



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 657 296 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**17.05.2006 Patentblatt 2006/20**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/22** (2006.01) **C11D 1/94** (2006.01)  
**C11D 1/66** (2006.01) **C11D 1/66** (2006.01)  
**C11D 1/90** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05023929.2**

(22) Anmeldetag: **03.11.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI  
SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA HR MK YU**

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Panzer, Claudia  
41515 Grevenbroich (DE)**  
• **Weuthen, Manfred  
40764 Langenfeld (DE)**  
• **Wachter, Rolf  
40595 Düsseldorf (DE)**

(30) Priorität: **12.11.2004 DE 102004054843  
22.03.2005 DE 102005013132**

(54) **Hautfreundliche Detergensgemische**

(57) Die vorliegende Anmeldung betrifft die Verwendung von filmbildenden kationischen Biopolymeren zur Verbesserung der Hautverträglichkeit von Geschirrspülmitteln für das manuelle Geschirrspülen. Bevorzugt wird

Chitosan bzw. dessen Derivate für diesen Zweck verwendet.

**EP 1 657 296 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft die Verwendung von kationischen Biopolymeren bzw. von deren Derivaten zur Verbesserung der Hautfreundlichkeit von Detergengemischen, insbesondere von Geschirrspülmitteln.

**[0002]** Zur manuellen Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr werden üblicherweise flüssige oder gelförmige Detergengemischungen verwendet. Die Mittel sind dabei möglichst hoch konzentriert, weisen einen möglichst niedrigen Kälteerübungspunkt auf, entwickeln auch bei hoher Fettbelastung der Waschflotte noch ausreichend viel Schaum, spülen möglichst effizient und sind nicht hautreizend.

Aus dem Stand der Technik sind bereits Lösungen für dieses Anforderungsprofil bekannt: Die US 6,013,616 offenbart hautfreundliche Tensidgemische, die Monoglycerinethersulfate neben einer ternären Mischung aus Kondensationsprodukten von Fettsäure-isethionaten, -tauride und -sarcosinaten enthalten und die sich zur Herstellung bzw. zur Verwendung als Geschirrspülmittel eignen. Die Mitverwendung von Chitosan wird als optional genannt, ohne dass konkret die Wirkung dieses Additivs offenbart würde.

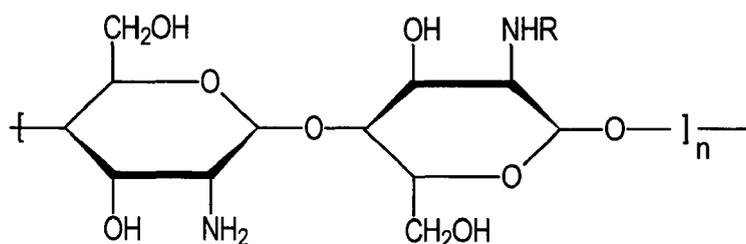
Aus der WO 99/03959 A1 sind Detergengemische bekannt, die sogenannte Esterquats, Chitosan bzw. dessen Derivate und Proteinhydrolyse nebeneinander enthalten. Die Wirkung des Chitosans in der ternären Mischung wird aber nicht konkret offenbart.

**[0003]** Es besteht aber ein konstanter Bedarf, Tensidmischungen, insbesondere solche zum manuellen Geschirrspülen, in ihrer Wirkung auf die menschliche Haut zu verbessern, insbesondere die Hautverträglichkeit. Dabei soll es insbesondere möglich sein, auch unabhängig von der Zusammensetzung des Geschirrspülmittels eine Verbesserung der dermatologischen Eigenschaften zu erzielen.

**[0004]** Es wurde gefunden, dass die Verwendung bestimmter kationischer Biopolymerer, die zur Filmbildung geeignet sind diese Aufgabe lösen kann.

