



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 0058749 00000000 Folios: 114
Fecha (RXD): 2000-08-04 15:37:33
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

ALEMANIA

Departamento o Estado

Dirección

Ciudad

DUSSELDORF

Teléfono

(74) DATOS DEL APODERADO

GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

Nombre

Dirección y Domicilio

Carrera 11A No. 94-76 - Of. 308

Ciudad

Santafé de Bogotá, D.C.

Teléfono

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

**1. Georg Meine, 2. Ryzard Katowicz, 3. Ulf-Armin Schaper
y 4. Alexander Ditze.**

Identificación

Dirección

**1. Mettmann, Alemania, 2. Düsseldorf, Alemania, 3. Krefeld,
Alemania y 4. Düsseldorf, Alemania.**

Ciudad

Teléfono

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención **"AUXILIAR DETERGENTE ACUOSO MULTIFASE QUE CONTIENE TENSOACTIVOS, PROCEDI-
MIENTO PARA SU ELABORACION Y EMPLEO DEL MISMO Y DE ACEITES PERFUMADOS".**

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País **Alemania**

(32) Fecha **Agosto 6, 1999**

(31) No. Solicitud **199 36 727.2**

Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL **C 11.**

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Se puede emplear un auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación y que contiene, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50% en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3% en peso de ácido dodecilbencensulfónico, 2% en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, 2% en peso de butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4% en peso de alquil(C_{8-10}) glucósido, 8% en peso de ácido cítrico $1H_2O$, 4,7% en peso de hidróxido de sodio, 5% en peso de diestiléter, 0,9% en peso de perfume, siendo el resto de agua, en la limpieza de superficies duras, pudiendo elaborarlo mediante el mezclado directo de sus insumos, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica ☒

Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC 10907 ☒

Recibo de la tasa respectiva ☒

Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación ☐

Si se reivindica prioridad Andina: ☐

Copia de la primera solicitud ☐

Traducción oficial ☐

Si se reivindica prioridad Unionista: Convenio de París ☐

Copia certificada de la primera solicitud: ☒

Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior

Traducción simple ☒

Capítulo descriptivo ☒

Dibujos, planos necesarios ☐

Capítulo reivindicatorio ☒

Tarjeta archivo propietarios según formato ☒

Tarjeta archivo temático según formato ☒

Extracto para publicación según formato ☒

Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms ☐

Otros Documentos ☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

CC. 2.878.023 de Bogotá

T.P.No. 5903



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 48,781
FECHA : AGOSTO 4 DE 2000

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicacion : 03058749 02020228 Folios: 114
Fecha (AMD): 2003-08-04 15:37:33
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRADO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2932208	1,746,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1
		TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
		TOTAL :	\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 36 727.2

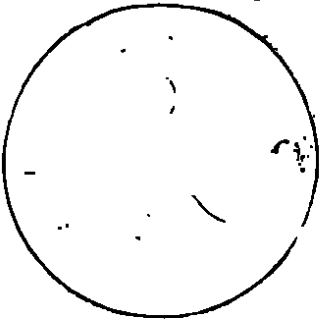
Anmeldetag: 6. August 1999

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Niotensidbasiertes wäßriges mehrphasiges
Reinigungsmittel

IPC: C 11 D 1/83

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**



München, den 8. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

W. Heine

W. Heine

Patentanmeldung

H 4220

"Niotensidbasiertes wäßriges mehrphasiges Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft notensidbasierte wäßrige mehrphasige flüssige Reinigungsmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen und zur Reinigung harter Oberflächen einsetzbar sind, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Reinigung harter Oberflächen.

Universell verwendbare Reinigungsmittel für alle harten, naß oder feucht abwischbaren Oberflächen im Haushalt und Gewerbe sind als sogenannte Allzweckreiniger bekannt und stellen überwiegend neutral bis schwach alkalische wäßrige Flüssigprodukte dar, die 1 bis 30 Gew.-% Tenside, 0 bis 5 Gew.-% Builder (z.B. Citrate, Gluconate, Soda, Polycarboxylate) 0 bis 10 Gew.-% Hydrotrope (z.B. Alkohole, Harnstoff), 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Lösungsmittel (z.B. Alkohole, Glykolether) sowie wahlweise u.a. Hautschutzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten. Zur Anwendung im sanitären Bereich als sogenannte Badreiniger sind solche Reinigungsmittel dagegen durch Zusatz von Säuren oft sauer eingestellt, um Kalk und Wasserflecken besser entfernen zu können. Die Verwendung erfolgt meist als ca. 1 %ige Lösung in Wasser, zur lokalen Fleckentfernung auch unverdünnt. Daneben sind gebrauchsfertige Allzweckreiniger als sogenannte Sprühreiniger im Handel.

Derartige wäßrige Flüssigreiniger liegen üblicherweise als homogene stabile Lösungen oder Dispersionen vor. Der Einsatz bestimmter, insbesondere hydrophober, Komponenten in solchen Reinigungsmitteln kann jedoch dazu führen, daß diese Homogenität verloren geht und inhomogene Mittel erhalten werden, deren Akzeptanz beim Verbraucher als gering einzuschätzen ist. In solchen Fällen bedarf es der alternativen Formulierung von Mit-

teln, die trotz ihrer Inhomogenität eine definierte und für den Verbraucher akzeptable äußere Erscheinungs- und Anwendungsform aufweisen.

Die europäische Patentanmeldung 116 422 beschreibt ein flüssiges Haar- oder Körper-shampoo mit zwei wäßrigen Phasen, die durch Schütteln temporär ineinander dispergierbar sind und wobei beide Phasen mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Die obere Phase enthält hierbei 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, von mindestens einem Tensid und die untere Phase mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an gelöstem Natriumhexametaphosphat der Formel I,



in der n für einen Mittelwert von etwa 12 steht. Optional können in der unteren Phase weitere Builder-Salze enthalten sein. Als Tenside können anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside enthalten sein, wobei bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid enthalten ist.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 195 01 184, '187 und '188 (*Henkel KGaA*) sind Haarbehandlungsmittel in Form eines 2-Phasen-Systems bekannt, die eine Ölphase und eine Wasserphase aufweisen, wobei die Ölphase auf Silikonöl oder Paraffinöl basiert, und durch mechanische Einwirkung kurzzeitig mischbar sind.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 19859774.6 offenbart ein zweiphasiges Mittel mit einem pH-Wert von 9, bestehend aus 3 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonsäure, 2 Gew.-% $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ -Fettalkohol+1PO+1EO-ether, 2 Gew.-% C_{12-14} -Fettalkohol+9EO-butylether, 4 Gew.-% C_{8-10} -Alkyl-1,5-glucosid, 8 Gew.-% Citronensäure $\cdot$ 1H₂O, 4,7 Gew.-% Natriumhydroxid, 5 Gew.-% Dioctylether, 0,9 Gew.-% Parfüm und dem Rest Wasser.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, leistungsstarke und lagerstabile Mittel zur Reinigung harter Oberflächen in definierter inhomogener, leicht handhabbarer und für den Verbraucher akzeptabler Form bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II

aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das, bezogen auf die Gesamtmenge enthaltener Tenside, mehr als 50 Gew.-% nichtionische Tenside enthält, ausgenommen ein Mittel mit einem pH-Wert von 9, bestehend aus 3 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonsäure, 2 Gew.-% C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+1EO-ether, 2 Gew.-% C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+9EO-butylether, 4 Gew.-% C₈₋₁₀-Alkyl-1,5-glucosid, 8 Gew.-% Citronensäure·1H₂O, 4,7 Gew.-% Natriumhydroxid, 5 Gew.-% Dioctylether, 0,9 Gew.-% Parfüm und dem Rest Wasser.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung harter Oberflächen.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter *temporär* zu verstehen, daß 90 % der Entmischung der durch Schütteln gebildeten Emulsion in die getrennten Phasen bei Temperaturen von etwa 20 °C bis ca. 40 °C innerhalb von 2 Minuten bis 10 Stunden erfolgt und die letzten 2 % der Entmischung in den Phasenzustand vor dem Schütteln innerhalb von weiteren 15 Minuten bis 50 Stunden erfolgen.

15 Weiterhin ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung – soweit nicht ausdrücklich anders ausgeführt – der Einsatz eines Salzes ebenso möglich wie der Einsatz des korrespondierenden Säure/Base-Paares des Salzes, der erst *in situ* unter Neutralisation das Salz bzw. dessen Lösung ergibt, auch wenn die jeweilige Alternative in der vorliegenden Lehre nicht immer explizit formuliert wird. In diesem Sinne stellen beispielsweise Kaliumcitrat und die 20 Kombination Citronensäure/Kaliumhydroxid oder Kaliumalkylbenzolsulfonat und die Kombination Alkylbenzolsulfonsäure/Kaliumhydroxid gleichwertige Alternativen dar.

Kann schließlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine bestimmte Komponente zu verschiedenen Zwecken eingesetzt werden, so wird ihr Einsatz nachfolgend gegebenenfalls bewußt wiederholt beschrieben. Dies gilt beispielsweise für Citronensäure, die sowohl 25 als Säure zur pH-Einstellung wie auch als Phasentrennhilfsmittel und Builder eingesetzt werden, sowie für die anionaktiven Sulfonsäuren, die ebenfalls als Säuren und zudem als anionische Tenside wirken.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Reinigungsleistung, insbesondere an fetthaltigen Anschmutzungen, bei verdünnter wie unverdünnter Anwendung 30 aus. Darüber hinaus zeigen die Mittel ein günstiges Rückstandsverhalten. Die einzelnen Phasen im Mittel sind über lange Zeit stabil, ohne daß sich z.B. Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln reversi-

bel. Hierzu trägt vermutlich der nichtionische Charakter der Niotenside bei. Weiterhin ermöglichen die Mittel die stabile Einarbeitung von Komponenten, die in einphasigen wäßrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikroemulsionen nur durch den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren stabil eingearbeitet werden können, insbesondere von den nachfolgend beschriebenen Hydrophobkomponenten und von Parfümölen. Zudem kann die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen die chemische Stabilität des Mittels fördern.

Phasen

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer unteren kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer oberen kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die untere kontinuierliche Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der oberen kontinuierlichen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispersens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65.

Tenside

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente neben nichtionischen auch anionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 6, 9, 9,1 oder 9,2 Gew.-%.

Nichtionische Tenside

Geeignete Nichtenside sind beispielsweise C_8 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside oder auch Sulfobornsteinsäuredi- C_1 - C_{12} -Alkylester bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 14 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 5, 7,9 oder 8 Gew.-%. Bezogen auf die Gesamtmenge enthaltener Tenside, enthält das Mittel nichtionische Tenside vorzugsweise in einer Menge von 60 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 80 bis 90 Gew.-%, beispielsweise 83, 87 oder 89 Gew.-%.

C_8 - C_{22} -Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel II, $R^1O-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, beschrieben werden, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C_8 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolether der Formel II kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Oxoalkohole, die verzweigt-kettigen durch die Oxosynthese erhältlichen primären Alkohole, oder an Fettalkohole, insbesondere an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel II, in der R^1 für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C_{10} - C_{14} -Fettalkohol+1PO+6EO-ether ($p = 1$, $e = 6$), C_{12} - C_{16} -Fettalkohol+5.5-EO ($p = 0$, $e = 5,5$),

C_{12} - C_{18} -Fettalkohol+7EO-ether ($p = 0$, $e = 7$) und Isodecanol+6-EO (R^1 = Isomerengemisch von C_{10} -Oxoalkoholresten, $p = 0$, $e = 6$) sowie deren Mischungen.

Es können auch endgruppenverschlossene C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel II verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel II, in der R^1 für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise $C_{12/14}$ -Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel III, $R^2O[G]_x$, in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. 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 wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 (Formel III) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 22, 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.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 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.

- 5 Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside enthalten sein, z.B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10.
- 10 Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Anionische Tenside

- Geeignete Aniontenside sind die bevorzugten C_8 - C_{22} -Alkylsulfate, C_8 - C_{22} -Alkylethersulfate, d.h. die Sulfatierungsprodukte der Alkoholether der Formel II und/oder anionaktive Sulfonsäuren bzw. ihre Salze, die Sulfonate, aber auch C_8 - C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate, Sulfobornsteinsäuremono- C_1 - C_{12} -Alkylester, C_8 - C_{22} -Alkylpolyglykoethercarboxylate, C_8 - C_{22} -N-Acyltauride, C_8 - C_{22} -N-Sarkosinate und C_8 - C_{22} -Alkylisethionate bzw. deren Mischungen.

- 20 *Anionaktive Sulfonsäuren* im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind Sulfonsäuren der Formel $R-SO_3H$, die einen teilweise bzw. vollständig geradkettigen und/oder verzweigten und/oder cyclischen sowie teilweise bzw. vollständig gesättigten und/oder ungesättigten und/oder aromatischen C_{8-32} -Kohlenwasserstoffrest R tragen, beispielsweise C_8 - C_{22} -Alkylsulfonsäuren, C_8 - C_{22} - α -Olefinsulfonsäuren, sulfonierte C_8 - C_{22} -Fettsäuren und C_{1-22} -Alkyl- C_{8-10} -arensulfonsäuren wie C_{1-22} -Alkylbenzolsulfonsäuren oder C_{1-22} -Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, vorzugsweise lineare C_{8-16} -Alkylbenzolsulfonsäuren, insbesondere lineare C_{10-14} -Alkyl-, C_{10-13} -Alkyl- und C_{12} -Alkylbenzolsulfonsäuren.

- Die Aniontenside werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der anionaktiven Sulfonsäuren auch in Form der Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, C_{10} - C_{13} -Alkylbenzolsulfonsäure und/oder C_{10} - C_{14} -Alkylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Beim Einsatz von Sulfonsäure wird diese übli-

cherweise *in situ* mit einer oder mehreren entsprechenden Basen, z.B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumhydroxid, sowie Ammoniak oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylamin, – je nach einzustellendem pH-Wert des Mittels teilweise oder vollständig – zu den vorgenannten Salzen neutralisiert. Die Mittel enthalten anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,7 bis 5 Gew.-%, beispielsweise 1 oder 1,2 Gew.-%.

Beim Einsatz der besonders bevorzugten Alkylbenzolsulfonsäuren kann es, insbesondere bei einem hohen Gehalt an Natriumchlorid und/oder bei der pH-Einstellung mit Natriumhydroxid, zu Trübungen im Bereich der Grenzschicht zwischen den Phasen I und II kommen. Diesem Problem wirkt der Einsatz von Citronensäure bzw. Citrat entgegen. Eine weitere Verbesserung tritt bei der Neutralisation der Alkylbenzolsulfonsäure mit Kaliumhydroxid ein, das sich diesbezüglich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit der Phasen und die Schärfe sowie Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Wegen ihrer schaumdämpfenden und verdickenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C₆-C₂₂-Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

Amphotere Tenside

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^3)(R^4)(R^5)N^+CH_2COO^-$ in der R³ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R⁴ sowie R⁵ gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₂₂-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

Kationische Tenside

Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^6)(R^7)(R^8)(R^9)N^+ X^-$ in der R⁶ bis R⁹ für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halo-

genidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel nichtionische und anionische Tenside, vorzugsweise C_8 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether und/oder Alkylpolyglykoside zusammen mit C_8 - C_{22} -Alkylbenzolsulfonaten, C_8 - C_{22} -Alkylsulfaten und/oder C_8 - C_{22} -Alkylethersulfaten, insbesondere C_8 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether und C_8 - C_{22} -Alkylbenzolsulfonate.

10 Hydrophobkomponenten

- In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere hydrophobe Komponenten. Die Hydrophobkomponenten verbessern nicht nur die Reinigungswirkung gegenüber hydrophoben Verunreinigungen wie Fettschmutz, sondern wirken sich zudem positiv auf die Phasentrennung und deren Reversibilität aus.
- 15 Hier ermöglicht die definiert inhomogene Form der erfindungsgemäß mehrphasigen Mittel eine stabile Einarbeitung – insbesondere auch in größeren Mengen – der Hydrophobkomponenten, die in einphasigen wäßrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikroemulsionen nur durch den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren in zumeist sehr begrenzten Mengen stabil eingearbeitet werden können.

- 20 Geeignete Hydrophobkomponenten sind beispielsweise Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C_4 - bis C_{14} -Alkylresten, insbesondere linearer Dioctylether, mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *tert*-Butanol oder Phenol, oder Carbonsäuren, z.B. Essig- oder Kohlensäure, verether- bzw. -esterte monomere oder homo- oder heteropolymere, insbesondere monomere sowie homodi- und trimere, C_2 - C_4 -Alkylenglykole, beispielsweise die unter dem Handelsnamen *Dowanol*[®] von der Fa. *Dow Chemical* sowie die unter den Handelsnamen *Arcosolv*[®] und *Arconate*[®] von der Fa. *Arco Chemical* vertriebenen und nachfolgend mit ihrem *INCI*-Namen gemäß dem *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* von *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA)* bezeichneten Produkte, z.B. Butoxydiglycol
- 25 (*Dowanol*[®] DB), Methoxydiglycol (*Dowanol*[®] DM), PPG-2 Methyl Ether (*Dowanol*[®] DPM), PPG-2 Methyl Ether Acetate (*Dowanol*[®] DPMA), PPG-2 Butyl Ether (*Dowanol*[®] DPnB), PPG-2 Propyl Ether (*Dowanol*[®] DPnP), Butoxyethanol (*Dowanol*[®] EB), Phenoxyethanol (*Dowanol*[®] EPh), Methoxyisopropanol (*Dowanol*[®] PM), PPG-1 Methyl Ether Acetate (*Do-*
- 30

...

wanol[®] PMA), Butoxyisopropanol (Dowanol[®] PnB), Propylene Glycol Propyl Ether (Dowanol[®] PnP), Phenoxyisopropanol (Dowanol[®] PPh), PPG-3 Methyl Ether (Dowanol[®] TPM) und PPG-3 Butyl Ether (Dowanol[®] TPnB) sowie Ethoxyisopropanol (Arcosolv[®] PE), tert-Butoxyisopropanol (Arcosolv[®] PTB), PPG-2 tert-Butyl Ether (Arcosolv[®] DPTB) und Propylencarbonat (Arconate[®] PC), insbesondere PPG-2 Propyl Ether (Dipropylenglykol-*n*-butylether, Dowanol[®] DPnP); Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200 °C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernwurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten.

Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und veretherten bzw. veresterten mono- oder polymeren C₂-C₄-Alkylenglykolen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen. Besonders bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von Dialkylethern und veretherten bzw. veresterten mono- oder polymeren C₂-C₄-Alkylenglykolen, beispielsweise von Di-*n*-octylether und Dipropylenglykol-*n*-butylether (PPG-2 Propyl Ether).

Die Mittel enthalten Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, z.B. 5 Gew.-%.

