16	E17	E18	E19	E20	E21
55	C <sub>12</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-	-	-	-	-	-
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-	-	18,0	-	-	18,0

EP 1 036 157 B1

Tabelle 3 (fortgesetzt)

		E15	E16	E17	E18	E19	E20	E21	
5	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	31,5	30,0	33,0	-	27,0	27,0	-	
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholsulfat-Na-Salz	-	-	-	9,0	-	-	9,0	
	C <sub>12</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,2	-	-	-	-	-	-	-	
	C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	1,5	3,0	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
10	Cocoamidopropylbetain	7,0	7,0	7,0	2,5	2,5	2,5	2,5	
	Dicarbonsäuregemisch (Sokalan® DCS Na)	2,0	1,5	2,0	2,5	2,5	2,5	-	
	Na-Formiat	-	-	-	-	-	-	3,0	
	Na-Chlorid	-	-	-	-	-	-	-	
15	Ethanol	5,5	5,5	5,5	6,0	7,0	5,0	5,0	
	Parfüm	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,4	
	Polymer (Carbopol® EX 473)	-	0,5	0,45	0,2	1,2	0,2	0,4	
	Polymer (Polygel® W 30)	0,3	-	-	-	-	-	-	
	Polymer (Rohagit® SD 15)	-	-	-	-	-	-	-	
20	Wasser ad	100	100	100	100	100	100	100	
	pH-Wert	6,7	6,8	6,8	6,5	6,7	6,7	6,5	
	Viskosität bei 20 °C	[mPa·s]	2050	1950	2000	1950	2150	4000	3900
	Kältetrübungs-/Klarpunkt	[°C]	+3/+5	+4/+5	+4/+4	+2/+5	+2/+5	+4/+5	+3/+6
25	Auflösezeit	[sec]	44	43	51	28	32	35	35
	Spüleistung an Fettschmutz	[%]	113			95	95	95	95
	Spüleistung an Mischschmutz	[%]	118			83	83	83	83

30

Tabelle 4

		E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	
35	C <sub>12</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-	18,0	-	-	-	-	
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	18,0	18,0	-	-	-	9,0	9,0	
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	-	-	-	13,5	13,5	-	-	
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholsulfat-Na-Salz	9,0	9,0	9,0	-	-	4,5	4,5	
40	C <sub>12</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,2	-	-	2,5	-	-	-	2,0	
	C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	2,5	2,5	-	2,0	2,0	2,0	-	
	Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	2,5	1,3	1,3	1,3	1,3	
	Dicarbonsäuregemisch (Sokalan® DCS Na)	-	-	2,5	-	-	-	-	
45	Na-Formiat	3,0	3,0	-	-	-	-	-	
	Na-Chlorid	-	-	-	1,0	1,2	0,75	0,8	
	Ethanol	5,0	5,0	5,0	-	-	-	-	
	Parfüm	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	
50	Polymer (Carbopol® EX 473)	-	-	0,15	-	-	-	1,0	
	Polymer (Polygel® W 30)	0,25	-	-	0,4	0,4	0,5	-	
	Polymer (Rohagit® SD 15)	-	0,2	-	-	-	-	-	
	Wasser ad	100	100	100	100	100	100	100	
55	pH-Wert		7,0	7,1	6,9	6,8	6,8	6,9	6,5
	Viskosität bei 20 °C	[mPa·s]	3690	3800	2700	5950	6700	4450	2550
	Kältetrübungs-/Klarpunkt	[°C]	+3/+6	+3/+6	+3/+5	+1/+5	+2/+5	+1/+4	+1/+3
	Auflösezeit	[sec]	35	31	32	25	27	22	23

EP 1 036 157 B1

Tabelle 4 (fortgesetzt)

		E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28
5	Spülleistung an Fettschmutz	[%]	95	95	-	92	92	92
	Spülleistung an Mischschmutz	[%]	83	83	-	89	89	89

Tabelle 5

		E29	E30
10	C <sub>12</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(2EO)-Na-Salz	-	-
	C <sub>12/14</sub> -Alkoholethersulfat(1,3EO)-Na-Salz	31,5	33
15	C <sub>12/14</sub> -Alkoholsulfat-Na-Salz	-	-
	C <sub>12</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,2	-	-
	C <sub>12/16</sub> -Alkylpolyglucosid, DP = 1,4	5	6
	Cocoamidopropylbetain	3	3
20	Dicarbonsäuregemisch (Sokalan® DCS Na)	-	-
	Na-Citrat	4	-
	Na-Acetat	-	4
	Ethanol	5	5
25	Parfüm	0,7	0,7
	Polymer (Carbopol® EX 473)	0,1	0,1
	Polymer (Polygel® W 30)	-	-
	Polymer (Rohagit® SD 15)	-	-
	Wasser ad	100	100
30	pH-Wert	6,8	7,0
	Viskosität bei 20 °C	[mPa·s] 2800	2500
	Kälte-trübungs-/Klarpunkt	[°C] +4/+6	+4/+6
	Auflösezeit	[sec] 41	83
35	Spülleistung an Fettschmutz	[%]	-
	Spülleistung an Mischschmutz	[%]	-