**[0005]** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung in ihrer ersten Ausführungsform ist dabei die Verwendung von Chitosan und/oder Chitosanderivaten zur Verbesserung der Hautverträglichkeit von Detergengemischen. Die Hautverträglichkeit im Sinne der vorliegenden Lehre wird mittels eines Patch-Tests ermittelt. Dabei werden 20 Personen Pflaster mit den Testsubstanzen (FineChambers ®) auf den Rücken geklebt und 24 h dort belassen. Geprüft wird eine stark verdünnte wässrige Lösung der jeweiligen Testrezeptur (z.B. Konzentrationen zwischen 1 und 2 Gew.-% Aktivsubstanz). Nach dem Entfernen der Pflaster wird die Haut der Probanden jeweils visuell nach 6, 24, 48 und 78 h begutachtet. Dabei werden die Merkmale Hautrötung, Ödembildung, Exfoliation und Rissbildung beobachtet.

Chitosane stellen an sich bekannte Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden -idealisierten - Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Das durchschnittliche Molekulargewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5.000.000 g/mol und insbesondere im Bereich von 800.000 bis 1.200.000 g/mol. Vorzugsweise weisen die Chitosane bzw. deren Derivate Molekulargewichte im Bereich von 50.000 bis 1.200.000 g/mol auf. Solche Chitosane weisen vorzugsweise eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad bis 100 %, insbesondere bis zu 99 % und insbesondere im Bereich von 80 bis 88 % auf sowie vorzugsweise einen Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-%.

## EP 1 657 296 A1

Neben den Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch bzw. nichtionisch derivatisierte Chitosane, wie z.B. Carboxylierungs-, Succinylierungs- oder Alkoxylierungsprodukte in Frage, wobei Chitosan gegenüber seinen Derivaten bevorzugt Verwendung findet.

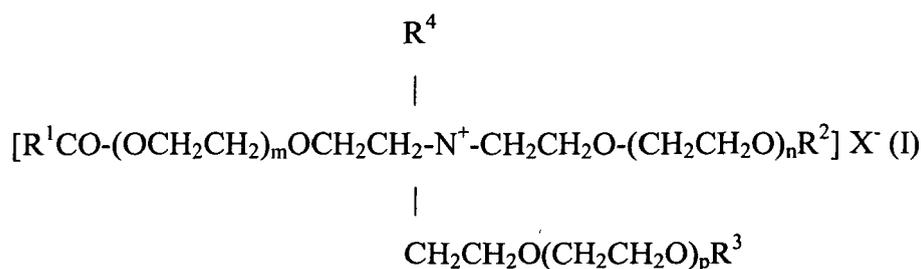
Im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sind insbesondere solche Chitosane bzw. Chitosanderivate bevorzugt, deren Molekulargewicht größer 50.000 g/mol und insbesondere größer 100.000 g/mol beträgt. Bevorzugt ist dabei auch der Bereich von 50.000 bis 1.000.000 g/mol und weiterhin der Bereiche von 50.000 bis 300.000. Besonders bevorzugt werden aber Chitosane mit Molgewichten von 500.000 bis 5.000.000 g/mol und von 300.000 bis 2.000.000 g/mol verwendet.

Neben den Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch bzw. nichtionisch derivatisierte Chitosane, wie z.B. Carboxylierungs-, Succinylierungs- oder Alkoxylierungsprodukte in Frage.

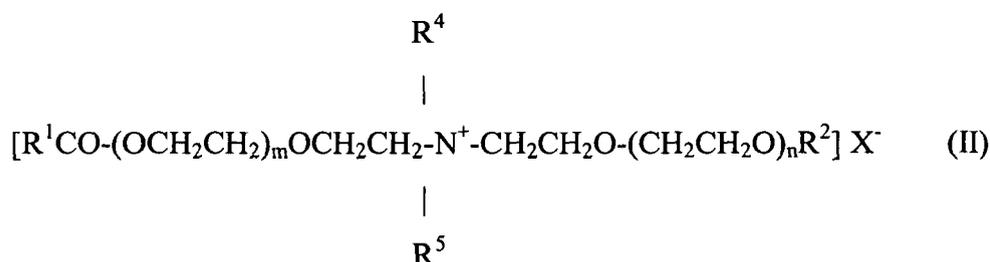
**[0006]** Chitosan selbst kann als festes Pulver vorliegen oder und im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt, als wässrige Lösung. Diese Lösungen enthalten vorteilhafterweise 0,01 bis 5 Gew.-% (Aktivsubstanz) an Chitosan bzw. dem Chitosanderivat. Bevorzugt sind wässrige Mittel, die 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% an Chitosan bzw. den Chitosanderivaten enthalten. Solche wässrigen Lösungen können noch organische und/oder anorganische Säuren enthalten, um einen sauren pH von vorteilhafterweise < 7, insbesondere von 6,5 bis 4 einzustellen.