Phasentrennhilfsmittel

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, und -sulfate sowie -nitrate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen. Solche Salze unterstützen als – die Ionenstärke erhöhende – starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzeffekt. Hierbei hat sich Natriumchlorid als besonders wirksam erwiesen. Die Mittel enthalten Phasentrennhilfsmittel in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%.

Builder

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere Builder enthalten. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumcitrat, -gluconat, und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbon-säure sowie Phosphonate und Phosphate, beispielsweise Natriumhexametaphosphat wie etwa eine Mischung kondensierter Orthophosphate der Formel I, in der n für einen Mittelwert von etwa 12 steht. Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%. Die Buildersalze wirken hierbei zusätzlich als Phasentrennhilfsmittel.

Ein bevorzugte Builder ist Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumcitrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat, äußerst bevorzugt Kaliumcitrat, da Citrate in sich Builder- und Phasentrennhilfsmitelegeigenschaften in besonders vorteilhafter Weise vereinen.

Ein besonders bevorzugter alkalischer Bulder ist Kaliumhydroxid, da es sich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit und Farbbrillanz der Phasen sowie die Schärfe und Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Soll der Builder zudem als pH-stabilisierender Puffer wirken, so werden Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und -bicarbonate, z.B. Soda, bevorzugt, insbesondere zusammen mit Citronensäure bzw. – ggf. *in situ* aus Citronensäure und Hydroxid erzeugtem – Citrat, z.B. Natrium- oder Kaliumcitrat, wobei das Gewichtsverhältnis, bezogen auf Citronensäure, von Carbonat und/oder Bicarbonat zu Citronensäure bzw. Citrat vorzugsweise 10 zu 1 bis 1 zu 20, insbesondere 1 zu 1 bis 1 zu 10, besonders bevorzugt 1 zu 3 bis 1 zu 7, äußerst bevorzugt 1 zu 3,5 bis 1 zu 6, beispielsweise 1 zu 4 oder 1 zu 5,5, beträgt.

Parfümöle

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel weiterhin ein oder mehrere Parfümöle, da sie neben der Duftwirkung die Phasentrennung unterstützen und die Reinigungsleistung –

...

insbesondere in Mengen über 0,9 Gew.-% – deutlich verbessern. Gerade Parfümöle bereiten bei der Einarbeitung, insbesondere größerer Mengen, in einphasige wäßrige Lösungen oder stabile Emulsionen bzw. Mikroemulsionen regelmäßig Probleme und machen den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren erforderlich, ohne jedoch größere Parfümölgelalte stabilisieren zu können. Hier kommt der große Vorteil der definiert inhomogenen Form der erfindungsgemäß mehrphasigen Mittel zum Tragen, die eine stabile Einarbeitung der Parfümöle, insbesondere auch in größeren Mengen, ermöglicht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung von Parfümölen in einem flüssigen mehrphasigen Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige oder nichtwäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, zur Verbesserung der Reinigungsleistung. Bei dem verwendungsgemäßen Mittel handelt es sich vorzugsweise um ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist, insbesondere um ein erfindungsgemäßes Mittel.

Den Komponenten der im folgenden beschriebenen geeigneten Parfümöle sind in Klammern gesetzte Zahlen nachgeordnet, z.B. „(5,0)“, bei denen es sich um beispielhafte Angaben zur Zusammensetzung des jeweiligen Parfümöls in Gew.-%, bezogen auf das Parfümöl, handelt. So bedeutet „Geraniol (105,0)“, daß das Parfümöl Geraniol z.B. in einer Menge von 105,0 Gew.-% enthalten kann.

Ein geeignetes Parfümöl mit einer frisch fruchtigen Duftnote enthält beispielsweise Dynascone 10 (5,0), Cyclovertal (7,5), Hexylacetat (35,0), Allylheptanoat (200,0), Amylbutyrat (5,0), Prenylacetate (10,0), Aldehyd C 14 SOG (70,0), Manzanate (15,0), Melusat (30,0), Ortho tert Butylcyclohexylacetat (200,0), Zimtaldehyd (5,0), Isobornylacetat (10,0), Dihydrofloriffone TD (2,5), Floramat (100,0), Phenylethylalkohol (30,0), Geraniol (105,0), Cyclohexylsalicylat (150,0) und Citronellol (20,0).

Ein geeignetes Parfümöl mit einer frischen, blumigen Duftnote enthält beispielsweise Bergamotteöl (250,0), Citronenöl Messina (50,0), Citronellal (2,0), Orangenöl süß (50,0), Lavendelöl (50,0), Terpeneol (50,0), Lilial (100,0), Phenylethylalkohol (80,0), Citronellol

(100,0), Geraniol (20,0), Benzylacetat (60,0), Isoraldein 70 (50,0), Ylang (30,0), Ambroxan 10% in IPM (1,0), Heliotropin (47,0) und Habanolide (60,0).

Ein geeignetes Parfümöl mit agrumiger Duftnote enthält beispielsweise Orangenöl (710,0), α -Pinen (130,0), β -Pinen (20,0), γ -Terpinen (95,0) und Litsea Cubeba Öl (55,0).

- 5 Der Gehalt an einem oder mehreren Parfümölen beträgt üblicherweise 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, z.B. 2,5 Gew.-%.

Enzyme

- 10 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel ein oder mehrere Enzyme.

- Geeignet sind die in Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Enzyme, beispielsweise Proteasen (z.B. *BLAP 260 L*®, *BLAP S 260 SLD*®, *BLAP S 260 ALD*®, *BLAP S 260 LD*® und *BLAP S 260*® der Fa. Biozym oder *Durazym*®, *Savinase*® und *Alcalase*® der Fa. Novo Nordisk), Amylasen (z.B. *Termamyl*® der Fa. Novo Nordisk), Cellulasen (z.B. *KAC 500*®
15 der Fa. Kao, *Celluzyme*® der Fa. Novo Nordisk), Lipasen (z.B. *Lipolase 100 L*® und *Lipolase 100 T*® der Fa. Novo Nordisk) und Peroxidasen sowie Reduktasen.

- Die nichtionischen Tenside im allgemeinen und die Alkylpolyglycoside im speziellen verbessern die Lagerstabilität der enzymhaltigen Ausführungsform ebenso wie die Citronensäure bzw. ihre Salze und auch die Hydrophobkomponenten, insbesondere die – ggf. veretherten oder veresterten – mono- oder polymeren C_2 - C_4 -Alkylenglykole, z.B. die unter
20 den Handelsnamen *Dowanol*®, *Arcosolv*® und *Arconate*® vertriebenen Produkte sowie Polyethylenglykole und deren Derivate. Hierbei wirkt sich die erfindungsgemäße Mehrphasigkeit des Mittels vorteilhaft auf die Stabilität der Enzyme aus, die vermutlich auf die Anreicherung der Enzyme in der an den vorgenannten stabilisierenden Komponenten reichen und – im Sinne der Ionenstärke – weniger ionischen oberen Phase II zurückzuführen
25 ist.

pH-Wert

- Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten Bereich vom stark Sauern über die Neutralität bis ins hoch Alkalische variiert werden, bevorzugt ist jedoch
30 ein Bereich von 1 bis 12, insbesondere 2 bis 11. Unter dem pH-Wert der erfindungsgemä-

17
Ben Mittel ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der pH-Wert des Mittels in Form der temporären Emulsion zu verstehen.

In einer neutralen Ausführungsform beträgt der pH-Wert über 6 bis unter 8, vorzugsweise 6,5 bis 7,5 und insbesondere etwa 7.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel alkalisch eingestellt mit einem pH-Wert von 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 11, insbesondere 8 bis 10,5, beispielsweise zwischen 8 und 9, z.B. 8,3, für mäßige Alkalinität oder über 9 bis 10,5; 11 oder sogar 12, z.B. 10, für stärkere Alkalinität.

10 Als pH-Regulatoren eignen sich einerseits Säuren wie die Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, insbesondere aber Citronensäure, und andererseits die vorgenannten alkalischen Builder, vorzugsweise Natriumhydroxid, insbesondere jedoch aufgrund der bereits genannten Vorzüge Kaliumhydroxid.

15 Zur Stabilisierung bzw. Pufferung des pH-Wertes enthält das erfindungsgemäße Mittel in einer besonderen Ausführungsform geringe Mengen an entsprechenden Puffersubstanzen, in der beschriebenen alkalischen Ausführungsform beispielsweise Soda oder Natriumbicarbonat.

20 In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel sauer eingestellt mit einem pH-Wert von 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 3 bis 5,5, besonders bevorzugt 3,5 bis 5, beispielsweise 4, 4,4 oder 4,5. Zur Einstellung eines solchen pH-Wertes enthalten die Mittel mindestens eine Säure. Geeignet sind anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte C₁₋₆-Mono-, -Di- sowie -Tricarbonsäuren und -hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, z.B. Citronensäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Amidoschwefelsäure, C₈₋₂₂-Fettsäuren und
25 anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen, z.B. das unter dem Handelsnamen Sokalan® DCS von der Fa. BASF erhältliche Bernsteinsäure-Glutarsäure-Adipinsäure-Gemisch. Besonders bevorzugte Säuren sind die Citronensäure, vorzugsweise eingesetzt in Form ihres Monohydrats Citronensäure·1H₂O, und die anionaktiven Sulfonsäuren sowie
30 Kombinationen von Citronensäure mit einer oder mehreren anionaktiven Sulfonsäuren, insbesondere mit Alkylarensulfonsäuren. Die Citronensäure vereint in sich in vorteilhafter Weise Säure-, Builder- und Phasentrennhilfsmiteigenschaften, während die anionaktiven Sulfonsäuren zugleich als Säure und anionisches Tensid wirken. Gegebenenfalls

...

können zusätzlich ein oder mehrere Alkalien eingesetzt werden, beispielsweise die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumhydroxide und -carbonate sowie Ammoniak, vorzugsweise Natrium- und Kaliumhydroxid, wobei Kaliumhydroxid besonders bevorzugt ist.

Viskosität

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels beträgt bei 20 °C vorzugsweise 5 bis 1.000 mPa·s, insbesondere 10 bis 500 mPa·s, besonders bevorzugt 10 bis 200 mPa·s, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. *Brookfield* vom Typ *LVT* oder *LVDV-II+* mit *Small Sample Adapter* bei einer Drehzahl von 30 min⁻¹, wobei die als Meßkörper verwendete Spindel nach *Brookfield* so zu wählen ist, daß das Drehmoment in einem günstigen Bereich liegt und der Meßbereich nicht überschritten wird. In diesem Rahmen wird Spindel 31 bevorzugt und – falls bei Viskositäten oberhalb von etwa 240 mPa·s erforderlich – vorzugsweise auf Spindel 25 zurückgegriffen.

Verdickungsmittel

Zur Einstellung der Viskosität kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Verdickungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

Geeignete Verdickungsmittel sind organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkemmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganisch Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (*INCI*-Bezeichnung gemäß *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* der *The Cosmetic, Toilettry, and Fragrance Association (CTFA)*: Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*® erhältlich, z.B. *Carbopol*® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol*® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol*® 934 (Molekulargewicht ca.

3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß *Chemical Abstracts Service*: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm & Haas* unter den Handelsnamen *Aculyn*[®] und *Acusol*[®] erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn*[®] 33 (vernetzt), *Acusol*[®] 810 und *Acusol*[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte *Carbopol*[®] ETD 2623 und *Carbopol*[®] 1382 (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol*[®] AQUA 30 (früher *Carbopol*[®] EX 473).

Bevorzugte Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis 15×10⁶ produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter dem Handelsnamen *Keltrol*[®] erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver *Keltrol*[®] T (Transparent) oder als weißes Granulat *Keltrol*[®] RD (Readily Dispersable).

...

Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether), Lösungsvermittler, Hydrotrope (z.B. Natriumcumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel (z.B. Glutaraldehyd), Bleichsysteme und Farbstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-522 556 beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Hilfs- und Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfs- und Zusatzstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

Ein bevorzugter Hilfs- und Zusatzstoff sind Farbstoffe, da durch ihren Zusatz die Phasen unterschiedlich angefärbt werden können, was die visuelle Wahrnehmung der getrennten Phasen wie auch Verfolgung der Emulsionsbildung bzw. -auftrennung erleichtert, und so die Handhabung des Mittels noch leichter gestaltet wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.

Die reversible Phasentrennung wird durch das komplexe Zusammenspiel einer Reihe von Komponenten verursacht und in ihrer Charakteristik bestimmt. Das vorhandene Tensid kann bereits zur erfindungsgemäßen Phasentrennung führen. Gegebenenfalls bewirkt erst der zusätzliche Einsatz von Hydrophobkomponente, Builder und/oder Parfüm die Phasentrennung. Andernfalls ist der Einsatz von Phasentrennhilfsmittel erforderlich.

...

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 bis E6 wurden wie zuvor beschrieben hergestellt. In Tabelle 1 sind Zusammensetzung in Gew.-%, pH-Wert und das quantifizierte Volumenverhältnis der oberen Phase II zur unteren Phase I wiedergegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung	E1	E2	E3	E4	E5	E6
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol+7EO	1,0	1,0	-	-	-	-
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol+5.5EO	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5
Isodecanol+6EO	4,0	7,0	6,4	6,5	6,5	6,5
C ₁₀₋₁₃ -ABS-Säure	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2
PPG-2 Butyl Ether	3,0	3,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Di- <i>n</i> -octylether	2,0	2,0	-	-	-	-
Na-Cumolsulfonat	-	-	2,0	2,0	2,0	1,0
Citronensäure·H ₂ O	7,0	3,0	5,5	4,0	8,5	7,0
KOH	5,7	2,59	4,7	-	-	-
NaOH	-	-	-	2,56	2,95	2,7
Natriumbicarbonat	-	-	1,0	1,0	-	-
Parfümö1 (s.u.)	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	3,0
Glutaraldehyd	-	0,05	0,05	0,05	-	-
Farbstoffe ^[a]	+	+	+	+	+	+
Wasser, vollentsalzt	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100
pH-Wert	4,0	10,0	8,3	8,3	4,4	4,5
Aussehen	trüb/fast	fast	klar/fast	klar/fast	klar/fast	klar/fast
Phase II/Phase I	klar	klar/klar	klar	klar	klar	klar
Volumenverhältnis II : I	45:55	60:40	50:50	50:50	50:50	40:60
Farbe	gelb/	gelb/	gelb/	gelb/	gelb/	gelb/
Phase II/Phase I	farblos	hellgelb	farblos	farblos	farblos	farblos

^[a] < 0,01 Gew.-%

In den Mitteln E1 bis E6 war ein Parfümö1 mit agrumiger Duftnote enthalten, bestehend aus 700,0 Gew.-% Orangenöl, 130,0 Gew.-% α -Pinen, 20,0 Gew.-% β -Pinen, 95,0 Gew.-% γ -Terpinen und 55,0 Gew.-% Litsea Cubeba Öl.

Weiterhin wurden analog die Mittel E1' bis E6' hergestellt, die im Unterschied zu den Mitteln E1 bis E6 ein Parfümö1 mit einer frisch fruchtigen Note enthielten, bestehend aus 5,0 Gew.-% Dynascone 10, 7,5 Gew.-% Cyclovertal, 35,0 Gew.-% Hexylacetat, 200,0 Gew.-% Allylheptanoat, 5,0 Gew.-% Amylbutyrat, 10,0 Gew.-% Prenylacetate,

...

70,0 Gew.-% Aldehyd C 14 SOG, 15,0 Gew.-% Manzanate, 30,0 Gew.-% Melusat, 200,0 Gew.-% Ortho tert Butylcyclohexylacetat, 5,0 Gew.-% Zimtaldehyd, 10,0 Gew.-% Isobornylacetat, 2,5 Gew.-% Dihydrofloriffone TD, 100,0 Gew.-% Floramat, 30,0 Gew.-% Phenylethylalkohol, 105,0 Gew.-% Geraniol, 150,0 Gew.-% Cyclohexylsalicylat und 20,0 Gew.-% Citronellol.

Schließlich wurden ebenfalls analog die Mittel E1" bis E6" hergestellt, die im Unterschied zu den Mitteln E1 bis E6 ein Parfümöl mit einer frischen, blumigen Duftnote enthielten, bestehend aus 250,0 Gew.-% Bergamotteöl, 50,0 Gew.-% Citronenöl Messina, 2,0 Gew.-% Citronellal, 50,0 Gew.-% Orangenöl süß, 50,0 Gew.-% Lavendelöl, 50,0 Gew.-% Terpeneol, 100,0 Gew.-% Lilial, 80,0 Gew.-% Phenylethylalkohol, 100,0 Gew.-% Citronellol, 20,0 Gew.-% Geraniol, 60,0 Gew.-% Benzylacetat, 50,0 Gew.-% Isoraldein 70, 30,0 Gew.-% Ylang, 1,0 Gew.-% Ambroxan 10% in IPM, 47,0 Gew.-% Heliotropin und 60,0 Gew.-% Habanolide.

Sämtliche Mittel zeigten zwei kontinuierliche Phasen, die beim Schütteln temporär eine cremig aussehende Emulsion bildeten. Auch nach mehrfachem Schütteln bildeten sich beim Stehenlassen wieder getrennte Phasen aus.

Die Lagerstabilität wurde geprüft, indem das Mittel nach vierwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur von 20 °C, bei erhöhter Temperatur von 40 °C bzw. in der Kälte bei einer Temperaturen von 5 °C beurteilt wurde. Das Mittel zeigte – unabhängig von der Lager-temperatur – keine visuell wahrnehmbare Veränderung, insbesondere ließ sich das Mittel nach wie vor durch Schütteln reversibel in die temporäre Emulsion überführen.

Die Mittel wurden von Testpersonen als optisch ansprechend und einfach handhabbar beurteilt und erzielten – in unverdünnter wie in verdünnter Form – gute Reinigungsergebnisse, insbesondere bei der Entfernung von fetthaltigen Verschmutzungen in Form des in der Küche durch die Zubereitung fett- bzw. ölhaltiger Speisen verursachten Schmutzes.

Patentansprüche

1. Wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, **dadurch gekennzeichnet, daß** es, bezogen auf die Gesamtmenge enthaltener Tenside, mehr als 50 Gew.-% nichtionische Tenside enthält, ausgenommen ein Mittel mit einem pH-Wert von 9, bestehend aus 3 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonsäure, 2 Gew.-% C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+1EO-ether, 2 Gew.-% C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+9EO-butylether, 4 Gew.-% C₈₋₁₀-Alkyl-1,5-glucosid, 8 Gew.-% Citronensäure·1H₂O, 4,7 Gew.-% Natriumhydroxid, 5 Gew.-% Dioctylether, 0,9 Gew.-% Parfüm und dem Rest Wasser.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens enthalten.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65 enthält.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es nichtionisches Tensid aus der Gruppe der C₈-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen enthält.