Beispiel 2

40 **[0055]** Die verdickende Wirkung der Polymere und der weitere positive Einfluß der Verdicker auf die übrigen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmittel sei beispielhaft außerdem an folgenden Rezepturen verdeutlicht (Herstellung und Methoden, soweit nicht anders angegeben, wie Beispiel 1).

**[0056]** Rezeptur:

- 45 31,5 Gew.-% C<sub>12</sub>Alkoholethersulfat(2EO)Na-Salz
- 5 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkylpolyglucosid d<sub>p</sub>1,2
- 3 Gew.-% Cocoamidobetain
- 2,5 Gew.-% Dicarbonsäuregemisch (Sokalan®-DSC-Na)
- 5 Gew.-% Ethanol
- 50 0,7 Gew.-% Parfum
- 1,0 Gew.-% Polymer
- Spuren von Farbstoff
- Wasser ad 100

55 **[0057]** Als Polymere wurden Acrylsäure-Polymer, Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymer und Carboxyvinylpolymer verwendet.

## EP 1 036 157 B1

Im Falle des Acrylsäure-Polymers waren folgende Parameter zu beobachten:

[0058] Viskosität (20 °C) 5700 m·Pas; Kälteerübungspunkt +2 °C/+6 °C; Auflösezeit 81 Sekunden

[0059] Eine Veränderung des *Sokalan DSC®*-Gehaltes bewirkte in Mengen oberhalb 2 Gew.-% eine klare Lösung der Inhaltsstoffe. Ebenfalls kann innerhalb gewisser Grenzen die Viskosität der Mischung durch dieses Mittel beeinflusst werden. Ein weiterer Einfluß des *Sokalan DSC®* wurde auf die Löslichkeit der Mischung festgestellt.

[0060] Auch die Ethanolmenge hat einen Einfluß auf die Homogenität und die Viskosität. Bei Variation der Menge des Lösungsmittels in obiger Rezeptur zeigt sich eine Inhomogenität unterhalb 4 Gew.-%. Die kann aber von Rezeptur zu Rezeptur verschieden sein. Die Viskosität kann beeinflusst (gesenkt) werden, indem man die Lösungsmittelmenge erhöht.

[0061] Im einem üblichen Geruchstest durch Experten schnitten die verschiedenen Rezepturen differenzierbar, aber insgesamt gut ab.

[0062] In einem Test auf Lichtbeständigkeit (Xenotest 150), in dem die Stabilität einer UV-sensiblen Komponente (Farbstoff) getestet wurde, schnitten die unterschiedlichen Rezepturen differenzierbar gut ab.

[0063] In einem Test einer erfindungsgemäßen Mischung auf Spüleigenschaften wurde eine Zusammensetzung analog Rezeptur aber mit 0.7 Gew.-% *Carbopol® EX 473* (Acrylsäure-Polymer) durchgeführt.

[0064] Die Viskosität betrug 3500 bis 4000 m·Pas, die Auflösezeit zwischen 45 bis 70 Sekunden.

[0065] Die Reinigungsleistung an Schmutz war sehr gut, die Reinigungsleistung an Fett war überdurchschnittlich gut, das Schaumvermögen mit und ohne Ölzusatz war gut, ebenso das Emulgiervermögen.

[0066] Das verdickte Produkt wirkt also stärker als vergleichbare Handgeschirrspülmittel.