**[0007]** Bei solchen wässrigen Zubereitungen ist die Mitverwendung von weiteren Inhaltsstoffen möglich und bevorzugt. Dabei kommt den Tensiden eine besondere Rolle zu, wobei sowohl nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside Mitverwendung finden können. Besonders bevorzugt sind anionentensid-freie Zubereitungen, da die Chitosane mit den anionischen Funktionalitäten reagieren können. Es sind aber von der vorliegenden technischen Lehre auch solche Zubereitungen umfasst, bei denen Chitosanderivate und anionische Tenside zusammen formuliert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mittel jedoch frei von sogenannten Esterquats: Unter der Bezeichnung "Esterquats" werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um Stoffe, die den Formeln (I), (II) oder (III) folgen,

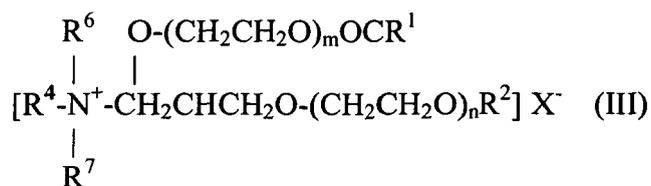


in der  $R^1$  CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $R^1CO$ ,  $R^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine  $(CH_2CH_2O)_q$ -Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.



in der  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff oder  $R^1CO$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

5



10 in der R<sup>1</sup>CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder R<sup>1</sup>CO, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Die Mitverwendung dieser Tenside der obigen Formeln (I), (II) und (III) zusammen mit Chitosanen bzw. deren Derivaten in einer Rezeptur, wie sie in der WO 99/03959 A1 offenbart werden ist nicht Gegenstand der vorliegenden technischen Lehre.

15 **[0008]** Dagegen ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen wässrigen Mittel nichtionische Tenside, vorzugsweise vom Typ der Alkyl(oligo)glycoside (APG) enthalten. Solche Verbindungen folgen der Formel (IV),



20 in der R<sup>8</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglycosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 25  
10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 30  
1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>8</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>8</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brasidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

35 **[0009]** Weitere bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkohole, Fettalkoholalkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, hydroxylierte Derivate der Fettalkohole, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte Carbonsäure und Polyethylenglykole und deren Derivate. Auch Mischungen dieser Tenside sind möglich.

40 **[0010]** Eine andere Gruppe geeigneter und bevorzugter Tenside stellen die Betaine dar. Betaine stellen bekannte Tenside dar, die überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung von aminischen Verbindungen hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren, wie beispielsweise Acrylsäure möglich. Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, C<sub>12/14</sub>-Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, C<sub>16/18</sub>-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische. Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachin-

55

säure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C8/18-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

**[0011]** Weiterhin kommen als geeignete Ausgangsstoffe für die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Betaine auch Imidazoline in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen, wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C12/14-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen wässrigen Mittel können auch vorzugsweise anionische Tenside enthalten. Geeignet sind z.B. Alkylbezolsulfonate, Alkylsulfonaten und Alkylethersulfate.

Alkylbezolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel  $R'-Ph-SO_3X$ , in der R' für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Dodecylbenzol-sulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze eingesetzt.

Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel  $R''O-SO_3X$  in der R für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkali-salze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C16/18-Talgfettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

**[0013]** Die Verwendung von Alkylethersulfaten in Kombination mit Chitosanen bzw. deren Derivaten ist ebenfalls möglich. Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch  $SO_3^-$ - oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel  $R'''O-(CH_2CH_2O)_n$  folgen, in der R''' für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C12/14- bzw. C12/18- Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Die Verwendung von Chitosanen mit Monoglycerinethersulfaten sowie Fettsäurekondensationsprodukten im Sinne der US 6,013,616 ist vom Schutz ausgenommen.

**[0014]** Die wässrigen Mittel weisen vorzugsweise einen neutralen, insbesondere aber einen sauren pH-Wert auf. Typisch sind dabei Werte zwischen 4,0 und 7,0. Bevorzugt wird der pH-Wert auf 5,0 bis 6,5 eingestellt.