8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** zusätzlich anionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C_6-C_{22} -Alkylsulfate, der C_6-C_{22} -Alkylethersulfate und C_6-C_{22} -Alkylbenzolsulfonate und deren Mischungen, enthält.
- 5 9. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, daß es** mindestens ein anionisches Tensid in Form seines Kaliumsalzes enthält.
- 10 10. Mittel nach einem der beiden vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** als nichtionische Tenside C_6-C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether und/oder Alkylpolyglykoside und als anionische Tenside C_6-C_{22} -Alkylbenzolsulfonate, C_6-C_{22} -Alkylsulfate und/oder C_6-C_{22} -Alkylethersulfate, insbesondere C_6-C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether und C_6-C_{22} -Alkylbenzolsulfonate, enthält.
- 15 11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** zusätzlich Hydrophobkomponenten aus der Gruppe der Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C_4 - bis C_{14} -Alkylresten, insbesondere Dioctylether, der verether-ten bzw. veresterten mono- oder polymeren C_2-C_4 -Alkylenglykole, der Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, der etherischen Öle, insbesondere Limonen und Pine Oil, und deren Mischungen, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten, enthält.
- 20 12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** zusätzlich Phasentrennhilfsmittel, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen, enthält.
- 25 13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** zusätzlich Builder, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen, enthält.
- 30 14. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, daß es** Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trikanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammonium-
- ...

citrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat, äußerst bevorzugt Kaliumcitrat, enthält.

15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Parfümöle enthält.
- 5 16. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Enzyme enthält.
17. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.
- 10 18. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Reinigung harter Oberflächen.
19. Verwendung von Parfümölen in einem flüssigen mehrphasigen Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige oder nichtwäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, zur
15 Verbesserung der Reinigungsleistung.

Zusammenfassung

" Nlotensidbasiertes wäßriges mehrphasiges Reinigungsmittel "

Ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist, sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das, bezogen auf die Gesamtmenge enthaltener Tenside, mehr als 50 Gew.-% nichtionische Tenside enthält, ausgenommen ein Mittel mit einem pH-Wert von 9, bestehend aus 3 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonsäure, 2 Gew.-% C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+1EO-ether, 2 Gew.-% C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+9EO-butyl-ether, 4 Gew.-% C₈₋₁₀-Alkyl-1,5-glucosid, 8 Gew.-% Citronensäure·1H₂O, 4,7 Gew.-% Natriumhydroxid, 5 Gew.-% Dioctylether, 0,9 Gew.-% Parfüm und dem Rest Wasser, läßt sich zur Reinigung harter Oberflächen verwenden und durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion herstellen.

REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

**Certificación de prioridad de
presentación de una solicitud de patente**

Expediente N°: 199 36 727.2

Fecha de presentación: 6 de agosto de 1999

Solicitante: Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien,
Düsseldorf / Alemania

Título: Auxiliar detergente acuoso
multifase basado en tenso-
activos no iónicos

IPC: C 11 D 1/83

Los documentos adjuntos son reproducción fiel y exacta de los originales de esta solicitud de patente.

Munich, el 8 de junio de 2000
Oficina Alemana de Marcas y Patentes
El Presidente
Por Autorización - Firmado
WEHNER

Solicitud de patente

H 4220

**"Auxiliar detergente acuoso multifase basado en tensoactivos
no iónicos"**

La invención se refiere a auxiliares detergentes líquidos acuosos multifase basados en tensoactivos no iónicos, los que se pueden emulsionar temporalmente por agitación y utilizar en la limpieza de superficies duras, un procedimiento para su elaboración y su empleo en la limpieza de superficies duras.

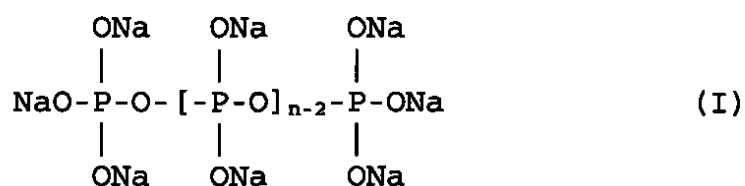
Los auxiliares detergentes utilizables universalmente para la limpieza del hogar y la industria se conocen como detergentes multipropósito, y representan, preponderantemente, productos líquidos acuosos neutros a débilmente alcalinos, conteniendo 1% en peso a 30% en peso de tensoactivos, 0% en peso a 5% en peso de soportes - promotores de viscosidad - (por ejemplo, citratos, gluconatos, soda, policarboxilatos), 0% en peso a 10% en peso de hidrótropos (por ejemplo, alcoholes, urea), 0% en peso a 10% en peso de solventes solubles en agua (por ejemplo, alcoholes, glicoléteres), así como, arbitrariamente, entre otros, auxiliares protectores de la piel, colorantes y fragancias. Por lo contrario, para su utilización en el ámbito sanitario, a modo de los denominados detergentes para baños, tales auxiliares detergentes se ajustan frecuentemente a medio ácido, me-

dante el agregado de ácidos, a los fines de eliminar más fácilmente las manchas de cal y de agua. Su utilización se lleva a cabo generalmente por medio de soluciones aproximadas al 1 % en peso, pero también sin diluir, para quitar manchas localmente. También se encuentran en el comercio auxiliares detergentes listos para usar, denominados detergentes en aerosol.

Tal tipo de detergentes líquidos se encuentran usualmente a modo de soluciones o dispersiones homogéneas y estables. El empleo en tales auxiliares detergentes de componentes determinados, en particular, hidrófobos, puede conducir, sin embargo, a perder esta homogeneidad y obtener auxiliares inhomogéneos, cuya aceptación es menor por parte de los usuarios. En tales casos se requiere la formulación alternativa de auxiliares que, a pesar de su inhomogeneidad, presentan una apariencia externa y una forma de aplicación aceptables.

La solicitud de patente europea 116 422 describe un champú para cabello o cuerpo con dos fases acuosas dispersables entre sí temporalmente, en el que las dos fases son miscibles en agua con relaciones arbitrarias. La fase superior contiene aquí 8% en peso a 25% en peso, con respecto a la composición total, de a los menos un tensoactivo, y la fase inferior a lo menos 6 % en peso, con respecto a la composición total, de hexametáfosfato de sodio que responde

a la fórmula I,



en la que n representa un valor medio aproximado a 12. Opcionalmente, en la fase inferior se pueden encontrar otras sales de soportes. A modo de tensoactivos pueden estar comprendidos tensoactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y/o no iónicos, entre los que se prefiere que esté comprendido a lo menos un tensoactivo aniónico.

Por medio de las solicitudes de patente alemanas 195 01 184, '187, '188 (Henkel KGaA) se conocen auxiliares para tratamiento de cabello en la forma de sistemas de dos fases que presentan una fase acuosa y una oleosa, donde la fase oleosa está basada en aceites de silicona o de parafina, siendo miscibles por corto tiempo mediante una acción mecánica.

La solicitud de patente alemana no publicada 19859774.6 da a conocer un auxiliar de dos fases con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecylbencensulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C_{8-10})glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico. $\cdot\text{H}_2\text{O}$, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el

resto agua.

El objetivo de la presente invención era poner a disposición auxiliares para la limpieza de superficies duras de igual rendimiento y estables al almacenamiento, en una forma inhomogénea definida, fácilmente manipulable y aceptable para el usuario.

El objeto de la invención es un auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación y que, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50 % en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecilbencensulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, 2 % en peso de butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C_{8-10})glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico. $1H_2O$, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua.

Objeto de la invención es, asimismo, el empleo de un auxiliar acorde con la invención en la limpieza de superficies duras.

En el marco de la presente invención, bajo tempo-

rario se entiende que, a temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C y en el lapso de 2 minutos a 10 horas, procede la separación en fases del 90 % de la emulsión obtenida por agitación, y el restante 2 % de la separación al estado de fases anterior a la agitación procede en otros 15 minutos a 50 horas.

Además, en el marco de la presente invención - en tanto no esté expresamente indicada otra cosa - es también posible el empleo de una sal como la del correspondiente par ácido/base de la misma, que genera recién *in situ* la sal o su solución por neutralización, aunque la alternativa considerada no esté formulada explícitamente en la presente experiencia. En este sentido, el citrato de calcio y la combinación ácido cítrico/hidróxido de potasio o el alquilbencensulfonato de potasio y la combinación ácido alquilbencensulfónico/hidróxido de potasio representan alternativas equivalentes.

Finalmente, en el marco de la invención se puede incorporar un componente determinado para obtener diversos resultados, describiéndose a continuación repetidamente adrede su incorporación. Esto es particularmente válido para el ácido cítrico, incorporado tanto a modo ácido para ajustar el valor pH del medio como a modo de auxiliar separador de fases y soporte, así como para los sulfoácidos anionactivos, que actúan asimismo como ácidos y también como tensoactivos

aniónicos.

Los auxiliares acordes con la invención se destacan por una elevada capacidad de limpieza en su aplicación tanto diluida como sin diluir, en particular, de suciedades grasas. Además, los auxiliares presentan un comportamiento residual conveniente. Las fases individuales son estables durante largo tiempo en el medio sin que formen, por ejemplo, depósitos, y la transformación en una emulsión temporaria también se mantiene reversible luego de numerosas agitaciones. Para ello se supone que actúa el carácter no iónico del tensoactivo. Los auxiliares posibilitan también la incorporación estable de componentes que se pueden incorporar establemente en las soluciones, emulsiones o microemulsiones acuosas estables monofase solo por medio del agregado de solventes, cosolventes o emulsionantes, en particular, de los componentes hidrófobos y aceites perfumados descriptos a continuación. Además, la separación de los materiales contenidos en fases distintas puede promover la estabilidad química del auxiliar.

Fases

En el caso más simple, el auxiliar acorde con la invención está constituido por una fase inferior continua, la fase I completa, y una fase superior continua, la fase II completa. No obstante, una o varias fases continuas de un auxiliar acorde con la invención pueden contener también partes

de otra fase en forma emulsionada, de modo que en tal auxiliar esté presente, por ejemplo, la fase I, en parte como fase I continua, que representa a la fase continua inferior continua del auxiliar y, por otra parte, como fase I discontinua, emulsionada en la fase continua superior II. Para la fase II y otras fases continuas es válido lo análogo.

En una forma de realización preferida de la invención, las fases continuas I y II están limitadas por una interfase nítida.

En otra forma de realización preferida de la invención, una o las dos fases continuas I y II contienen fracciones, preferentemente, de 0,1% en volumen a 25% en volumen, en particular, 0,2% en volumen a 15% en volumen, con respecto al volumen de la fase continua considerada, de la otra fase como dispersante. Aquí, la fase continua I o II queda entonces disminuida en la fracción volumétrica de dispersante distribuido en la otra fase. Aquí se prefieren particularmente auxiliares en cuya fase II está emulsionada la fase I en cantidades de 0,1 % en volumen a 25 % en volumen, preferentemente, 0,2 % en volumen a 15 % en volumen, con respecto al volumen de la fase II.

En una forma de realización también preferida de la invención, junto a las fases continuas I y II se encuentra emulsionada una fracción de una de las dos fases en la otra fase, donde esta emulsión está limitada mediante

dos interfases nítidas, una superior y otra inferior, con respecto a las cuales quedan limitadas las fracciones de las fases I y II no participantes en la emulsión.

Los auxiliares acordes con la invención contienen a la fase I y a la fase II en una relación volumétrica de 90 : 10 a 10 : 90, preferentemente, de 75 : 25 a 25 : 75 y, en particular, de 65 : 35 a 35 : 65.

Tensoactivos

Los auxiliares acordes con la invención pueden contener, junto a los tensoactivos no iónicos, tensoactivos aniónicos, anfóteros o catiónicos, o mezclas de uno, varios o de todos estos tensoactivos. Los auxiliares contienen tensoactivos en cantidades, referidas a la composición, de 0,01 % en peso a 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 1 % en peso a 15 % en peso, con particular preferencia, de 3 % en peso a 12 % en peso y, con suma preferencia, de 5 % en peso a 10 % en peso, por ejemplo, 6, 9, 9,1, o 9,2 % en peso.

Tensoactivos no iónicos

Tensoactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres, alquilpoliglicósidos, así como tensoactivos que contienen nitrógeno o también dialquil(C₁₋₁₂)sulfosuccinato, o mezclas de los mismos, en particular, de los dos primeros. Los auxiliares contienen tensoactivos no iónicos en cantidades, referidas a

la composición, de 0,01 % en peso a 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 0,5 % en peso a 14 % en peso, con particular preferencia, de 1 % en peso a 10 % en peso y, con suma preferencia, de 3 % en peso a 10 % en peso, por ejemplo, 5, 7,9 u 8 % en peso. Con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, el auxiliar contiene tensoactivos no iónicos en una cantidad, preferentemente, de 60 % en peso a 100 % en peso, en particular, de 70 % en peso a 95 % en peso y, con particular preferencia, de 80 % en peso a 90 % en peso, por ejemplo, 83, 87 u 89 % en peso.

Los alquil(C₆₋₂₂)alcoholpolipropilenglicol/polietilenglicoléteres representan conocidos tensoactivos no iónicos. Los mismos pueden describirse por medio de la fórmula II



en la que R₁ representa un resto alquilo y/o alquenilo alifático, lineal o ramificado, con 8 a 18 átomos de carbono, p es 0 o una cifra de 1 a 3 y e una cifra de 1 a 20.

Los alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres que responden a la fórmula II se pueden obtener por adición de óxido de propileno y/u óxido de etileno a alquilalcoholes, preferentemente, en alcoholes oxo, que son alcoholes primarios ramificados obtenidos en la oxosíntesis, o en alcoholes grasos. Ejemplos típicos son los poliglicoléteres

que responden a la fórmula II, en los que R^1 representa un resto alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, p a 0 a 2 y e a 2 a 7. Representantes preferidos son, por ejemplo, éter de alcoholes grasos $C_{10-14} + 1 PO + 6 EO$ ($p=1$, $e=6$), éter de alcoholes grasos $C_{10-16} + 5,5 EO$ ($p=0$, $e=5,5$), éter de alcoholes grasos $C_{12-18} + 7 EO$ ($p=0$, $e=7$) e isodecanol + 6 EO (R^1 =mezcla de isómeros de restos de alcoholes oxo C_{10} , $p=0$, $e=6$), así como mezclas de los mismos.

También se pueden emplear alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoléteres bloqueados en el grupo terminal, es decir, compuestos en los que el hidroxilo libre de la fórmula II está eterificado. Los alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoléteres bloqueados en el grupo terminal se pueden obtener mediante los respectivos métodos de la química orgánica preparativa. De preferencia, se hacen reaccionar alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoles con halogenuros de alquilo en presencia de bases, en particular, cloruro de butilo o de bencilo. Ejemplos típicos son los éteres mezcla que responden a la fórmula II, en los que R^1 representa un resto de alcohol graso técnico, preferentemente, un resto C_{12-14} de un alquilo de coco, p a 0 y e a 5 - 10, bloqueado con un grupo butilo.

Tensoactivos no iónicos preferidos son también los alquilpoliglicósidos (APG) que responden a la fórmula III



en los que R^2 representa un resto alquilo con 8 a 22 átomos

de carbono, saturado o insaturado, lineal o ramificado, [G] a un resto de hidrato de carbono enlazado glicosídicamente y x a una cifra de 1 a 10. Los APG son tensoactivos no iónicos y representan materiales conocidos que pueden ser obtenidos mediante los respectivos métodos de la química orgánica preparativa. El valor índice x en la fórmula III indica el grado de oligomerización (grado DP), es decir, la distribución de los mono- y oligoglicósidos, y representa una cifra entre 1 y 10. En tanto x debe ser una cifra entera en un compuesto determinado, pudiendo aquí adoptar, sobre todo, el valor $x = 1$ a 6, el valor x para un alquilglicósido determinado es una magnitud analítica determinada por cálculo que representa, generalmente, una cifra quebrada. De preferencia se emplean alquilglicósidos con un grado medio de oligomerización x de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista de su aplicación tecnológica se prefieren alquilglicósidos cuyo grado de oligomerización es menor que 1,7 y se encuentra, preferentemente, entre 1,2 y 1,6. Como glicósido se emplea, preferentemente, xilosa, pero, en particular, glucosa.

El resto alquilo o alquenilo R^2 (fórmula III) se puede derivar de los alcoholes primarios con 8 a 22, preferentemente, 8 a 14 átomos de carbono. Ejemplos típicos son los alcoholes caproílico, caprílico, cáprico y undecílico, así como sus mezclas técnicas, como se producen, por ejemplo, en el curso de la hidrogenación de ésteres metí-

licos de ácidos grasos técnicos, o en el curso de la hidrogenación de aldehidos de oxosíntesis de ROELEN.

De preferencia, el resto alquilo o alquenilo R^2 se deriva de alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estarílico, alcohol isoestearílico o alcohol oleílico. También se pueden mencionar alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquidílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol arucílico, así como sus mezclas técnicas.

A modo de otros tensoactivos no iónicos pueden estar contenidos tensoactivos nitrogenados como, por ejemplo, polihidroxiamidas de ácidos grasos, por ejemplo, glucamidas, etoxilatos de alquilaminas, dioles vecinales y/o amidas de ácidos grasos que poseen 10 a 22 átomos de carbono, preferentemente, 12 a 18 átomos de carbono. El grado de etoxilación de estos compuestos se encuentra aquí, generalmente, entre 1 y 20 y, preferentemente, entre 3 y 10. Se prefieren los derivados de etanolamidas con ácidos de alcanos con 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente, con 1 a 16 átomos de carbono. A los compuestos particularmente preferidos pertenecen las monoetanolamidas de los ácidos láurico, mirístico y palmítico.

Tensoactivos aniónicos

Tensoactivos aniónicos adecuados son los preferidos sulfatos de alquilo C_{6-22} , alquilétersulfatos C_{6-22} , es

decir, los productos obtenidos de la sulfatación de los alcoholéteres que responden a la fórmula II, y/o sulfoácidos anionactivos o sus sales, pero también amidoétersulfatos de ácidos carbónicos C_{6-22} , y mono- y dialquil(C_{1-12})sulfosuccinatos, alquil(C_{6-22})poliglicolétercarboxilatos, N-tauridas de acilo C_{6-22} , N-sarcosinatos C_{6-22} y alquil(C_{6-22})isetionatos y mezclas de los mismos.

En el sentido de la enseñanza acorde con la invención, ácidos sulfónicos anionactivos son aquellos que responden a la fórmula



y portan un resto hidrocarburo R parcial o totalmente lineal y/o ramificado y/o cíclico, así como parcial o totalmente saturado y/o insaturado y/o aromático, por ejemplo, ácidos alcan(C_{6-22})sulfónicos, ácidos α -olefin(C_{6-22})sulfónicos, ácidos grasos C_{6-22} sulfonados y ácidos alquil(C_{1-22})aren(C_{6-10})sulfónicos, tales como los ácidos alquil(C_{1-22})bencensulfónicos o alquil(C_{1-22})naftalensulfónicos, preferentemente, ácidos alquil(C_{8-16})bencensulfónicos lineales, en particular, ácidos alquil(C_{10-14})bencensulfónicos, ácidos alquil(C_{10-13})bencensulfónicos y ácidos alquil(C_{12})bencensulfónicos lineales.