### Patentansprüche

1. Gießfähiges lagerstabiles Handgeschirrspülmittel, enthaltend eine Tensidmischung aus anionischen Tensiden und/oder nichtionischen Tensiden und/oder Betaintensiden, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zwischen 0,01 und 5 Gew.-% Polymere enthält und bei 20 °C und einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup> eine Viskosität zwischen 1.000 und 10.000 mPa·s bzw. bei 20 °C und einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> eine Viskosität zwischen 500 und 8.000 mPa·s aufweist.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bei 20 °C und einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup> eine Viskosität zwischen 1.300 und 9.000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 1.500 und 7.000 mPa·s bzw. bei 20 °C und einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> eine Viskosität zwischen 900 und 7.000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 1.100 und 6.000 mPa·s aufweist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tensidmischung anionische und nichtionische Tenside enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tensidmischung Betaintenside enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als ein nichtionisches Tensid Alkylpolyglykoside, bevorzugt Alkylpolyglucoside, enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zwischen 0,05 und 3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,9 Gew.-%, Polymere enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Acrylsäure-Palymere, der Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere und der Carboxyvinylpolymere.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, Tensidmischung enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es

(a) 0,2 bis 49,8 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, anionische Tenside, insbesondere Fettalkoholethersulfate,

(b) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglucoside,

und

(c) 0,1 bis 14,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, Betaintenside, insbesondere Alkylamidobetaine,

enthält.

- 5
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zwischen 0,5 und 15 Gew.-% Fettalkoholsulfate enthalten sind.
- 10
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** als weiterer Inhaltsstoff eine oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze oder NatriumFormiat, Natrium-Acetat, Natrium-Tartrat, Natrium-Chlorid oder Magnesium-Chlorid oder Salze der vorgenannten Anionen mit anderen Alkali- bzw. Erdalkalimetallen, allein oder in Mischung, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 7 Gew.-%, enthalten sind.
- 15
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Lösungsmittel, beispielsweise ein oder mehrere niedermolekulare Alkohole, z.B. Ethanol, in Mengen bevorzugt zwischen 3 und 12 Gew.-%, insbesondere zwischen 4 und 10 Gew.-%, enthalten ist.
- 20
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** es weitere in Handgeschirrspülmitteln übliche Inhaltsstoffe, wie UV-Stabilisatoren, Entschäumer, Lösungsmittel, Strukturierungsmittel, Parfumstoffe, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln o.ä., enthält.

### Claims

- 25
1. Pourable storage-stable hand dishwashing composition comprising a surfactant mixture of anionic surfactants and/or nonionic surfactants and/or betaine surfactants, **characterized in that** it comprises between 0.01 and 5% by weight of polymers and, at 20°C and a shear rate of 10 s<sup>-1</sup>, has a viscosity between 1000 and 10 000 mPa·s and, at 20°C and a shear rate of 30 s<sup>-1</sup>, has a viscosity between 500 and 8000 mPa·s.
- 30
2. Composition according to Claim 1, **characterized in that**, at 20°C and a shear rate of 10 s<sup>-1</sup>, it has a viscosity between 1300 and 9000 mPa·s, particularly preferably between 1500 and 7000 mPa·s and, at 20°C and a shear rate of 30 s<sup>-1</sup>, has a viscosity between 900 and 7000 mPa·s, particularly preferably between 1100 and 6000 mPa·s.
- 35
3. Composition according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the surfactant mixture comprises anionic and nonionic surfactants.
- 40
4. Composition according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the surfactant mixture comprises betaine surfactants.
- 45
5. Composition according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** it comprises alkyl polyglycosides, preferably alkylpolyglucosides, as a nonionic surfactant.
- 50
6. Composition according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** it comprises between 0.05 and 3% by weight, preferably 0.1 to 1.5% by weight and particularly preferably between 0.2 and 0.9% by weight, of polymers.
- 55
7. Composition according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the polymers are chosen from the group of acrylic acid polymers, of acrylic acid-methacrylic acid copolymers and of carboxyvinyl polymers.
8. Composition according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** it comprises 0.2 to 60% by weight, preferably 1 to 55% by weight, particularly preferably 3 to 50% by weight, most preferably 5 to 45% by weight, of surfactant mixture.
9. Composition according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** it comprises
- (a) 0.2 to 49.8% by weight, preferably 5 to 45% by weight, particularly preferably 10 to 40% by weight, of anionic surfactants, in particular fatty alcohol ether sulphates,
- (b) 0.1 to 14.9% by weight, preferably 1 to 8% by weight, of nonionic surfactants, in particular alkyl polyglu-

cosides, and

(c) 0.1 to 14.9% by weight, preferably 0.5 to 10% by weight, of betaine surfactants, in particular alkylamido-betaines.