**[0015]** Die erfindungsgemäßen wässrigen Mittel, die Chitosan und andere geeignete Inhaltsstoffe gemäß der obigen Beschreibung enthalten können vorteilhafterweise als sog. "Protective Fluid" eingesetzt werden. Dahinter steht der Gedanke, dass der Anwender seine Haut vor dem Geschirrspülen zunächst mit der "Protective Fluid" in Kontakt bringt, wobei das Chitosan bzw. dessen Derivate einen Schutzfilm auf der Haut erzeugt, und anschließend der Anwender die so geschützte Haut mit dem Geschirrspülmittel bzw. der wässrigen Geschirrspüllauge in Kontakt bringen kann. Solche "protective Fluids" enthalten das Chitosan bzw. dessen Derivate vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Mittel.

**[0016]** Weiterhin ist die Mitverwendung von Ethanol bevorzugt. Dabei wird das Ethanol beispielsweise in Mengen zwischen 1 und 45 Gew.-% eingesetzt, wobei typische Werte bei 5 bis 35 und vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-% liegen können.

**[0017]** Die wässrigen Mittel können auch noch weitere filmbildende Verbindungen enthalten, wie beispielsweise

Acrylsäure-Copolymere, Cellulose-Derivate, Vinylpyrrolidon-VinylacetatCopolymerisate in unterschiedlichem Mengenverhältnis, Polymerisate auf Basis von Vinylpyrrolidon-Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyethylenoxid-Harze, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Eiweiß-Hydrolysate. Filmbildner auf Basis natürlicher Harze sind entfärbter Schellack, Sandarak-Harz, Benzoeharze und Kolophonium. Auch Produkte auf semisynthetischer Basis (Kondensationsprodukte aus Kolophonium und Acrylsäure) sind geeignet. Unter Filmbildner werden dabei Stoffe unterschiedlicher Zusammensetzung verstanden, die jeweils, gelöst in einem Lösemittel (Wasser, Ethanol oder andere), auf Haut oder Haar aufgetragen oder aufgesprüht werden und nach dem Verdunsten des Lösemittels Filme bilden, die neben Schutz- oder Abdichtungsaufgaben auch Stützfunktionen übernehmen können. In den erfindungsgemäßen wässrigen Mitteln können solche zusätzlichen Filmbildner in Mengen von 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-% enthalten sein.

**[0018]** Ein weiterer bevorzugter aber optionaler Bestandteil in wässrigen Chitosan-haltigen Mitteln im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Proteine bzw. deren Derivate, insbesondere Proteinhydrolysate. Proteinhydrolysate stellen Abbauprodukte von tierischen oder pflanzlichen Proteinen, beispielsweise Collagen, Elastin oder Keratin und vorzugsweise Mandel- und Kartoffelprotein sowie insbesondere Seiden-, Weizen-, Reis- und Sojaprotein dar, die durch saure, alkalische und/oder enzymatische Hydrolyse gespalten werden und danach ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 500.000 und vorzugsweise 100 bis 50.000 aufweisen. Weitere bevorzugte Bereiche liegen bei Molgewichten von 500 bis 5000 und insbesondere im Bereich von 600 bis 4000. Obschon Proteinhydrolysate in Ermangelung eines hydrophoben Restes keine Tenside im klassischen Sinne darstellen, finden sie wegen ihrer dispergierenden Eigenschaften vielfach Verwendung zur Formulierung oberflächenaktiver Mittel.

**[0019]** Weiterhin können in den erfindungsgemäßen wässrigen Mitteln noch andere Inhaltsstoffe enthalten sein, insbesondere solche, welche die menschliche Haut schonen oder pflegen. Hier sei nur beispielhaft auf Pflanzenextrakte (wässrig, alkoholische und/oder etherische Extrakte) verwiesen. Die Mittel können aber auch andere, kosmetisch verträgliche Wachse und Polymere, Vitamine, pflanzliche Wirkstoffe, wie z.B. AloeVera, aber auch UV-Filter, Konservierungsstoffe, Parfümöle und Duftstoffe, Konsistenzgeber, Solubilisatoren, Verdickungsmittel, Hydrotope, Emulgatoren, Perlglanzmittel und Farbstoffe enthalten. Es können auch kosmetische oder pharmazeutische Wirkstoffe enthalten sein. Diese weiteren Inhaltsstoffe können in Form von Liposomen oder Schwämmchen, den sog. "sponges" in die Rezepturen eingebracht werden.