Los tensoactivos aniónicos se emplean en la forma de sus sales de metales alcalinos o alcalino térreos, en particular, de las sales de sodio, potasio y magnesio, así como de sales de amonio y mono-, di- o trialquilamonio, así

como, en el caso de los ácidos sulfónicos anionactivos, también en la forma de sus ácidos, por ejemplo, ácido dodecylbencensulfónico. Al emplear ácidos sulfónicos, los mismos son neutralizados - total o parcialmente, de acuerdo con el valor pH a ser ajustado del auxiliar - , para obtener las sales mencionadas anteriormente, usualmente *in situ*, con una o varias bases adecuadas, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular, los hidróxidos de sodio, potasio y magnesio, así como amoníaco, mono-, di- o trietanolamina. Los auxiliares contienen tensoactivos aniónicos en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a menos de 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 0,5 % en peso a 10 % en peso y, con particular preferencia, de 0,7 % en peso a 5 % en peso, por ejemplo, 1 % en peso o 1,2 % en peso.

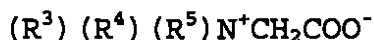
Al emplear los alquylbencensulfonatos preferidos se pueden producir turbideces en el sector de la interfase existente entre las fases I y II, en particular, con un elevado contenido de cloruro de sodio y/o en el ajuste del valor pH con hidróxido de sodio. Este problema es atacado mediante el ácido cítrico o el citrato. Otra mejora se produce con la neutralización del ácido alquylbencensulfónico con hidróxido de potasio, el que actúa, a este respecto, en forma particularmente positiva en la separación de fases, la limpieza de las fases, así como en la nitidez y pobreza o ausen-

cia de turbidez de la interfase existente entre las fases.

Debido a sus propiedades antiespumantes, los auxiliares acordes con la invención también pueden contener jabones, es decir, sales alcalinas o de amonio de ácidos grasos C_6-C_{22} , saturados o insaturados. Los jabones pueden ser incorporados en una cantidad de hasta 5 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 2 % en peso.

Tensoactivos anfóteros

Tensoactivos anfóteros adecuados con, por ejemplo, betaínas, que responden a la fórmula



en la que R^3 representa un resto alquilo con 8 a 25 átomos de carbono, preferentemente, con 10 a 21 átomos de carbono, en casos dados, interrumpidos con heteroátomos o grupos de heteroátomos, y R^4 , así como R^5 , restos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono iguales o diferentes, en particular, alquil(C_{10-22})dimetilcarboximetilbetaína y alquil(C_{11-17})amido-propildimetilcarboximetilbetaína. Los medios contienen tensoactivos anfóteros en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a 15 % en peso, preferentemente, de 0,01 % en peso a 10 % en peso y, en particular, de 0,1 % en peso a 5 % en peso.

Tensoactivos catiónicos

Tensoactivos catiónicos adecuados son, entre otros, los compuestos de amonio cuaternario que responden a

la fórmula



en la que R^6 a R^9 representan cuatro restos alquilo iguales o distintos, en particular, dos cortos y dos largos, y X^- un anión, en particular, un ión halogenuro, por ejemplo, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de alquilbencildidecilamonio y sus mezclas. Los auxiliares contienen tensoactivos catiónicos en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a 10 % en peso, preferentemente, de 0,01 % en peso a 5 % en peso y, en particular, de 0,1 % en peso a 3 % en peso.

En una forma preferida de la invención, los auxiliares acordes con la invención contienen, juntos, tensoactivos no iónicos y aniónicos, preferentemente, alquil(C_{6-22}) alcoholpoliglicoléteres y/o alquilpoliglicósidos junto a alquil(C_{6-22})bencensulfonatos, alquil(C_{6-22})sulfatos y/o alquil(C_{6-22})éter-sulfatos, en particular, alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoléteres y alquil(C_{6-22})bencensulfonatos.

Componentes hidrófobos

En una forma de realización particularmente conveniente de la invención, los auxiliares contienen uno o varios componentes hidrófobos. Los componentes hidrófobos no solo mejoran la acción detergente con respecto a impurezas hidrófobas como manchas de grasa, sino que influyen también positivamente en la separación de fases y su reversibilidad.

Aquí, la forma inhomogénea definida de los auxiliares multifase acordes con la invención posibilita una incorporación estable - en particular, también en mayores cantidades - de los componentes hidrófobos, los que pueden ser incorporados en forma estable mayormente en cantidades muy limitadas en soluciones, emulsiones estables o microemulsiones estables acuosas monofase por medio del agregado de solventes, cosolventes o emulsionantes.

Componentes hidrófobos adecuados son, por ejemplo, dialquiléteres con restos alquilo C_4 a C_{14} iguales o distintos, en particular, dioctiléter; con alcoholes alifáticos o aromáticos, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *tert.*-butanol o fenol, o ácidos carbónicos, por ejemplo, ácidos acético o carbónico, monómeros u homo- o heteropolímeros eterificados o esterificados, en particular, monómeros, así como homodi- y homotrímeros, alquilen(C_{2-4})glicoles, por ejemplo, los distribuidos por la firma *Dow Chemical* bajo la denominación comercial *Dowanol*[®], así como los distribuidos por la firma *Arco Chemical* bajo la denominación comercial *Arcosolv*[®] y *Arconate*[®], y los productos designados a continuación por medio de la nomenclatura *INCI*, según *Internacional Cosmetic Ingredient Dictionary*, de *The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)*, por ejemplo, butoxidiglicol (*Dowanol*[®] DB), metoxidiglicol (*Dowanol*[®] DM), PPG-2-metiléter (*Dowanol*[®] DPM), acetato de PPG-2-

metiléter (Dowanol[®] DPMA), PPG-2-butiléter (Dowanol[®] DPnB), PPG-2-propiléter (Dowanol[®] DPnP), butoxietanol (Dowanol[®] EB), fenoxietanol (Dowanol[®] EPh), metoxiisopropanol (Dowanol[®] PM), acetato de PPG-1-metiléter (Dowanol[®] PMA), butoxiisopropanol (Dowanol[®] PnB), propilenglicolpropiléter (Dowanol[®] PNP), fenoxiisopropanol (Dowanol[®] PPh), PPG-3-metiléter (Dowanol[®] TPM) y PPG-3-butiléter (Dowanol[®] TPnB), así como etoxiisopropanol (Arcosolv[®] PE), tert.-butoxiisopropanol (Arcosolv[®] PTB), PPG-2-tert.-butiléter (Arcosolv[®] DPTB) y carbonato de propileno (Arconate[®] PC), en particular, PPG-2-propiléter (Dowanol[®] DPnP); hidrocarburos con un rango de ebullición de 100°C a 300°C, en particular, de 140°C a 280°C, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos con un rango de ebullición de 145°C a 200°C, isoparafinas con un rango de ebullición de 200°C a 260°C, aceites etéricos, en particular, limoneno y aceite extraído de raíces y tocones de pino, y también mezclas de tales componentes hidrófobos, y también mezclas de estos componentes hidrófobos, en particular, mezclas de dos o tres de los mencionados componentes hidrófobos.

Mezclas preferidas de componentes hidrófobos son las mezclas de distintos dialquiléteres, de dialquiléteres y alquilen(C₂₋₄)glicoles monómeros o polimerizados eterificados o esterificados, de dialquiléteres e hidrocarburos, de alquiléteres y aceites etéricos, de hidrocarburos y aceites etéricos, de dialquiléteres, hidrocarburos y aceites etéri-

cos, y mezclas de los mismos. Mezclas particularmente preferidas de componentes hidrófobos son aquellas de dialquiléteres y alquilen(C₂₋₄)glicoles monómeros o polimerizados eterificados o esterificados, por ejemplo, di-*n*-octiléter y dipropilenglicol-*n*-butiléter (PPG-2-propiléter).

Los auxiliares contienen componentes hidrófobos en cantidades, con respecto a la formulación, de 0% en peso a 20% en peso, preferentemente, de 0,1% en peso a 15% en peso, en particular, de 1% en peso a 12% en peso, con particular preferencia, de 2% en peso a 10% en peso y, con suma preferencia, de 3% en peso a 8% en peso, por ejemplo, 5% en peso.

Soportes

Además, los auxiliares acordes con la invención pueden contener uno o varios de otros soportes. Soportes adecuados son, por ejemplo, citratos, gluconatos, nitrilotriacetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, en particular, gluconato, citrato y nitrilotriacetato de sodio, así como carbonato y bicarbonato de sodio y de potasio, así como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular, hidróxido de sodio y de potasio, amoníaco y aminas, en particular, mono- y trietanolamina, o sus mezclas. Aquí también se toman en consideración las sales de los ácidos glutárico, succínico, adípico, tartárico y bencenhexacarbónico, así como fosfonatos y fosfatos, por ejemplo, hexametafosfato de sodio, así como una mezcla de

ortofosfatos condensados que responden a la fórmula I, en la que n representa un valor promedio de aproximadamente 12. Los auxiliares contienen soportes en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 1 % en peso a 15 % en peso y, con particular preferencia, de 2 % en peso a 10 % en peso. Los soportes actúan aquí adicionalmente como agentes separadores de fases.

Un soporte preferido es el citrato del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos, amonio, así como de mono-, di- o trialcanolamina, preferentemente, el citrato de mono-, di- o trietanolamonio o sus mezclas, en particular, citrato de sodio y, con suma preferencia, citrato de potasio, dado que los citratos reúnen en sí, de manera particularmente conveniente, propiedades de soporte y de auxiliar de separación de fases.

Un soporte particularmente preferido es el hidróxido de potasio, dado que actúa en forma particularmente positiva en la separación de fases, en la limpidez y brillantez de las mismas, así como en la nitidez y pobreza o ausencia de turbidez de la interfase existente entre las fases.

En el caso de que el soporte deba actuar asimismo a modo de tampón estabilizador de valor pH, se incorporan carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalino-

térreos, por ejemplo, soda, preferentemente y en particular, junto con ácido cítrico o citrato de sodio o de potasio -en casos dados, generado *in situ* a partir de ácido cítrico y el hidróxido - donde la relación en peso del carbonato y/o bicarbonato a ácido cítrico o citrato, con respecto al ácido cítrico, es, preferentemente, de 10:1 a 1:20, en particular, de 1:1 a 1:10, con particular preferencia, de 1:3 a 1:7 y, con suma preferencia, de 1:3,5 a 1:6, por ejemplo, de 1:4 o 1:5,5.

Aceites perfumados

Con preferencia, el auxiliar acorde con la invención contiene además uno o varios aceites perfumados, dado que, junto con la acción odorizante, apoyan la separación de fases y mejoran notablemente el rendimiento de limpieza - en particular, en cantidades superiores a 0,9 % en peso- . Justamente los aceites perfumados generan generalmente problemas en su incorporación, en particular, en mayores cantidades, en soluciones, emulsiones o microemulsiones acuosas estables monofase, requiriendo el empleo de solventes, cosolventes o emulsionantes, sin por ello poder estabilizar mayores contenidos de aceites perfumados. Aquí aporta la gran ventaja de la forma inhomogénea definida del auxiliar multifase acorde con la invención, que posibilita la incorporación estable de aceites perfumados, en particular, también en mayores cantidades.

Otro objeto de la invención es, en consecuencia, el empleo de aceites perfumados en un auxiliar detergente líquido multifase con a lo menos dos fases continuas que presenta a lo menos una fase inferior acuosa I, así como una fase superior II, acuosa o no, no miscible con la primera y que se puede transformar temporalmente en una emulsión por agitación, en el mejoramiento del rendimiento detergente. En los auxiliares acordes con su aplicación se trata, preferentemente, de un auxiliar detergente líquido multifase acuoso que contiene tensoactivos y presenta a lo menos dos fases continuas con a lo menos una fase inferior acuosa I, así como una fase superior II, acuosa o no, no miscible con la primera, en particular, de un auxiliar acorde con la invención.

A los componentes de los aceites perfumados adecuados descriptos a continuación les están asignados números colocados entre comillas, por ejemplo, "(0,5)", los que se tratan de indicaciones ejemplificadoras de la composición del aceite perfumado considerado en % en peso con respecto al aceite perfumado. Así, "geraniol (105,0)" significa que el aceite perfumado puede contener geraniol, por ejemplo, en una cantidad de 105,0 % en peso.

Un aceite perfumado adecuado, con una fresca nota odorífera frutal, contiene, por ejemplo, Dynascone 10 (0,5), Cyclovertal (7,5), acetato de hexilo (35,0), heptanoato de

alilo (200,0), butirato de amilo (5,0), acetato de prenilo (10,0), aldehido SOG C₁₄ (70,0), manzanato (15,0), melusato (30,0), acetato de orto-tert.-butilciclohexilo (200,0), aldehido cinámico (5,0), acetato de isobornilo (10,0), dihidroflorifona TD (2,5), Floramat (100,0), alcohol fenil-etílico (30,0), geraniol (105,5), salicilato de ciclohexilo (150,0) y citronelol (20,0).

Un aceite perfumado adecuado, con una fresca nota odorífera floral, contiene, por ejemplo, aceite de bergamota (250,0), aceite de limón de Messina (50,0), citronelal (2,0), aceite dulce de naranja (50,0), aceite de lavanda (50,0), terpineol (50,0), lilial (100,0), alcohol fenil-etílico (80,0), citronelol (100,0), geraniol (20,0), acetato de bencilo (60,0), isoraldeina 70 (50,0), Ylang (30,0), Ambroxan al 10 % en IPM (1,0), heliotropina (47,0) y habanolida (60,0).

Un aceite perfumado adecuado, con una nota odorífera cítrica, contiene, por ejemplo, aceite de naranja (710,0), α -pineno (130,0), β -pineno (20,0), γ -pineno (95,0) y aceite de Litsea Cubeba (55,0).

El contenido de uno o varios aceites perfumados es usualmente de 0,1 % en peso a 15 % en peso, preferentemente, de 0,5 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 1 % en peso a 5 % en peso, con particular preferencia, de 1,5 % en peso a 4 % en peso y, con suma preferencia, de 2 % en peso a

3 % en peso, por ejemplo, de 2,5 % en peso.

Enzimas

En una forma de realización particular de la invención, el auxiliar contiene una o varias enzimas.

Se adecuan las enzimas usuales en los auxiliares detergentes y de limpieza, por ejemplo, proteasas (por ejemplo, BLAP[®] 260 L, BLAP[®] S 260 SLD, BLAP[®] 260 ALD, BLAP[®] 260 LD y BLAP[®] S 260, de la firma Biozym, o Durazym[®], Savinasa[®] y Alcalasa[®], de la firma Novo Nordisk), amilasas (por ejemplo, Termamyl[®], de la firma Novo Nordisk), celulasas (por ejemplo, KAC[®] 500, de la firma Kao, Celluzime[®], de la firma Novo Nordisk), lipasas (por ejemplo, Lipolasa[®] 100 L y Lipolasa[®] 100 T, de la firma Novo Nordisk) y peroxidasas, así como reductasas.

Los tensoactivos no iónicos en general, y los alquilpoliglicósidos en especial, mejoran la estabilidad al almacenamiento de la forma de realización que contiene enzimas, así como el ácido cítrico o sus sales y también los componentes hidrófobos, en particular, los monómeros o polímeros - en casos dados, eterificados o esterificados - de alquilen(C₂₋₄)glicoles, por ejemplo, los distribuidos bajo la denominación comercial Dowanol[®], Arcosolv[®] y Arconate[®], así como polietilenglicoles y sus derivados. Aquí actúan favorablemente las multifases del auxiliar sobre la estabilidad de las enzimas, que se supone se debe atribuir

al enriquecimiento de enzimas en la fase superior II, menos iónica - en el sentido de la fuerza iónica - y más rica en los componentes estabilizadores mencionados anteriormente.

Valor pH

El valor pH de los auxiliares acordes con la invención puede ser variado dentro de un amplio rango, de fuertemente ácido a altamente alcalino, pasando por la neutralidad, pero se prefiere un rango de 1 a 12, en particular, de 2 a 11. Bajo valor pH del auxiliar acorde con la invención se entiende, en el marco de la presente invención, el valor pH del auxiliar en la forma de su emulsión temporaria.

En una forma de realización neutra, el valor pH es superior a 6 e inferior a 8, preferentemente, de 6,5 a 7,5 y, en particular, de aproximadamente 7.

En una forma de realización preferida de la invención, los auxiliares están ajustados en forma alcalina, con un valor pH de 8 a 12, preferentemente, de 8 a 11, en particular, de 8 a 10,5, por ejemplo, entre 8 y 9, por ejemplo, 8,3, para una alcalinidad moderada, o superior a 9 y hasta 10,5, 11, o incluso 12, para una alcalinidad más elevada.

A modo de reguladores de valor pH se adecuan ácidos como los ácidos minerales, por ejemplo, ácido clorhídrico, pero, en particular, ácido cítrico, y, por otro

lado, los denominados soportes alcalinos, preferentemente, hidróxido de sodio, pero, en particular, hidróxido de potasio, como consecuencia de las ventajas ya mencionadas.

Para estabilizar o tamponar el valor pH, el auxiliar acorde con la invención contiene, en una forma de realización particular, cantidades pequeñas de las sustancias tampón correspondientes, por ejemplo, en la forma de realización alcalina descripta, soda o bicarbonato de sodio.

En otra forma de realización preferida de la invención, los auxiliares están ajustados en forma ácida, con un valor pH de 1 a 6, preferentemente, de 2 a 6, en particular, de 3 a 5,5 y, con particular preferencia, de 3,5 a 5, por ejemplo, 4, 4,4 o 4,5. Para ajustar tal valor pH, los auxiliares contienen a lo menos un ácido. Se adecuan ácidos inorgánicos, por ejemplo, los ácidos minerales, por ejemplo, ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos, por ejemplo, ácidos mono-, di- o tricarbónicos e hidroxycarbónicos con uno o varios grupos hidroxilo, por ejemplo, los ácidos cítrico, maleico, fórmico, acético, amidosulfónico, grasos C₆₋₂₂ y sulfónicos anionactivos, así como mezclas de los mismos, por ejemplo, la mezcla de los ácidos succínico, glutárico y adípico obtenible bajo la denominación comercial Sokalan[®] DCS de la firma BASF. Otros ácidos particularmente preferidos son el ácido cítrico, incorporado, preferentemente, en la forma de su monohidrato ácido cítrico.1H₂O, y

los ácidos sulfónicos anionactivo, así como combinaciones de ácido cítrico con uno o varios ácidos sulfónicos anionactivos. El ácido cítrico reúne en sí propiedades convenientes de ácido, soporte y auxiliar separador de fases, mientras que los ácidos sulfónicos actúan al mismo tiempo como ácido y tensoactivo aniónico. En casos dados se pueden agregar uno o varios álcalis, por ejemplo, los hidróxidos y carbonatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, así como amoníaco, preferentemente, hidróxido de sodio y de potasio, de los que se prefiere, en particular, el hidróxido de potasio.