- 5 10. Composition according to one of Claims 1 to 9, **characterized in that** between 0.5 and 15% by weight of fatty alcohol sulphates are additionally present.
- 10 11. Composition according to one of Claims 1 to 10, **characterized in that**, as a further ingredient, one or more dicarboxylic acids and/or salts thereof or sodium formate, sodium acetate, sodium tartrate, sodium chloride or magnesium chloride or salts of the abovementioned anions with other alkali metal or alkaline earth metals, on their own or in a mixture, preferably in amounts of from 0.1 to 8% by weight, particularly preferably between 0.5 and 7% by weight, are present.
- 15 12. Composition according to one of Claims 1 to 11, **characterized in that** a solvent, for example one or more lower molecular weight alcohols, e.g. ethanol, is present in amounts preferably between 3 and 12% by weight, in particular between 4 and 10% by weight.
- 20 13. Composition according to one of Claims 1 to 12, **characterized in that** it comprises further ingredients customary in hand dishwashing compositions, such as UV stabilizers, antifoams, solvents, structuring agents, perfume substances, dyes, corrosion inhibitors, preservatives and the like.

### Revendications

- 25 1. Produit pour la vaisselle à la main, stable à l'entreposage, versable, contenant un mélange de tensio-actifs comprenant des tensio-actifs anioniques et/ou tensio-actifs non ioniques et/ou tensio-actifs à base de bétaines, **caractérisé en ce qu'il** contient entre 0,01 et 5% en poids de polymères et présente une viscosité entre 1 000 et 10 000 mPa.s à 20°C et à une vitesse de cisaillement de 10 s<sup>-1</sup> ou bien une viscosité comprise entre 500 et 8 000 mPa.s à 20°C et à une vitesse de cisaillement de 30 s<sup>-1</sup>.
- 30 2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une viscosité comprise entre 1 300 et 9 000 mPa.s, de manière particulièrement préférée comprise entre 1 500 et 7 000 mPa.s à 20°C et à une vitesse de cisaillement de 10 s<sup>-1</sup>, resp. une viscosité comprise entre 900 et 7 000 mPa.s, de manière particulièrement préférée comprise entre 1 100 et 6 000 mPa.s à 20°C et à une vitesse de cisaillement de 30 s<sup>-1</sup>.
- 35 3. Produit selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le mélange de tensio-actifs contient des tensio-actifs anioniques et non ioniques.
- 40 4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le mélange de tensio-actifs contient des tensio-actifs à base de bétaines.
5. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant que tensio-actif non ionique, des alkylpolyglycosides, de préférence des alkylpolyglucosides.
- 45 6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** contient des polymères en une quantité comprise entre 0,05 et 3% en poids, de préférence de 0,1 à 1,5% en poids, et de manière particulièrement préférée comprise entre 0,2 et 0,9% en poids.
- 50 7. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les polymères sont choisis dans le groupe des polymères de l'acide acrylique, des copolymères acide acrylique/acide méthacrylique, et des polymères carboxyvinyliques.
8. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient un mélange de tensio-actifs à raison de 0,2 à 60% en poids, de préférence 1 à 55% en poids, de manière particulièrement préférée de 3 à 50% en poids, de manière tout particulièrement préférée de 5 à 45% en poids.
- 55 9. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 **caractérisé en ce qu'il** contient

## EP 1 036 157 B1

(a) 0,2 à 49,8% en poids, de préférence 5 à 45% en poids, de manière particulièrement préférée de 10 à 40% en poids de tensio-actifs anioniques, en particulier des éthersulfates d'alcools gras,

(b) 0,1 à 14,9% en poids, de préférence 1 à 8% en poids, de tensioactifs non ioniques, en particulier des alkylpolyglucosides, et

(c) 0,1 à 14,9% en poids, de préférence 0,5 à 10% en poids, de tensio-actifs à base de bétaines, en particulier des alkylamidobétaines.

10. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** des sulfates d'alcools gras y sont contenus en plus en une quantité comprise entre 0,5 et 15% en poids.

11. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que**, en tant qu'ingrédient supplémentaire, un ou plusieurs acides dicarboxyliques et/ou leurs sels, ou le formiate de sodium, l'acétate de sodium, le tartrate de sodium, le chlorure de sodium ou le chlorure de magnésium, ou les sels des anions précités avec d'autres métaux alcalins ou alcalino-terreux, y sont contenus seuls ou en mélange, de préférence en des quantités de 0,1 à 8% en poids, de manière particulièrement préférée en des quantités comprises entre 0,5 et 7% en poids.

12. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'**un solvant, par exemple un ou plusieurs alcools de faible masse moléculaire, par exemple l'éthanol, y sont contenus en des quantités comprises de préférence entre 3 et 12% en poids, en particulier comprises entre 4 et 10% en poids.

13. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'**il contient d'autres ingrédients courants dans les produits pour la vaisselle à la main, tels que les stabilisants aux UV, les agents anti-mousse, les solvants, les agents de structuration, les substances de parfum, les colorants, les inhibiteurs de corrosion, les conservateurs, ou analogues.