**[0020]** Eine typische Rezeptur für derartige Mittel enthält 0,01 bis max. 5 Gew.-% Chitosan bzw. dessen Derivate, 1 bis 5 Gew.-% amphoterische Tenside und 1 bis 5 Gew.-% nichtionische und/oder kationische Tenside sowie 0,01 bis 2 Gew.-% an Konservierungsmitteln. Der pH-Wert ist vorzugsweise im Bereich von 4 bis 8 eingestellt. Der Rest auf 100 Gew.-% ist Wasser, wobei in allen Fällen demineralisiertes Wasser besonders bevorzugt ist. Sofern ein schäumendes nichtionisches Tensid zum Einsatz kommt, eignen sich diese Rahmenrezepturen zur Herstellung von Schutzschäumen für die Haut im Sinne der vorliegenden technischen Lehre. Dabei weisen diese Mittel eine Zusammensetzung analog zu den oben beschriebenen "protective fluids" auf, allerdings enthalten sie noch ein schäumendes Tensid, wobei die bereits oben genannten Alkyloligoglykosid-Verbindungen und/oder kationische Tenside bevorzugt sind.

**[0021]** Als Schutzflüssigkeit oder "protective fluid" ist die folgende Rahmenrezeptur geeignet: 0,1 bis 5 Gew.-% Chitosan bzw. Chitosanderivate, 0,1 bis 5 Gew.-% eine hautpflegenden Wirkstoffs bzw. Wirkstoffgemisches (z.B. Proteinhydrolysate) und 7 bis 30 Gew.-% Ethanol. Der Rest auf 100 Gew.-% ist wiederum (vorzugsweise demineralisiertes) Wasser. Die Mengenangaben beziehen sich auf die Aktivsubstanz.

**[0022]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum hautschonenden manuellen Geschirrspülen, wobei zunächst die Haut der Hände mit einer Chitosan-haltige Zubereitung in Kontakt gebracht wird und anschließend das Geschirr manuell in an sich bekannter Weise mit einem Geschirrspülmittel gereinigt wird.

**[0023]** Die vorliegende Lehre schließt auch den Gedanken ein, Chitosan bzw. dessen Derivate in bekannte und übliche Rezepturen von Geschirrspülmitteln einzuarbeiten. Typischerweise enthalten diese 10 bis 30 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 10 Gew.-% amphotere Tenside und 0 bis 10 Gew.-% nichtionische und/oder kationische Tenside. Dabei können die Chitosanderivate vorzugsweise auch in solchen Geschirrspülmitteln Verwendung finden, die anionische Tenside enthalten.

### Beispiele

**[0024]** Es wurden die folgenden wässrigen Mittel hergestellt (Tabelle 1) - alle Angaben in Gew.-% Aktivsubstanz:

	1	2	3	4	5	6
Chitosan <sup>1)</sup>	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,5
Weizenprotein-Hydrolysat <sup>2)</sup>		1				1
N,N-Dimethyl-N-(kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain	1,5	1,5		1,2		

# EP 1 657 296 A1

Tabelle fortgesetzt

	1	2	3	4	5	6
5 C <sub>8-10</sub> Alkylpolyglucosid			1,2	0,6		
C8-16-Alkyl-1.4-glucosid					2,5	
Konservierungsmittel	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Ethanol						20
10 Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
1) Hydagen® HCMS-LA (Fa. Cognis, 50.000 bis 1.000.0000 g/mol, Deacetylierungsgrad min. 80 %). 2) Gluadin® W 40 (Fa. Cognis)						

15 **[0025]** Die Mittel 1 bis 5 können in Schaumform, als sog. "Protection Mousse" verwendet werden. Rezeptur 6 stellt ein flüssiges Mittel dar, welches z.B. vor dem manuellen Geschirrspülen auf die Haut aufgetragen wird.