Viscosidad

La viscosidad a 20 °C del auxiliar acorde con la invención es de 5 mPa.s a 1.000 mPa.s, en particular, de 10 mPa.s a 500 mPa.s y, con particular preferencia, de 10 mPa.s a 200 mPa.s, medida con un viscosímetro rotativo de la firma *Brookfield*, tipo *LVT* o *LVDV-II+* con *Small Sample Adaptor*, con una velocidad de rotación de 30 min⁻¹, donde, según *Brookfield*, el vástago empleado como cuerpo de medición se selecciona de modo que el momento de giro se encuentre en un rango conveniente, sin superar el rango de medición. En este marco se prefiere el vástago 31 y - en el caso requerido de viscosidades superiores a aproximadamente 240 mPa.s - se recurre, preferentemente, al vástago 25.

Espesantes

Para ajustar la viscosidad, el auxiliar acorde con

la invención puede contener uno o varios agentes espesantes, preferentemente, en una cantidad de 0,01 % en peso a 5 % en peso, en particular, de 0,05 % en peso a 2,5 % en peso y, con particular preferencia, de 0,1 % en peso a 1 % en peso.

Agentes espesantes adecuados son espesantes orgánicos naturales (agar-agar, carrageen, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina guar, harina de pepita de algarrobo, almidón, dextrina, gelatinas, caseína), materiales orgánicos modificados (carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietil-, hidroxipropilcelulosa y otras similares, éter de flor de harina), espesantes orgánicos totalmente sintéticos (compuestos de poliacrilo y de polimetacrilo, polímeros vinílicos, poliácidos carbónicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas) y espesantes inorgánicos (poliácidos silícicos, minerales arcillosos como la montmorillonita, zeolitas, ácidos silícicos).

A los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos se suman, por ejemplo, los homopolímeros de elevado peso molecular del ácido acrílico reticulados con un poliéter de polialqueno, (nomenclatura *INCI*, según *International Cosmetic Ingredient Dictionary*, de *The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)*: Carbomer), denominados también polímeros de carboxivinilo. Tales poliácidos acrílicos se pueden obtener, entre otros, de la firma BFGoodrich, bajo la denominación comercial Carbopol[®], por

ejemplo, Carbopol[®] 940 (peso molecular aproximado: 4.000.000), Carbopol[®] 941 (peso molecular aproximado: 1.250.000) o Carbopol[®] 934 (peso molecular aproximado: 3.000.000). Entre los mismos caen también los siguientes copolímeros del ácido acrílico: (i) copolímeros con dos o más monómeros del grupo de los ácidos acrílico, metacrílico y sus ésteres simples formados, preferentemente, con alcoholes C₁₋₄ (INCI: Acrylates Copolymer), a los cuales pertenecen los copolímeros del ácido metacrílico, acrilato de butilo y metilmetacrilato (denominación CAS, según Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) o de butilacrilato y metilmetacrilato (CAS: 25852-37-3), obtenibles de la firma Rohm & Haas bajo la denominación comercial Aculyn[®] y Acusol[®], por ejemplo, los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn[®] 33 (no reticulado), Acusol[®] 810 y Acusol[®] 830 (CAS: 25852-27-3); copolímeros del ácido acrílico de elevado peso molecular y reticulados, a los cuales pertenecen los copolímeros de alquil(C₁₀₋₃₀)acrilatos reticulados con un aliléster de sacarosa o de pentaeritritol con uno o varios monómeros del grupo constituido por los ácidos acrílico, metacrílico y sus ésteres simples formados, preferentemente, con alcoholes C₁₋₄, (INCI: Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), obtenibles, por ejemplo, de la firma BFGoodrich, bajo la denominación comercial Carbopol[®], por ejemplo, Carbopol[®] ETD 2623, hidrofobizado, y Carbopol[®]

1382(INCI: Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), así como Carbopol® AQUA 30 (antes Carbopol® EX 473).

Espesantes preferidos son los polisacáridos y heteropolisacáridos, en particular, las gomas de polisacáridos, por ejemplo, goma arábiga, agar, alginatos, carrageenos y sus sales, guar, guaran, tragacanto, gellano, ramsano, dextrano o xantano y sus derivados, por ejemplo, guar propoxilado, así como mezclas de los mismos. A una goma de polisacárido se pueden incorporar alternativa o, con preferencia, adicionalmente, otros espesantes polisacáridos como almidones o derivados celulósicos, por ejemplo, almidones de diversos orígenes y derivados amiláceos, por ejemplo, hidroxietilalmidón, fosfatos o acetatos de almidón, carboximetilcelulosa o su sal de sodio, metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropilmetil- o hidroetilmetilcelulosa o acetato de celulosa.

Un polímero particularmente preferido es el heteropolímero aniónico microbiano goma xántica, producido por el *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies bajo condiciones aeróbicas, con un peso molecular de 2 a 15×10^6 y obtenible de la firma Kelco bajo la denominación comercial Keltrol®, por ejemplo, como el polvo de color crema Keltrol® T, (Transparent) o el granulado blanco Keltrol® RD, (Readily Dispersable).

Materiales auxiliares o suplementarios

Junto a los componentes mencionados, los auxiliares acordes con la invención pueden contener otros materiales auxiliares y suplementarios, como es usual en los auxiliares de este tipo. Aquí se tienen en cuenta, en particular, polímeros, agentes antisuciedad, solventes (por ejemplo, etanol, isopropanol, glicoléter), cosolventes, hidrótropos (por ejemplo, cumolsulfonato de sodio, sulfato de octilo, glucósido de butilo, butilglicol), reforzadores de detergencia, agentes desinfectantes, antiestáticos, agentes conservantes, sistemas de blanqueo y colorantes, así como agentes enturbiantes, tales como los descritos en la EP-A-522 556. La cantidad de tales suplementos no supera usualmente el 12 % en peso del auxiliar detergente. El límite inferior del agregado depende del tipo del suplemento y, por ejemplo, en colorantes puede ser inferior a 0,001 % en peso. De preferencia, la cantidad de auxiliares se encuentra entre 0,01 % en peso y 7 % en peso, en particular, entre 0,1 % y 4 % en peso.

Un material auxiliar y suplementario preferido son los colorantes, dado que con su agregado se pueden colorear de distinta forma las fases, lo que facilita la percepción visual de las fases separadas, así como también el seguimiento de la formación o separación de la emulsión, conformando aún más fácilmente el manipuleo del auxiliar.

Los auxiliares acordes con la invención pueden ser

elaborados mediante el mezclado directo de sus materiales de partida, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria. En consecuencia, otro objeto de la invención es un procedimiento para la elaboración de un auxiliar acorde con la invención mediante el mezclado directo de sus materiales de partida, su subsiguiente agitación y un reposo final del auxiliar para separar la emulsión temporaria

La separación de fases reversible es originada y establecida en sus características por medio de un juego recíproco complejo entre una serie de componentes. El tensoactivo presente puede conducir ya a la separación de fases acorde con la invención. En casos dados, recién el agregado suplementario del componente hidrófobo, soporte y/o perfume provoca la separación de fases. En otros casos es necesaria la incorporación de auxiliares de separación de fases.

Ejemplos

Los auxiliares E1 a E6 acordes con la invención se elaboraron en acordanza con lo descripto anteriormente. En la tabla 1 se reproducen sus composiciones en % en peso, los valores pH y la relación en volumen cuantificada de la fase superior I a la fase inferior II.

Tabla 1

Composición	E1	E2	E3	E4	E5	E6
éter de alcohol	1,0	1,0	-	-	-	-
graso C ₁₂₋₁₈ + 7 EO						
éter de alcohol	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5
graso C ₁₂₋₁₆ + 5,5 EO						
isodecanol + 6 EO	4,0	7,0	6,4	6,5	6,5	6,5
ácido ABS C ₁₀₋₁₃	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2
PPG-2-butiléter	3,0	3,0	5,0	5,0	5,0	5,0
di-n-octiléter	2,0	2,0	-	-	-	-
cumolsulfonato de sodio	-	-	2,0	2,0	2,0	1,0
ácido cítrico.1H ₂ O	7,0	3,0	5,5	4,0	8,5	7,0
KOH	5,7	2,59	4,7	-	-	-
NaOH	-	-	-	2,56	2,95	2,7
bicarbonato de sodio	-	-	1,0	1,0	-	-
aceite perfumado	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	3,0
(ver más abajo)						
glutaraldehido	-	0,05	0,05	0,05	-	-
Solvent Green 7	-	+ ^(a)	-	-	-	-
Reactive Yellow 25	+	+	+	+	+	+
agua totalmente desmineralizada	ad	ad	ad	ad	ad	ad
	100	100	100	100	100	100
valor pH	4,0	10,0	8,3	8,3	4,4	4,5
aspecto	turbi	casi	clara	clara	clara	clara
fase II/fase I	a/	clara	/	/	/	/
	casi	/	casi	casi	casi	casi
	clara	clara	clara	clara	clara	clara
relación	45:55	60:40	50:50	50:50	50:50	40:60
volumétrica II : I						
color fase II/fase I	amari	amari	amari	amari	amari	amari
	llo/	llo/	llo/	llo/	llo/	llo/
I	incol	amari	incol	incol	incol	incol
	oro	llo	oro	oro	oro	oro
		claro				

(a) < 0,01 % en peso

En los auxiliares E1 a E6 estaba contenido un aceite perfumado con una nota odorífera cítrica, constituido por 700,0 % en peso de aceite de naranja, 130,0 % en peso de α -pineno, 20,0% en peso de β -pineno, 95,0 % en peso de γ -pineno y 55,0 % en peso de aceite de Litsea Cubeba.

Además se elaboraron, análogamente, los agentes E1' a E6', los que, a diferencia con los medios E1 a E6, contenían una fresca nota odorífera frutal, constituida por 5,0% en peso de Dynascone 10, 7,5% en peso de Cyclovertal, 35,0% en peso de acetato de hexilo, 200,0% en peso de heptanoato de alilo, 5,0% en peso de butirato de amilo, 10,0% en peso de acetato de prenilo, 70,0% en peso de aldehído SOG C₁₄, 15,0% en peso de manzanato, 30,0% en peso de melusato, 200,0% en peso de acetato de orto-tert.butilciclohexilo, 5,0 % en peso de aldehído cinámico, 10,0 % en peso de acetato de isobornilo, 2,5 % en peso de dihidroflorifona TD, 100,0 % en peso de Floramat, 30,0 % en peso de alcohol feniletílico, 105,5% en peso de geraniol, 150,0 % en peso de salicilato de ciclohexilo y 20,0% en peso de citronelol.

Finalmente se elaboraron, análogamente, los agentes E1" a E6", los que, a diferencia con los medios E1 a E6, contenían una fresca nota odorífera floral, constituida por 250,0% en peso de aceite de bergamota, 50,0% en peso de aceite de limón de Messina, 2,0% en peso de citronelal, 50,0% en peso de aceite dulce de naranja, 50,0% en peso de aceite de

lavanda, 50,0% en peso de terpineol, 100,0% en peso de lialial, 80,0 % en peso de alcohol feniletílico, 100,0 % en peso de citronelol, 20,0 % en peso de geraniol, 60,0 % en peso de acetato de bencilo, 50,0 % en peso de isoraldeina 70, 30,0 % en peso de Ylang, 1,0 % en peso de Ambroxan al 10 % en IPM, 47,0% en peso de heliotropina y 60,0% en peso de habanolida.

El auxiliar mostraba dos fases continuas que formaban una emulsión temporaria cremosa al ser agitadas. También luego de repetidas agitaciones se formaban nuevamente fases separadas al dejarlo en reposo.

Se ensayó la estabilidad al almacenamiento evaluando al auxiliar tras un almacenamiento de cuatro semanas a temperatura ambiente de 20°C, a una temperatura elevada de 40°C o en el frío, a una temperatura de 5°C. El auxiliar no exhibía - independientemente de la temperatura de almacenamiento - ninguna modificación observable y, en particular, el auxiliar se podía transformar reversiblemente en la emulsión temporaria por medio de agitaciones repetidas.

Los auxiliares fueron evaluados por personas actuantes como ópticamente atractivos y de manipulación sencilla, y lograban buenos resultados de limpieza- tanto en forma diluida como sin diluir -, en particular, en la eliminación de suciedades grasosas de la suciedad originada en la cocina mediante la preparación de comidas grasosas o aceitosas.

REIVINDICACIONES

1- Auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación, caracterizado porque, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50 % en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecylbencensulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, 2 % en peso de butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C_8-10)glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico. $1H_2O$, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua.

2- Auxiliar acorde con la reivindicación 1, caracterizado porque las fases continuas I y II están limitadas entre sí por una interfase nítida.

3- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque una o las dos fases continuas I y II contienen fracciones, preferentemente, de 0,1 % en volumen a 25 % en volumen, en particular, 0,2 % en volumen a 15 % en volumen, con respecto al volumen de la fase continua considerada, de la otra fase como dispersante.

4- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque una o las dos fases continuas I y II contienen fracciones, preferentemente, de 0,1 % en volumen a 25 % en volumen, en particular, 0,2 % en volumen a 15 % en volumen, con respecto al volumen de la fase continua considerada, de la otra fase como dispersante.

5- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, junto a las fases continuas I y II se encuentra emulsionada una fracción de una de las dos fases en la otra fase, donde esta emulsión está limitada mediante dos interfases nítidas, una superior y otra inferior, con respecto a las cuales quedan limitadas las fracciones de las fases I y II no participantes en la emulsión.

6- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** contiene a la fase I y a la fase II en una relación volumétrica de 90:10 a 10:90, preferentemente, de 75:25 a 25:75 y, en particular, de 65:35 a 35:65.

7- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene tensoactivos no iónicos, preferentemente, del grupo de los alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres, los alquilpoliglicósidos y sus mezclas.

8- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones

ciones precedentes, caracterizado porque contiene, adicionalmente, tensoactivos aniónicos, preferentemente, del grupo de los alquil(C₆₋₂₂)sulfatos, los alquil(C₆₋₂₂)étersulfatos, los alquil(C₆₋₂₂)bencensulfonatos y mezclas de los mismos.

9- Auxiliar acorde con la reivindicación precedente, caracterizado porque contiene a lo menos un tensoactivo aniónico en la forma de su sal de potasio.

10- Auxiliar acorde con una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene, como tensoactivos no iónicos, alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres y/o alquilpoliglicósidos, y como tensoactivos aniónicos, alquil(C₆₋₂₂)bencensulfonatos, alquil(C₆₋₂₂)sulfatos y/o alquil(C₆₋₂₂)étersulfatos, en particular, alquil(C₆₋₂₂)bencensulfonatos y alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres.

11- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene adicionalmente componentes hidrófobos del grupo de los dialquiléteres con restos alquilo C₄ a C₁₄ iguales o distintos, en particular, dioctiléter, alquilen(C₂₋₄)glicoles monómeros o polimerizados eterificados o esterificados, hidrocarburos con un rango de ebullición de 100°C a 300°C, en particular, de 140°C a 280°C, aceites etéricos, en particular, limoneno y aceite de pino, y mezclas de los mismos, en particular, mezclas de dos o tres de los componentes hidrófobos mencionados.

12- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene agentes separadores de fase adicionales, preferentemente, del grupo de los cloruros y sulfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular, cloruro y sulfato de sodio y de potasio, así como cloruro y sulfato de amonio o mezclas de los mismos.

13- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene soportes adicionales, preferentemente, del grupo de los citratos, gluconatos, nitrilotriacetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, así como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, amoníaco y aminas, en particular, mono- y trietanolamina, o mezclas de los mismos.

14- Auxiliar acorde con la reivindicación precedente, caracterizado porque contiene citrato del grupo constituido por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, así como de mono-, di- y trietanolamonio, preferentemente, citrato de mono-, di- y trietanolamonio, o mezclas de los mismos, en particular, citrato de sodio y, con extrema particularidad, citrato de potasio.

15- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene uno o varios aceites perfumados.

16- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones

ciones precedentes, caracterizado porque contiene una o varias enzimas.

17- Procedimiento para elaborar un auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes mediante el mezclado directo de sus insumos, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria.

18- Empleo de un auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes en la limpieza de superficies duras.

19- Empleo de aceites perfumados en un auxiliar detergente líquido multifase con a lo menos dos fases continuas que presenta a lo menos una fase inferior acuosa I, así como una fase superior II, acuosa o no, no miscible con la primera y que se puede transformar temporalmente en una emulsión por agitación en el mejoramiento del rendimiento detergente.

R E S U M E N

Auxiliar detergente acuoso multifasebasado en tensoactivos no iónicos

Se puede emplear un auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación y que contiene, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50 % en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecilbencensulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, 2 % en peso de butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C_{8-10})glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico. $\cdot 1H_2O$, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua, en la limpieza de superficies duras, pudiendo elaborarlo mediante el mezclado directo de sus insumos, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria.

69
1

Auxiliar detergente acuoso multifase que contiene tensoactivos, procedimiento para su elaboración y empleo del mismo y de aceites perfumados

M E M O R I A D E S C R I P T I V A .

La invención se refiere a auxiliares detergentes líquidos acuosos multifase basados en tensoactivos no iónicos, los que se pueden emulsionar temporalmente por agitación y utilizar en la limpieza de superficies duras, un procedimiento para su elaboración y su empleo en la limpieza de superficies duras.

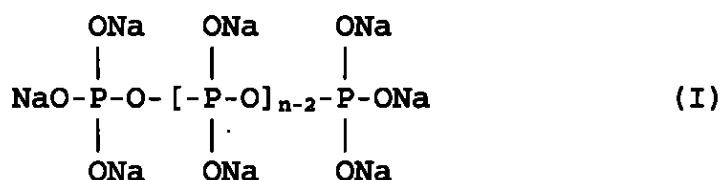
Los auxiliares detergentes utilizables universalmente para la limpieza del hogar y la industria se conocen como detergentes multipropósito, y representan, preponderantemente, productos líquidos acuosos neutros a débilmente alcalinos, conteniendo 1% en peso a 30% en peso de tensoactivos, 0 % en peso a 5 % en peso de soportes - promotores de viscosidad - (por ejemplo, citratos, gluconatos, soda, policarboxilatos), 0 % en peso a 10 % en peso de hidrótropos (por ejemplo, alcoholes, urea), 0 % en peso a 10 % en peso de solventes solubles en agua (por ejemplo, alcoholes, glicoléteres), así como, arbitrariamente, entre otros, auxiliares protectores de la piel, colorantes y fragancias. Por lo contrario, para su utilización en el ámbito sanitario, a modo de los denominados detergentes para baños, tales auxiliares detergentes se ajustan frecuentemente a medio ácido, mediante el agregado de ácidos, a los fines de eliminar más fácilmente las manchas de cal y de agua. Su utilización se lleva a cabo generalmente por medio de soluciones aproximadas al 1 % en

20
A

peso, pero también sin diluir, para quitar manchas localmente. También se encuentran en el comercio auxiliares detergentes listos para usar, denominados detergentes en aerosol.

Tal tipo de detergentes líquidos se encuentran usualmente a modo de soluciones o dispersiones homogéneas y estables. El empleo en tales auxiliares detergentes de componentes determinados, en particular, hidrófobos, puede conducir, sin embargo, a perder esta homogeneidad y obtener auxiliares inhomogéneos, cuya aceptación es menor por parte de los usuarios. En tales casos se requiere la formulación alternativa de auxiliares que, a pesar de su inhomogeneidad, presentan una apariencia externa y una forma de aplicación aceptables.

La solicitud de patente europea 116 422 describe un champú para cabello o cuerpo con dos fases acuosas dispersables entre sí temporalmente, en el que las dos fases son miscibles en agua con relaciones arbitrarias. La fase superior contiene aquí 8 % en peso a 25 % en peso, con respecto a la composición total, de a los menos un tensoactivo, y la fase inferior a lo menos 6 % en peso, con respecto a la composición total, de hexametáfosfato de sodio que responde a la fórmula I,



en la que n representa un valor medio aproximado a 12. Opcionalmente, en la fase inferior se pueden encontrar otras sales de soportes. A modo de tensoactivos pueden estar comprendidos tensoactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y/o no iónicos,

71
7

entre los que se prefiere que esté comprendido a lo menos un tensoactivo aniónico.

Por medio de las solicitudes de patente alemanas 195 01 184, '187, '188 (Henkel KGaA) se conocen auxiliares para tratamiento de cabello en la forma de sistemas de dos fases que presentan una fase acuosa y una oleosa, donde la fase oleosa está basada en aceites de silicona o de parafina, siendo miscibles por corto tiempo mediante una acción mecánica.

La solicitud de patente alemana no publicada 19859774.6 da a conocer un auxiliar de dos fases con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecilbensulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C₁₀₋₁₄ + 1 PO + 1 EO, butiléter de alcohol graso C₁₂₋₁₄ + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C₈₋₁₀)glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico.1H₂O, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua.

El objetivo de la presente invención era poner a disposición auxiliares para la limpieza de superficies duras de igual rendimiento y estables al almacenamiento, en una forma inhomogénea definida, fácilmente manipulable y aceptable para el usuario.

El objeto de la invención es un auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación y que, con respecto a la cantidad to-

tal de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50 % en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecilsulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C₁₀₋₁₄ + 1 PO + 1 EO, 2 % en peso de butiléter de alcohol graso C₁₂₋₁₄ + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C₈₋₁₀)glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico.1H₂O, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua.

Objeto de la invención es, asimismo, el empleo de un auxiliar acorde con la invención en la limpieza de superficies duras.

En el marco de la presente invención, bajo temporario se entiende que, a temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C y en el lapso de 2 minutos a 10 horas, procede la separación en fases del 90 % de la emulsión obtenida por agitación, y el restante 2 % de la separación al estado de fases anterior a la agitación procede en otros 15 minutos a 50 horas.

Además, en el marco de la presente invención - en tanto no esté expresamente indicada otra cosa - es también posible el empleo de una sal como la del correspondiente par ácido/base de la misma, que genera recién *in situ* la sal o su solución por neutralización, aunque la alternativa considerada no esté formulada explícitamente en la presente experiencia. En este sentido, el citrato de calcio y la combinación ácido cítrico/hidróxido de potasio o el alquilbencensulfonato de potasio y la combinación ácido alquilbencensulfónico/hi-

dróxido de potasio representan alternativas equivalentes.

Finalmente, en el marco de la invención se puede incorporar un componente determinado para obtener diversos resultados, describiéndose a continuación repetidamente adrede su incorporación. Esto es particularmente válido para el ácido cítrico, incorporado tanto a modo ácido para ajustar el valor pH del medio como a modo de auxiliar separador de ases y soporte, así como para los sulfoácidos anionactivos, que actúan asimismo como ácidos y también como tensoactivos aniónicos.

Los auxiliares acordes con la invención se destacan por una elevada capacidad de limpieza en su aplicación tanto diluida como sin diluir, en particular, de suciedades grasas. Además, los auxiliares presentan un comportamiento residual conveniente. Las fases individuales son estables durante largo tiempo en el medio sin que formen, por ejemplo, depósitos, y la transformación en una emulsión temporaria también se mantiene reversible luego de numerosas agitaciones. Para ello se supone que actúa el carácter no iónico del tensoactivo. Los auxiliares posibilitan también la incorporación estable de componentes que se pueden incorporar establemente en las soluciones, emulsiones o microemulsiones acuosas estables monofase solo por medio del agregado de solventes, cosolventes o emulsionantes, en particular, de los componentes hidrófobos y aceites perfumados descriptos a continuación. Además, la separación de los materiales contenidos en fases distintas puede promover la estabilidad química del auxiliar.

Fases

En el caso más simple, el auxiliar acorde con la invención está constituido por una fase inferior continua, la fase I completa, y una fase superior continua, la fase II completa. No obstante, una o varias fases continuas de un auxiliar acorde con la invención pueden contener también partes de otra fase en forma emulsionada, de modo que en tal auxiliar esté presente, por ejemplo, la fase I, en parte como fase I continua, que representa a la fase continua inferior continua del auxiliar y, por otra parte, como fase I discontinua, emulsionada en la fase continua superior II. Para la fase II y otras fases continuas es válido lo análogo.

En una forma de realización preferida de la invención, las fases continuas I y II están limitadas por una interfase nítida.

En otra forma de realización preferida de la invención, una o las dos fases continuas I y II contienen fracciones, preferentemente, de 0,1 % en volumen a 25 % en volumen, en particular, 0,2 % en volumen a 15 % en volumen, con respecto al volumen de la fase continua considerada, de la otra fase como dispersante. Aquí, la fase continua I o II queda entonces disminuida en la fracción volumétrica de dispersante distribuido en la otra fase. Aquí se prefieren particularmente auxiliares en cuya fase II está emulsionada la fase I en cantidades de 0,1 % en volumen a 25 % en volumen, preferentemente, 0,2 % en volumen a 15 % en volumen, con respecto al volumen de la fase II.

En una forma de realización también preferida de la invención, junto a las fases continuas I y II se encuentra

emulsionada una fracción de una de las dos fases en la otra fase, donde esta emulsión está limitada mediante dos interfaces nítidas, una superior y otra inferior, con respecto a las cuales quedan limitadas las fracciones de las fases I y II no participantes en la emulsión.

Los auxiliares acordes con la invención contienen a la fase I y a la fase II en una relación volumétrica de 90:10 a 10:90, preferentemente, de 75:25 a 25:75 y, en particular, de 65:35 a 35:65.

Tensoactivos

Los auxiliares acordes con la invención pueden contener, junto a los tensoactivos no iónicos, tensoactivos aniónicos, anfóteros o catiónicos, o mezclas de uno, varios o de todos estos tensoactivos. Los auxiliares contienen tensoactivos en cantidades, referidas a la composición, de 0,01 % en peso a 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 1 % en peso a 15 % en peso, con particular preferencia, de 3 % en peso a 12 % en peso y, con suma preferencia, de 5 % en peso a 10 % en peso, por ejemplo, 6, 9, 9,1, o 9,2 % en peso.

Tensoactivos no iónicos

Tensoactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres, alquilpoliglicósidos, así como tensoactivos que contienen nitrógeno o también dialquil(C₁₋₁₂)sulfosuccinato, o mezclas de los mismos, en particular, de los dos primeros. Los auxiliares contienen tensoactivos no iónicos en cantidades, referidas a la composición, de 0,01 % en peso a 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 %

en peso a 20 % en peso, en particular, de 0,5 % en peso a 14 % en peso, con particular preferencia, de 1 % en peso a 10 % en peso y, con suma preferencia, de 3 % en peso a 10 % en peso, por ejemplo, 5, 7,9 u 8 % en peso. Con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, el auxiliar contiene tensoactivos no iónicos en una cantidad, preferentemente, de 60 % en peso a 100 % en peso, en particular, de 70 % en peso a 95 % en peso y, con particular preferencia, de 80 % en peso a 90 % en peso, por ejemplo, 83, 87 u 89 % en peso.

Los alquil(C₆₋₂₂)alcoholpolipropilenglicol/polietilenglicoléteres representan conocidos tensoactivos no iónicos. Los mismos pueden describirse por medio de la fórmula II



en la que R₁ representa un resto alquilo y/o alqueno alifático, lineal o ramificado, con 8 a 18 átomos de carbono, p es 0 o una cifra de 1 a 3 y e una cifra de 1 a 20.

Los alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres que responden a la fórmula II se pueden obtener por adición de óxido de propileno y/u óxido de etileno a alquilalcoholes, preferentemente, en alcoholes oxo, que son alcoholes primarios ramificados obtenidos en la oxosíntesis, o en alcoholes grasos. Ejemplos típicos son los poliglicoléteres que responden a la fórmula II, en los que R¹ representa un resto alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, p a 0 a 2 y e a 2 a 7. Representantes preferidos son, por ejemplo, éter de alcoholes grasos C₁₀₋₁₄ + 1 PO + 6 EO (p = 1, e = 6), éter de alcoholes grasos C₁₀₋₁₆ + 5,5 EO (p = 0, e = 5,5), éter de alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ + 7 EO (p = 0, e = 7) e isodecanol + 6 EO (R¹ = mezcla de isómeros

27
7

de restos de alcoholes oxo C_{10} , $p = 0$, $e = 6$), así como mezclas de los mismos.

También se pueden emplear alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoléteres bloqueados en el grupo terminal, es decir, compuestos en los que el hidroxilo libre de la fórmula II está eterificado. Los alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoléteres bloqueados en el grupo terminal se pueden obtener mediante los respectivos métodos de la química orgánica preparativa. De preferencia, se hacen reaccionar alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoles con halogenuros de alquilo en presencia de bases, en particular, cloruro de butilo o de bencilo. Ejemplos típicos son los éteres mezcla que responden a la fórmula II, en los que R^1 representa un resto de alcohol graso técnico, preferentemente, un resto C_{12-14} de un alquilo de coco, p a 0 y e a 5 - 10, bloqueado con un grupo butilo.

Tensoactivos no iónicos preferidos son también los alquilpoliglicósidos (APG) que responden a la fórmula III



en los que R^2 representa un resto alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, saturado o insaturado, lineal o ramificado, $[G]$ a un resto de hidrato de carbono enlazado glicosídicamente y x a una cifra de 1 a 10. Los APG son tensoactivos no iónicos y representan materiales conocidos que pueden ser obtenidos mediante los respectivos métodos de la química orgánica preparativa. El valor índice x en la fórmula III indica el grado de oligomerización (grado DP), es decir, la distribución de los mono- y oligoglicósidos, y representa una cifra entre 1 y 10. En tanto x debe ser una cifra entera en un compuesto de-

terminado, pudiendo aquí adoptar, sobre todo, el valor $x = 1$ a 6, el valor x para un alquilglicósido determinado es una magnitud analítica determinada por cálculo que representa, generalmente, una cifra quebrada. De preferencia se emplean alquilglicósidos con un grado medio de oligomerización x de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista de su aplicación tecnológica se prefieren alquilglicósidos cuyo grado de oligomerización es menor que 1,7 y se encuentra, preferentemente, entre 1,2 y 1,6. Como glicósido se emplea, preferentemente, xilosa, pero, en particular, glucosa.

El resto alquilo o alquenilo R^2 (fórmula III) se puede derivar de los alcoholes primarios con 8 a 22, preferentemente, 8 a 14 átomos de carbono. Ejemplos típicos son los alcoholes caproílico, caprílico, cáprico y undecílico, así como sus mezclas técnicas, como se producen, por ejemplo, en el curso de la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos técnicos, o en el curso de la hidrogenación de aldehidos de oxosíntesis de ROELEN.

De preferencia, el resto alquilo o alquenilo R^2 se deriva de alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estarílico, alcohol isoestearílico o alcohol oleílico. También se pueden mencionar alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquidílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol arucílico, así como sus mezclas técnicas.

A modo de otros tensoactivos no iónicos pueden estar contenidos tensoactivos nitrogenados como, por ejemplo, polihidroxiamidas de ácidos grasos, por ejemplo, glucamidas,

etoxilatos de alquilaminas, dioles vecinales y/o amidas de ácidos grasos que poseen 10 a 22 átomos de carbono, preferentemente, 12 a 18 átomos de carbono. El grado de etoxilación de estos compuestos se encuentra aquí, generalmente, entre 1 y 20 y, preferentemente, entre 3 y 10. Se prefieren los derivados de etanolamidas con ácidos de alcanos con 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente, con 1 a 16 átomos de carbono. A los compuestos particularmente preferidos pertenecen las monoetanolamidas de los ácidos láurico, mirístico y palmítico.

Tensoactivos aniónicos

Tensoactivos aniónicos adecuados son los preferidos sulfatos de alquilo C_{6-22} , alquilétersulfatos C_{6-22} , es decir, los productos obtenidos de la sulfatación de los alcoholéteres que responden a la fórmula II, y/o sulfoácidos anionactivos o sus sales, pero también amidoétersulfatos de ácidos carbónicos C_{6-22} , y mono- y dialquil(C_{1-12})sulfosuccinatos, alquil(C_{6-22})poliglicolétercarboxilatos, N-tauridas de acilo C_{6-22} , N-sarcosinatos C_{6-22} y alquil(C_{6-22})isetionatos y mezclas de los mismos.

En el sentido de la enseñanza acorde con la invención, ácidos sulfónicos anionactivos son aquellos que responden a la fórmula



y portan un resto hidrocarburo R parcial o totalmente lineal y/o ramificado y/o cíclico, así como parcial o totalmente saturado y/o insaturado y/o aromático, por ejemplo, ácidos alcan(C_{6-22})sulfónicos, ácidos α -olefin(C_{6-22})sulfónicos, ácidos grasos C_{6-22} sulfonados y ácidos alquil(C_{1-22})aren(C_{6-10})sulfóni-

cos, tales como los ácidos alquil(C_{1-22})bencensulfónicos o alquil(C_{1-22})naftalensulfónicos, preferentemente, ácidos alquil(C_{8-16})bencensulfónicos lineales, en particular, ácidos alquil(C_{10-14})bencensulfónicos, ácidos alquil(C_{10-13})bencensulfónicos y ácidos alquil(C_{12})bencensulfónicos lineales.

Los tensoactivos aniónicos se emplean en la forma de sus sales de metales alcalinos o alcalino térreos, en particular, de las sales de sodio, potasio y magnesio, así como de sales de amonio y mono-, di- o trialquilamonio, así como, en el caso de los ácidos sulfónicos anionactivos, también en la forma de sus ácidos, por ejemplo, ácido dodecilbencensulfónico. Al emplear ácidos sulfónicos, los mismos son neutralizados - total o parcialmente, de acuerdo con el valor pH a ser ajustado del auxiliar - , para obtener las sales mencionadas anteriormente, usualmente *in situ*, con una o varias bases adecuadas, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular, los hidróxidos de sodio, potasio y magnesio, así como amoníaco, mono-, di- o trietanolamina. Los auxiliares contienen tensoactivos aniónicos en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a menos de 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 0,5 % en peso a 10 % en peso y, con particular preferencia, de 0,7 % en peso a 5 % en peso, por ejemplo, 1 % en peso o 1,2 % en peso.

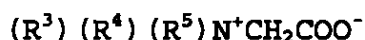
Al emplear los alquilbencensulfonatos preferidos se pueden producir turbideces en el sector de la interfase existente entre las fases I y II, en particular, con un elevado contenido de cloruro de sodio y/o en el ajuste del valor pH

con hidróxido de sodio. Este problema es atacado mediante el ácido cítrico o el citrato. Otra mejora se produce con la neutralización del ácido alquilbencensulfónico con hidróxido de potasio, el que actúa, a este respecto, en forma particularmente positiva en la separación de fases, la limpidez de las fases, así como en la nitidez y pobreza o ausencia de turbidez de la interfase existente entre las fases.

Debido a sus propiedades antiespumantes, los auxiliares acordes con la invención también pueden contener jabones, es decir, sales alcalinas o de amonio de ácidos grasos C_6-C_{22} , saturados o insaturados. Los jabones pueden ser incorporados en una cantidad de hasta 5 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 2 % en peso.

Tensoactivos anfóteros

Tensoactivos anfóteros adecuados con, por ejemplo, betaínas, que responden a la fórmula



en la que R^3 representa un resto alquilo con 8 a 25 átomos de carbono, preferentemente, con 10 a 21 átomos de carbono, en casos dados, interrumpidos con heteroátomos o grupos de heteroátomos, y R^4 , así como R^5 , restos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono iguales o diferentes, en particular, alquil(C_{10-22})dimetilcarboximetilbetaína y alquil(C_{11-17})amidopropildimetilcarboximetilbetaína. Los medios contienen tensoactivos anfóteros en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a 15 % en peso, preferentemente, de 0,01 % en peso a 10 % en peso y, en particular, de 0,1 % en peso a 5 % en peso.

Tensoactivos catiónicos

Tensoactivos catiónicos adecuados son, entre otros, los compuestos de amonio cuaternario que responden a la fórmula



en la que R^6 a R^9 representan cuatro restos alquilo iguales o distintos, en particular, dos cortos y dos largos, y X^- un anión, en particular, un ión halogenuro, por ejemplo, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de alquibencildidecilamonio y sus mezclas. Los auxiliares contienen tensoactivos catiónicos en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a 10 % en peso, preferentemente, de 0,01 % en peso a 5 % en peso y, en particular, de 0,1 % en peso a 3 % en peso.

En una forma preferida de la invención, los auxiliares acordes con la invención contienen, juntos, tensoactivos no iónicos y aniónicos, preferentemente, alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoléteres y/o alquilpoliglicósidos junto a alquil(C_{6-22})bencensulfonatos, alquil(C_{6-22})sulfatos y/o alquil(C_{6-22})étersulfatos, en particular, alquil(C_{6-22})alcoholpoliglicoléteres y alquil(C_{6-22})bencensulfonatos.

Componentes hidrófobos

En una forma de realización particularmente conveniente de la invención, los auxiliares contienen uno o varios componentes hidrófobos. Los componentes hidrófobos no solo mejoran la acción detergente con respecto a impurezas hidrófobas como manchas de grasa, sino que influyen también positivamente en la separación de fases y su reversibilidad. Aquí, la forma inhomogénea definida de los auxiliares multifase acordes con la invención posibilita una incorporación

estable - en particular, también en mayores cantidades - de los componentes hidrófobos, los que pueden ser incorporados en forma estable mayormente en cantidades muy limitadas en soluciones, emulsiones estables o microemulsiones estables acuosas monofase por medio del agregado de solventes, cosolventes o emulsionantes.