## Patentansprüche

- 20
1. Verwendung von Chitosan und/oder Chitosanderivaten zur Verbesserung der Hautverträglichkeit von Detergensgemischen.
  - 25 2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Chitosan und/oder Chitosanderivat mit einem Molekulargewicht von 100 bis 5.000.000 g/mol verwendet wird.
  - 30 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Chitosan und/oder Chitosanderivat mit einem Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 g/mol vorzugsweise von 50.000 bis 1.200.000 g/mol verwendet wird.
  - 35 4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine wässrige Zubereitung, enthaltend das Chitosan und/oder das Chitosanderivat verwendet wird.
  - 40 5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine wässrige Zubereitung, die 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Chitosan und/oder Chitosanderivate enthält.
  - 45 6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Chitosan in Kombination mit kationischen und/oder amphoteren Tensiden verwendet wird.
  - 50 7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Chitosanderivate in Kombination mit anionischen, kationischen und/oder amphoteren Tensiden verwendet wird
  - 55 8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Detergensgemische keine anionische Tenside enthalten.
  9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Chitosan und/oder die Chitosanderivate in Form eines Schaums verwendet werden.
  10. Wässrige Zubereitung, enthaltend Chitosan und/oder Chitosanderivate, sowie Tenside, mit der Maßgabe, dass die Zubereitungen frei von estergruppenhaltigen kationischen quartären Ammoniumverbindungen sind.
  11. Wässrige Zubereitung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein nichtwässriges Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol enthält.
  12. Wässrige Zubereitung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein schäumendes Tensid, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkyl(oligo) glycoside enthält.

## EP 1 657 296 A1

13. Verfahren zum hautschonenden manuellen Geschirrspülen, **dadurch gekennzeichnet, dass** zunächst die Haut der Hände mit einer Chitosan-haltige Zubereitung in Kontakt gebracht wird und anschließend das Geschirr manuelle in an sich bekannter Weise mit einem Geschirrspülmittel gereinigt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,X	WO 99/03959 A (HENKEL KGAA) 28. Januar 1999 (1999-01-28) * Seite 2, Absatz 1-3 * * Seite 9, Absatz 1 * * Seiten 16,17; Beispiele 1-8,V1,V2; Tabelle 1 *	1-13	C11D3/22 C11D1/94 C11D1/66
X	DE 100 19 140 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 1. März 2001 (2001-03-01) * Seite 2, Zeilen 50-57 * * Ansprüche 1,10; Beispiele 51-55 *	1-13	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200305 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2003-054480 XP002364928 & KR 2002 041 802 A (WINNERS LIVING CO LTD) 3. Juni 2002 (2002-06-03) * Zusammenfassung *	1-13	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198944 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1989-321431 XP002083965 & JP 01 240599 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG) 26. September 1989 (1989-09-26) * Zusammenfassung *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
X	EP 0 392 665 A (KAO CORPORATION) 17. Oktober 1990 (1990-10-17) * Seite 2, Zeilen 1,2 * * Seite 3, Zeilen 5-25 * * Beispiele 1,3 *	1-12	
----- -/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. Januar 2006	Prüfer Bertran Nadal, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 197 03 362 C1 (HENKEL KGAA) 20. November 1997 (1997-11-20) * Seite 2, Zeilen 39-46 * * Seite 6; Beispiele 5,7,8; Tabelle 1 * -----	1-12	
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>30. Januar 2006</b>	Prüfer <b>Bertran Nadal, J</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1  
EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 02 3929

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 Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-01-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9903959	A	28-01-1999	DE 19730649 C1	24-09-1998
			EP 1002032 A1	24-05-2000
			ES 2206980 T3	16-05-2004
			US 6362142 B1	26-03-2002
-----				
DE 10019140	A1	01-03-2001	KEINE	
-----				
KR 2002041802	A	03-06-2002	KEINE	
-----				
JP 1240599	A	26-09-1989	KEINE	
-----				
EP 0392665	A	17-10-1990	DE 69000719 D1	18-02-1993
			DE 69000719 T2	19-05-1993
			ES 2053101 T3	16-07-1994
			HK 50094 A	27-05-1994
			JP 2273617 A	08-11-1990
			US 5124077 A	23-06-1992
-----				
DE 19703362	C1	20-11-1997	KEINE	
-----				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82