Componentes hidrófobos adecuados son, por ejemplo, dialquiléteres con restos alquilo C_4 a C_{14} iguales o distintos, en particular, dioctiléter; con alcoholes alifáticos o aromáticos, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *tert.*-butanol o fenol, o ácidos carbónicos, por ejemplo, ácidos acético o carbónico, monómeros u homo- o heteropolímeros eterificados o esterificados, en particular, monómeros, así como homodí- y homotrímeros, alquilen(C_2 - C_4)glicoles, por ejemplo, los distribuidos por la firma Dow Chemical bajo la denominación comercial Dowanol[®], así como los distribuidos por la firma Arco Chemical bajo la denominación comercial Arcosolv[®] y Arconate[®], y los productos designados a continuación por medio de la nomenclatura INCI, según *International Cosmetic Ingredient Dictionary*, de *The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)*, por ejemplo, butoxidiglicol (Dowanol[®] DB), metoxidiglicol (Dowanol[®] DM), PPG-2-metiléter (Dowanol[®] DPM), acetato de PPG-2-metiléter (Dowanol[®] DPMA), PPG-2-butiléter (Dowanol[®] DPnB), PPG-2-propiléter (Dowanol[®] DPnP), butoxietanol (Dowanol[®] EB), fenoxietanol (Dowanol[®] EPh), metoxiisopropanol (Dowanol[®] PM), acetato de PPG-1-metiléter (Dowanol[®] PMA), butoxiisopropanol (Dowanol[®] PnB), propilenglicolpropiléter (Dowanol[®] PNP), fe-

noxiisopropanol (Dowanol[®] PPh), PPG-3-metiléter (Dowanol[®] TPM) y PPG-3-butiléter (Dowanol[®] TPnB), así como etoxiisopropanol (Arcosolv[®] PE), tert.-butoxiisopropanol (Arcosolv[®] PTB), PPG-2-tert.-butiléter (Arcosolv[®] DPTB) y carbonato de propileno (Arconate[®] PC), en particular, PPG-2-propiléter (Dowanol[®] DPnP); hidrocarburos con un rango de ebullición de 100 °C a 300 °C, en particular, de 140 °C a 280 °C, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos con un rango de ebullición de 145°C a 200°C, isoparafinas con un rango de ebullición de 200°C a 260°C, aceites etéricos, en particular, limoneno y aceite extraído de raíces y tocones de pino, y también mezclas de tales componentes hidrófobos, y también mezclas de estos componentes hidrófobos, en particular, mezclas de dos o tres de los mencionados componentes hidrófobos.

Mezclas preferidas de componentes hidrófobos son las mezclas de distintos dialquiléteres, de dialquiléteres y alquilen(C₂₋₄)glicoles monómeros o polimerizados eterificados o esterificados, de dialquiléteres e hidrocarburos, de alquiléteres y aceites etéricos, de hidrocarburos y aceites etéricos, de dialquiléteres, hidrocarburos y aceites etéricos, y mezclas de los mismos. Mezclas particularmente preferidas de componentes hidrófobos son aquellas de dialquiléteres y alquilen(C₂₋₄)glicoles monómeros o polimerizados eterificados o esterificados, por ejemplo, di-n-octiléter y dipropilenglicol-n-butiléter (PPG-2-propiléter).

Los auxiliares contienen componentes hidrófobos en cantidades, con respecto a la formulación, de 0% en peso a 20% en peso, preferentemente, de 0,1% en peso a 15% en peso,

en particular, de 1% en peso a 12% en peso, con particular preferencia, de 2% en peso a 10% en peso y, con suma preferencia, de 3% en peso a 8% en peso, por ejemplo, 5 % en peso.

Soportes

Además, los auxiliares acordes con la invención pueden contener uno o varios de otros soportes. Soportes adecuados son, por ejemplo, citratos, gluconatos, nitrilotriacetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, en particular, gluconato, citrato y nitrilotriacetato de sodio, así como carbonato y bicarbonato de sodio y de potasio, así como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular, hidróxido de sodio y de potasio, amoníaco y aminas, en particular, mono- y trietanolamina, o sus mezclas. Aquí también se toman en consideración las sales de los ácidos glutárico, succínico, adípico, tartárico y bencenhexacarbónico, así como fosfonatos y fosfatos, por ejemplo, hexametafosfato de sodio, así como una mezcla de ortofosfatos condensados que responden a la fórmula I, en la que n representa un valor promedio de aproximadamente 12. Los auxiliares contienen soportes en cantidades, referidas a la composición, de 0 % en peso a 30 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 1 % en peso a 15 % en peso y, con particular preferencia, de 2 % en peso a 10 % en peso. Los soportes actúan aquí adicionalmente como agentes separadores de fases.

Un soporte preferido es el citrato del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos, amonio, así como de mono-, di- o trietanolamina, preferentemente, el citrato de mono-,

di- o trietanolamonio o sus mezclas, en particular, citrato de sodio y, con suma preferencia, citrato de potasio, dado que los citratos reúnen en sí, de manera particularmente conveniente, propiedades de soporte y de auxiliar de separación de fases.

Un soporte particularmente preferido es el hidróxido de potasio, dado que actúa en forma particularmente positiva en la separación de fases, en la limpidez y brillantez de las mismas, así como en la nitidez y pobreza o ausencia de turbidez de la interfase existente entre las fases.

En el caso de que el soporte deba actuar asimismo a modo de tampón estabilizador de valor pH, se incorporan carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, soda, preferentemente y en particular, junto con ácido cítrico o citrato de sodio o de potasio -en casos dados, generado *in situ* a partir de ácido cítrico y el hidróxido - donde la relación en peso del carbonato y/o bicarbonato a ácido cítrico o citrato, con respecto al ácido cítrico, es, preferentemente, de 10:1 a 1:20, en particular, de 1:1 a 1:10, con particular preferencia, de 1:3 a 1:7 y, con suma preferencia, de 1:3,5 a 1:6, por ejemplo, de 1:4 o 1:5,5.

Aceites perfumados

Con preferencia, el auxiliar acorde con la invención contiene además uno o varios aceites perfumados, dado que, junto con la acción odorizante, apoyan la separación de fases y mejoran notablemente el rendimiento de limpieza - en particular, en cantidades superiores a 0,9 % en peso- . Jus-

tamente los aceites perfumados generan generalmente problemas en su incorporación, en particular, en mayores cantidades, en soluciones, emulsiones o microemulsiones acuosas estables monofase, requiriendo el empleo de solventes, cosolventes o emulsionantes, sin por ello poder estabilizar mayores contenidos de aceites perfumados. Aquí aporta la gran ventaja de la forma inhomogénea definida del auxiliar multifase acorde con la invención, que posibilita la incorporación estable de aceites perfumados, en particular, también en mayores cantidades.

Otro objeto de la invención es, en consecuencia, el empleo de aceites perfumados en un auxiliar detergente líquido multifase con a lo menos dos fases continuas que presenta a lo menos una fase inferior acuosa I, así como una fase superior II, acuosa o no, no miscible con la primera y que se puede transformar temporalmente en una emulsión por agitación, en el mejoramiento del rendimiento detergente. En los auxiliares acordes con su aplicación se trata, preferentemente, de un auxiliar detergente líquido multifase acuoso que contiene tensoactivos y presenta a lo menos dos fases continuas con a lo menos una fase inferior acuosa I, así como una fase superior II, acuosa o no, no miscible con la primera, en particular, de un auxiliar acorde con la invención.

A los componentes de los aceites perfumados adecuados descriptos a continuación les están asignados números colocados entre comillas, por ejemplo, "(0,5)", los que se tratan de indicaciones ejemplificadoras de la composición del aceite perfumado considerado en % en peso con respecto al

87
20

aceite perfumado. Así, "geraniol (105,0)" significa que el aceite perfumado puede contener geraniol, por ejemplo, en una cantidad de 105,0 % en peso.

Un aceite perfumado adecuado, con una fresca nota odorífera frutal, contiene, por ejemplo, Dynascone 10 (0,5), Cyclovertal (7,5), acetato de hexilo (35,0), heptanoato de alilo (200,0), butirato de amilo (5,0), acetato de prenilo (10,0), aldehído SOG C₁₄ (70,0), manzanato (15,0), melusato (30,0), acetato de orto-tert.-butilciclohexilo (200,0), aldehído cinámico (5,0), acetato de isobornilo (10,0), dihidroflorifona TD (2,5), Floramat (100,0), alcohol feniletílico (30,0), geraniol (105,5), salicilato de ciclohexilo (150,0) y citronelol (20,0).

Un aceite perfumado adecuado, con una fresca nota odorífera floral, contiene, por ejemplo, aceite de bergamota (250,0), aceite de limón de Messina (50,0), citronelal (2,0), aceite dulce de naranja (50,0), aceite de lavanda (50,0), terpineol (50,0), lilial (100,0), alcohol feniletílico (80,0), citronelol (100,0), geraniol (20,0), acetato de bencilo (60,0), isoraldeína 70 (50,0), Ylang (30,0), Ambroxan al 10 % en IPM (1,0), heliotropina (47,0) y habanolida (60,0).

Un aceite perfumado adecuado, con una nota odorífera cítrica, contiene, por ejemplo, aceite de naranja (710,0), α -pineno (130,0), β -pineno (20,0), γ -pineno (95,0) y aceite de Litsea Cubeba (55,0).

El contenido de uno o varios aceites perfumados es usualmente de 0,1 % en peso a 15 % en peso, preferentemente, de 0,5 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 1 % en pe-

so a 5 % en peso, con particular preferencia, de 1,5 % en peso a 4 % en peso y, con suma preferencia, de 2 % en peso a 3 % en peso, por ejemplo, de 2,5 % en peso.

Enzimas

En una forma de realización particular de la invención, el auxiliar contiene una o varias enzimas.

Se adecuan las enzimas usuales en los auxiliares detergentes y de limpieza, por ejemplo, proteasas (por ejemplo, *BLAP*[®] 260 L, *BLAP*[®] S 260 SLD, *BLAP*[®] 260 ALD, *BLAP*[®] 260 LD y *BLAP*[®] S 260, de la firma Biozym, o *Durazym*[®], *Savinasa*[®] y *Alcalasa*[®], de la firma Novo Nordisk), amilasas (por ejemplo, *Termamyl*[®], de la firma Novo Nordisk), celulasas (por ejemplo, *KAC*[®] 500, de la firma Kao, *Celluzime*[®], de la firma Novo Nordisk), lipasas (por ejemplo, *Lipolasa*[®] 100 L y *Lipolasa*[®] 100 T, de la firma Novo Nordisk) y peroxidasas, así como reductasas.

Los tensoactivos no iónicos en general, y los alquilpoliglicósidos en especial, mejoran la estabilidad al almacenamiento de la forma de realización que contiene enzimas, así como el ácido cítrico o sus sales y también los componentes hidrófobos, en particular, los monómeros o polímeros - en casos dados, eterificados o esterificados - de alquilen(C₂-₄)glicoles, por ejemplo, los distribuidos bajo la denominación comercial *Dowanol*[®], *Arcosolv*[®] y *Arconate*[®], así como polietilenglicoles y sus derivados. Aquí actúan favorablemente las multifases del auxiliar sobre la estabilidad de las enzimas, que se supone se debe atribuir al enriquecimiento de enzimas en la fase superior II, menos iónica - en el sentido de la fuerza iónica - y más rica en los componentes estabiliza-

dores mencionados anteriormente.

Sustancias activas antimicrobianas

Para contrarrestar los microorganismos, el auxiliar detergente puede contener sustancias activas antimicrobianas. Aquí se diferencia, de acuerdo con el espectro y la acción antimicrobianos, entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Sustancias importantes de estos grupos son, por ejemplo, cloruros de benzalconio, alquilarylsulfonatos, fenoles halogenados y acetato de fenilmercurio. En el sentido de la enseñanza acorde con la invención, las expresiones acción y sustancia antimicrobianas poseen el significado usual en la especialidad, reproducido, p.ej., por K. H. Wallhäusser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung: Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5. Aufl. - Stuttgart; New York: Thieme, 1995), donde se pueden incorporar todas las sustancias con acción antimicrobiana descriptas allí. Sustancias activas antimicrobianas adecuadas se seleccionan, preferentemente, del grupo constituido por los alcoholes, aminas, aldehidos, ácidos antimicrobianos o sus sales, ésteres de ácidos carbónicos, amidas de ácidos, fenoles, derivados fenólicos, difenilos, difenilalcanos, derivados ureicos, acetales o formales de oxígeno, acetales o formales de nitrógeno, benzamidinas, isotiazolinas, derivados ftalimídicos, derivados piridínicos, compuestos tensoactivos antimicrobianos, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de iodo-2-propinil-butilo, iodo, iodóforos, compuestos de peróxido, compuestos halogenados, así

como mezclas arbitrarias de los anteriores.

La sustancia activa antimicrobiana se puede seleccionar aquí entre etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido dihidracético, *o*-fenilfenol, *N*-metilmorfolina-acetonitrilo (MMA), 2-bencilo-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-bromofenol), 4,4'-dicloro-2'-hidroxidifeniléter (diclosano), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter (triclosano), clorhexidina, *N*-(4-clorofenil)-*N*-(3,4-diclorofenil)-urea, dihidrocloruro de *N*-*N'*-(1-10-decan-diildi-1-piridinil-4-iliden)-bis-1-octanamina, *N*-*N'*-bis-(4-clorofenil)-3-12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamida, glucoprotaminas, compuestos cuaternarios tensoactivos con acción antimicrobiana, guanidinas, incluidas las bi- y poliguanidinas como, por ejemplo, dihidrocloruro de 1,6-bis-(2-etilhexil-biguanido-hexano), tetrahydrocloruro de 1,6-di-(*N*₁-*N*_{1'}-fenildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-(*N*₁-*N*_{1'}-fenil-*N*₁-*N*_{1'}-metildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-(*N*₁-*N*_{1'}-*o*-clorofenildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-(*N*₁-*N*_{1'}-2,6-diclorofenildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-[*N*₁-*N*_{1'}-β-(*p*-metoxi-fenil)-diguanido-*N*₅-*N*_{5'}]-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-(*N*₁-*N*_{1'}-α-metil-β-fenildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-(*N*₁-*N*_{1'}-*p*-nitrofenildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-hexano, dihidrocloruro de ω-ω-di-(*N*₁-*N*_{1'}-fenildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-di-*n*-propiléter, tetrahydrocloruro de ω-ω-di-(*N*₁-*N*_{1'}-*p*-clorofenildiguanido-*N*₅-*N*_{5'})-di-*n*-propiléter, tetrahydrocloruro de 1,6-di-(*N*₁-*N*_{1'}-2,4-diclorofenildi-

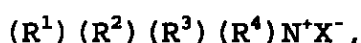
guanido- N_5-N_5')-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-(N_1-N_1' -p-metilfenildiguanido- N_5-N_5')-hexano, tetrahidrocloruro de 1,6-di-(N_1-N_1' -2,4,5-triclorofenildiguanido- N_5-N_5')-hexano, dihidrocloruro de 1,6-di-(N_1-N_1' - α -(p-clorofenil)-etildiguanido- N_5-N_5')-hexano, dihidrocloruro de ω - ω -di-(N_1-N_1' -p-clorofenildiguanido- N_5-N_5')-m-xileno, dihidrocloruro de 1,12-di-(N_1-N_1' -p-clorofenildiguanido- N_5-N_5')-dodecano, tetrahidrocloruro de 1,10-di-(N_1-N_1' -fenildiguanido- N_5-N_5')-decano, tetrahidrocloruro de 1,12-di-(N_1-N_1' -fenildiguanido- N_5-N_5')-dodecano, dihidrocloruro de 1,6-di-(N_1-N_1' -o-clorofenildiguanido- N_5-N_5')-hexano, tetrahidrocloruro de 1,6-di-(N_1-N_1' -o-clorofenildiguanido- N_5-N_5')-hexano, bis-(1-tolilbiguanida) de etileno, bis-(p-tolilbiguanida) de etileno, bis-(3,5-dimetilfenilbiguanida) de etileno, bis-(p-tert.-amilfenilbiguanida) de etileno, bis-(nonilfenilbiguanida) de etileno, bis-(fenilbiguanida) de etileno, bis-(N-butilfenilbiguanida) de etileno, bis-(2,5-dietoxifenilbiguanida) de etileno, bis-(2,4-dimetilfenilbiguanida) de etileno, bis-(o-difenilbiguanida) de etileno, bis-(mezcla de amil-naftilbiguanida) de etileno, bis-(fenilbiguanida) de N-butil-etileno, bis-(o-tolilbiguanida) de trimetileno, bis-(fenilbiguanida) de N-butil-trimetileno y las correspondientes sales, tales como los acetatos, gluconatos, clorhidratos, bromhidratos, citratos, bisulfitos, fluoruros, polimaleatos, sarcosinatos de N-alquilo de coco, fosfitos, hipofosfitos, perfluorooctanoatos, silicatos, sorbatos, salicilatos, maleatos, tartratos, fumaratos, etilendiaminotetraacetatos, iminodiacetatos, cinamatos, tiocianatos, arginatos, piromelitados, tetracarboxibutiratos,

benzoatos, glutaratos, monofluorfosfatos, perfluorpropionatos, así como mezclas arbitrarias de los mismos. Además se adecuan los derivados halogenados de cresol y xilol como el p-cloro-m-cresol o el p-cloro-m-xilol, así como sustancias activas antimicrobianas naturales de origen vegetal (por ejemplo, de raíces o hierbas), de origen animal, así como de origen microbiano. Se pueden incorporar, preferentemente, sustancias tensoactivas cuaternarias, una sustancia activa antimicrobiana natural de origen vegetal y/o sustancia activa antimicrobiana natural de origen animal, con suma preferencia, a lo menos una sustancia activa antimicrobiana natural de origen vegetal del grupo constituido por cafeína, teobromina, y teofilina, así como aceites etéreos como eugenol, timol y geraniol, y/o a lo menos una sustancia activa antimicrobiana natural de origen animal del grupo constituido por enzimas como las proteínas lácteas, lisozima y lactoperoxidasas, y/o a lo menos un compuesto cuaternario tensoactivo con acción antimicrobiana con un grupo amonio, sulfonio, fosfonio, iodonio o arsonio, compuestos peroxo o de cloro. También se pueden incorporar sustancias de origen microbiano, denominadas bacteriozinas.

También se adecuan las siguientes sustancias activas antimicrobianas, designadas según la nomenclatura de *International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI)* [ver *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition (1997)*, editor: *The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)*, 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA]: Alcohol, Benzalkonium Chloride,

Benzethonium Chloride, Camellia Sinensis Leaf Extract, Candida Bombicola/Glucose/Methyl, Rapeseedate Ferment, Hydrogen Peroxide, Methylbenzethonium Chloride, Phenol, Pinus Pinaster Bark Extract, Pinus Tabulaeformis Bark Extract, Poloxamer 188, PVP-Iodine, Rosmarinus Officinalis (Rosemary), Leaf Extract y Vitis Vinifera (Grape) Seed Extract.

Los compuestos de amonio cuaternario (QAV) adecuados como sustancias activas con acción antimicrobiana responden a la fórmula general



en la que R^1 a R^4 representan restos alquilo C_{1-22} , restos aralquilo C_{7-28} o restos heterocíclicos iguales o distintos, donde uno o, en el caso de un enlace aromático tal como en la piridina, hasta tres restos forman, en conjunto con el átomo de nitrógeno del heterociclo, por ejemplo, un compuesto de piridinio o de imidazolidinio, y X^- iones halogenuro, sulfato, hidroxí o aniones similares. Para una acción antimicrobiana óptima, a lo menos uno de los restos presenta, preferentemente, una longitud de cadena de 8 a 18, en particular, de 12 a 16 átomos de carbono.

Los QAV se pueden elaborar mediante la reacción de aminas terciarias con agentes alquilantes como, por ejemplo, cloruro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo, bromuro de dodecilo, o también óxido de etileno. La alquilación de aminas terciarias con un resto alquilo largo y dos grupos metilo es particularmente sencilla, y también la cuaternización de aminas terciarias con dos restos alquilo largos y un grupo metilo se puede llevar a cabo en condiciones

moderadas mediante la ayuda de cloruro de metilo. Las aminas que poseen tres restos alquilo o alquilo hidroxisustituidos largos son menos reactivas y se cuaternizan, preferentemente, con sulfato de dimetilo.

QAV adecuados son, por ejemplo, cloruro de benzalconio (cloruro de N-alquil-N-N-dimetil-bencil-amonio; CAS N° 8001-54-5), benzalkon B (cloruro de *m-p*-diclorobencil-dimetil-alquil(C₁₂)-amonio; CAS N° 58390-78-6), cloruro de benzoxonio (cloruro de bencil-dodecil-bis-(2-hidroxietil)-amonio), bromuro de cetrimonio (bromuro de N-hexadecil-N-N-trimetil-amonio; CAS N° 57-09-0), cloruro de benzetonio (cloruro de N-N-dimetil-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]etoxi]etil]-bencil-amonio; CAS N° 121-54-0), cloruros de dialquildimetilamonio como di-*n*-decil-dimetil-amonio (CAS N° 7173-51-5-5), bromuro de didecildimetilamonio (CAS N° 2390-68-3), cloruro de dioctil-dimetil-amonio, cloruro de 1-cetilpiridinio (CAS N° 123-03-5) y ioduro de tiazolinio (CAS N° 15764-48-1), así como mezclas de los mismos. QAV particularmente preferidos son los cloruros de benzalconio con restos alquilo C₈₋₁₈, en particular, cloruro de alquil(C₁₂₋₁₄)-bencil-dimetil-amonio.

Los halogenuros de benzalconio y/o halogenuros de benzalconio sustituidos se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, como Barquat® ex Lonza, Marquat® ex Mason, Variquat® ex Witco/Sherex y Hyamine® ex Lonza, así como Bardac® ex Lonza. Otras sustancias activas antimicrobianas obtenibles comercialmente son cloruro de N-(3-cloralil)-hexaminio, como Dowicide® y Dowicil® ex Dow, cloruro de bencetonio como Hya-

mine[®] 1622 ex Rohm & Haas, cloruro de metilbencetonio como Hyamine[®] 10x ex Rohm & Haas, cloruro de cetilpiridinio como cloruro de Cepacol ex Merrell Labs.

Las sustancias activas antimicrobianas se incorporan en cantidades usuales de 0,001 % en peso a 10 % en peso, preferentemente, de 0,01 % en peso a 5 % en peso, con particular preferencia, de 0,1 % en peso a 3 % en peso y, en particular, de 0,5 % en peso a 2 % en peso, de 1 % en peso a 1,5 % en peso.

Valor pH

El valor pH de los auxiliares acordes con la invención puede ser variado dentro de un amplio rango, de fuertemente ácido a altamente alcalino, pasando por la neutralidad, pero se prefiere un rango de 1 a 12, en particular, de 2 a 11. Bajo valor pH del auxiliar acorde con la invención se entiende, en el marco de la presente invención, el valor pH del auxiliar en la forma de su emulsión temporaria.

En una forma de realización neutra, el valor pH es superior a 6 e inferior a 8, preferentemente, de 6,5 a 7,5 y, en particular, de aproximadamente 7.

En una forma de realización preferida de la invención, los auxiliares están ajustados en forma alcalina, con un valor pH de 8 a 12, preferentemente, de 8 a 11, en particular, de 8 a 10,5, por ejemplo, entre 8 y 9, por ejemplo, 8,3, para una alcalinidad moderada, o superior a 9 y hasta 10,5, 11, o incluso 12, para una alcalinidad más elevada.

A modo de reguladores de valor pH se adecuan ácidos como los ácidos minerales, por ejemplo, ácido clorhídrico,

pero, en particular, ácido cítrico, y, por otro lado, los denominados soportes alcalinos, preferentemente, hidróxido de sodio, pero, en particular, hidróxido de potasio, como consecuencia de las ventajas ya mencionadas.

Para estabilizar o tamponar el valor pH, el auxiliar acorde con la invención contiene, en una forma de realización particular, cantidades pequeñas de las sustancias tampón correspondientes, por ejemplo, en la forma de realización alcalina descrita, soda o bicarbonato de sodio.

En otra forma de realización preferida de la invención, los auxiliares están ajustados en forma ácida, con un valor pH de 1 a 6, preferentemente, de 2 a 6, en particular, de 3 a 5,5 y, con particular preferencia, de 3,5 a 5, por ejemplo, 4, 4,4 o 4,5. Para ajustar tal valor pH, los auxiliares contienen a lo menos un ácido. Se adecuan ácidos inorgánicos, por ejemplo, los ácidos minerales, por ejemplo, ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos, por ejemplo, ácidos mono-, di- o tricarbónicos e hidroxycarbónicos con uno o varios grupos hidroxilo, por ejemplo, los ácidos cítrico, maleico, fórmico, acético, amidosulfónico, grasos C_6-22 y sulfónicos anionactivos, así como mezclas de los mismos, por ejemplo, la mezcla de los ácidos succínico, glutárico y adípico obtenible bajo la denominación comercial *Sokalan*[®] DCS de la firma BASF. Otros ácidos particularmente preferidos son el ácido cítrico, incorporado, preferentemente, en la forma de su monohidrato ácido cítrico.1H₂O, y los ácidos sulfónicos anionactivo, así como combinaciones de ácido cítrico con uno o varios ácidos sulfónicos anionactivos. El ácido cítrico reúne en sí propie-

dades convenientes de ácido, soporte y auxiliar separador de fases, mientras que los ácidos sulfónicos actúan al mismo tiempo como ácido y tensoactivo aniónico. En casos dados se pueden agregar uno o varios álcalis, por ejemplo, los hidróxidos y carbonatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, así como amoníaco, preferentemente, hidróxido de sodio y de potasio, de los que se prefiere, en particular, el hidróxido de potasio.

Viscosidad

La viscosidad a 20 °C del auxiliar acorde con la invención es de 5 mPa.s a 1.000 mPa.s, en particular, de 10 mPa.s a 500 mPa.s y, con particular preferencia, de 10 mPa.s a 200 mPa.s, medida con un viscosímetro rotativo de la firma *Brookfield*, tipo *LVT* o *LVDV-II+* con *Small Sample Adaptor*, con una velocidad de rotación de 30 min⁻¹, donde, según *Brookfield*, el vástago empleado como cuerpo de medición se selecciona de modo que el momento de giro se encuentre en un rango conveniente, sin superar el rango de medición. En este marco se prefiere el vástago 31 y - en el caso requerido de viscosidades superiores a aproximadamente 240 mPa.s - se recurre, preferentemente, al vástago 25.

Espesantes

Para ajustar la viscosidad, el auxiliar acorde con la invención puede contener uno o varios agentes espesantes, preferentemente, en una cantidad de 0,01 % en peso a 5 % en peso, en particular, de 0,05 % en peso a 2,5 % en peso y, con particular preferencia, de 0,1 % en peso a 1 % en peso.

Agentes espesantes adecuados son espesantes orgáni-

cos naturales (agar-agar, carrageen, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina guar, harina de pepita de algarrobo, almidón, dextrina, gelatinas, caseína), materiales orgánicos modificados (carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietil-, hidroxipropilcelulosa y otras similares, éter de flor de harina), espesantes orgánicos totalmente sintéticos (compuestos de poliacrilo y de polimetacrilo, polímeros vinílicos, poliácidos carbónicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas) y espesantes inorgánicos (poliácidos silícicos, minerales arcillosos como la montmorillonita, zeolitas, ácidos silícicos).

A los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos se suman, por ejemplo, los homopolímeros de elevado peso molecular del ácido acrílico reticulados con un poliéter de polialqueno, (nomenclatura INCI, según *International Cosmetic Ingredient Dictionary*, de *The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)*: Carbomer), denominados también polímeros de carboxivinilo. Tales poliácidos acrílicos se pueden obtener, entre otros, de la firma *BFGoodrich*, bajo la denominación comercial *Carbopol*®, por ejemplo, *Carbopol*® 940 (peso molecular aproximado: 4.000.000), *Carbopol*® 941 (peso molecular aproximado: 1.250.000) o *Carbopol*® 934 (peso molecular aproximado: 3.000.000). Entre los mismos caen también los siguientes copolímeros del ácido acrílico: (i) copolímeros con dos o más monómeros del grupo de los ácidos acrílico, metacrílico y sus ésteres simples formados, preferentemente, con alcoholes C₁₋₄ (INCI: *Acrylates Copolymer*), a los cuales pertenecen los copolímeros del ácido metacrílico, acrilato de

butilo y metilmetacrilato (denominación CAS, según *Chemical Abstracts Service*: 25035-69-2) o de butilacrilato y metilmetacrilato (CAS: 25852-37-3), obtenibles de la firma *Rohm & Haas* bajo la denominación comercial *Aculyn*® y *Acusol*®, por ejemplo, los polímeros aniónicos no asociativos *Aculyn*® 33 (no reticulado), *Acusol*® 810 y *Acusol*® 830 (CAS: 25852-27-3); copolímeros del ácido acrílico de elevado peso molecular y reticulados, a los cuales pertenecen los copolímeros de alquil(C₁₀₋₃₀)acrilatos reticulados con un aliléster de sacarosa o de pentaeritritol con uno o varios monómeros del grupo constituido por los ácidos acrílico, metacrílico y sus ésteres simples formados, preferentemente, con alcoholes C₁₋₄, (INCI:Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), obtenibles, por ejemplo, de la firma *BFGoodrich*, bajo la denominación comercial *Carbopol*®, por ejemplo, *Carbopol*® ETD 2623, hidrofobizado, y *Carbopol*® 1382 (INCI: Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer), así como *Carbopol*® AQUA 30 (antes *Carbopol*® EX 473).

Espesantes preferidos son los polisacáridos y heteropolisacáridos, en particular, las gomas de polisacáridos, por ejemplo, goma arábiga, agar, alginatos, carrageenos y sus sales, guar, guaran, tragacanto, gellano, ramsano, dextrano o xantano y sus derivados, por ejemplo, guar propoxilado, así como mezclas de los mismos. A una goma de polisacárido se pueden incorporar alternativa o, con preferencia, adicionalmente, otros espesantes polisacáridos como almidones o derivados celulósicos, por ejemplo, almidones de diversos orígenes y derivados amiláceos, por ejemplo, hidroxietilalmidón,

fosfatos o acetatos de almidón, carboximetilcelulosa o su sal de sodio, metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropilmetil- o hidroetilmetilcelulosa o acetato de celulosa.

Un polímero particularmente preferido es el heteropolímero aniónico microbiano goma xántica, producido por el *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies bajo condiciones aeróbicas, con un peso molecular de 2 a 15×10^6 y obtenible de la firma Kelco bajo la denominación comercial Keltrol®, por ejemplo, como el polvo de color crema Keltrol® T, (Transparent) o el granulado blanco Keltrol® RD, (Readily Dispersable).

Materiales auxiliares o suplementarios

Junto a los componentes mencionados, los auxiliares acordes con la invención pueden contener otros materiales auxiliares y suplementarios, como es usual en los auxiliares de este tipo. Aquí se tienen en cuenta, en particular, polímeros, agentes antisuciedad, solventes (por ejemplo, etanol, isopropanol, glicoléter), cosolventes, hidrótrofos (por ejemplo, cumolsulfonato de sodio, sulfato de octilo, glucósido de butilo, butilglicol), reforzadores de detergencia, agentes desinfectantes, antiestáticos, agentes conservantes, sistemas de blanqueo y colorantes, así como agentes enturbiantes, tales como los descritos en la EP-A-522 556. La cantidad de tales suplementos no supera usualmente el 12 % en peso del auxiliar detergente. El límite inferior del agregado depende del tipo del suplemento y, por ejemplo, en colorantes puede ser inferior a 0,001 % en peso. De preferencia, la cantidad

de auxiliares se encuentra entre 0,01 % en peso y 7 % en peso, en particular, entre 0,1 % y 4 % en peso.

Un material auxiliar y suplementario preferido son los colorantes, p.ej., *Solvent Green 7* y/o *Reactive Yellow 25* (designaciones acordes con el *Colour Index* de la *Society of Dyers and Colourists*), dado que con su agregado se pueden colorear de distinta forma las fases, lo que facilita la percepción visual de las fases separadas, así como también el seguimiento de la formación o separación de la emulsión, conformando aún más fácilmente el manipuleo del auxiliar.

Los auxiliares acordes con la invención pueden ser elaborados mediante el mezclado directo de sus materiales de partida, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria. En consecuencia, otro objeto de la invención es un procedimiento para la elaboración de un auxiliar acorde con la invención mediante el mezclado directo de sus materiales de partida, su subsiguiente agitación y un reposo final del auxiliar para separar la emulsión temporaria.

La separación de fases reversible es originada y establecida en sus características por medio de un juego recíproco complejo entre una serie de componentes. El tensoactivo presente puede conducir ya a la separación de fases acorde con la invención. En casos dados, recién el agregado suplementario del componente hidrófobo, soporte y/o perfume provoca la separación de fases. En otros casos es necesaria la incorporación de auxiliares de separación de fases.

Ejemplos

Los auxiliares E1 a E6 acordes con la invención se

elaboraron en acordanza con lo descripto anteriormente. En la tabla 1 se reproducen sus composiciones en % en peso, los valores pH y la relación en volumen cuantificada de la fase superior I a la fase inferior II.

Tabla 1

Composición	E1	E2	E3	E4	E5	E6
éter de alcohol graso C ₁₂₋₁₈ + 7 EO	1,0	1,0	-	-	-	-
éter de alcohol graso C ₁₂₋₁₆ + 5,5 EO	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5
isodecanol + 6 EO	4,0	7,0	6,4	6,5	6,5	6,5
ácido ABS C ₁₀₋₁₃	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2
PPG-2-butiléter	3,0	3,0	5,0	5,0	5,0	5,0
di-n-octiléter	2,0	2,0	-	-	-	-
cumolsulfonato de sodio	-	-	2,0	2,0	2,0	1,0
ácido cítrico.1H ₂ O	7,0	3,0	5,5	4,0	8,5	7,0
KOH	5,7	2,59	4,7	-	-	-
NaOH	-	-	-	2,56	2,95	2,7
bicarbonato de sodio	-	-	1,0	1,0	-	-
aceite perfumado (ver más abajo)	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	3,0
glutaraldehido	-	0,05	0,05	0,05	-	-
Solvent Green 7	-	+ ^(a)	-	-	-	-
Reactive Yellow 25	+	+	+	+	+	+
agua totalmente desmineralizada	ad	ad	ad	ad	ad	ad
	100	100	100	100	100	100
valor pH	4,0	10,0	8,3	8,3	4,4	4,5
aspecto	tur-	casi	cla-	cla-	cla-	cla-
fase II/fase I	bia/	cla-	ra/	ra/	ra/	ra/
	casi	ra/	casi	casi	casi	casi
	clara	clara	clara	clara	clara	clara

relación volumétri-	45:55	60:40	50:50	50:50	50:50	40:60
ca II : I						
color fase II/fase amari-	amari-	amari-	amari-	amari-	amari-	amari-
I	llo/	llo/	llo/	llo/	llo/	llo/
	inco-	ama-	inco-	inco-	inco-	inco-
	loro	rillo	loro	loro	loro	loro
		claro				

(a) < 0,01 % en peso

En los auxiliares E1 a E6 estaba contenido un aceite perfumado con una nota odorífera cítrica, constituido por 700,0 % en peso de aceite de naranja, 130,0 % en peso de α -pineno, 20,0% en peso de β -pineno, 95,0 % en peso de γ -pineno y 55,0 % en peso de aceite de Litsea Cubeba.

Además se elaboraron, análogamente, los agentes E1' a E6', los que, a diferencia con los medios E1 a E6, contenían una fresca nota odorífera frutal, constituida por 5,0 % en peso de Dynascone 10, 7,5 % en peso de Cyclovertal, 35,0 % en peso de acetato de hexilo, 200,0 % en peso de heptanoato de alilo, 5,0 % en peso de butirato de amilo, 10,0 % en peso de acetato de prenilo, 70,0 % en peso de aldehído SOG C₁₄, 15,0 % en peso de manzanato, 30,0 % en peso de melusato, 200,0 % en peso de acetato de orto-tert.butilciclohexilo, 5,0 % en peso de aldehído cinámico, 10,0 % en peso de acetato de isobornilo, 2,5 % en peso de dihidroflorifona TD, 100,0 % en peso de Floramat, 30,0 % en peso de alcohol feniletílico, 105,5 % en peso de geraniol, 150,0 % en peso de salicilato de ciclohexilo y 20,0 % en peso de citronelol.

Finalmente se elaboraron, análogamente, los agentes E1" a E6", los que, a diferencia con los medios E1 a E6, con-

tenían una fresca nota odorífera floral, constituida por 250,0 % en peso de aceite de bergamota, 50,0 % en peso de aceite de limón de Messina, 2,0 % en peso de citronelal, 50,0 % en peso de aceite dulce de naranja, 50,0 % en peso de aceite de lavanda, 50,0 % en peso de terpineol, 100,0 % en peso de lilial, 80,0 % en peso de alcohol feniletílico, 100,0 % en peso de citronelol, 20,0 % en peso de geraniol, 60,0 % en peso de acetato de bencilo, 50,0 % en peso de isoraldeina 70,30,0 % en peso de Ylang, 1,0 % en peso de Ambroxan al 10 % en IPM, 47,0% en peso de heliotropina y 60,0% en peso de habanolidada.

El auxiliar mostraba dos fases continuas que formaban una emulsión temporaria cremosa al ser agitadas. También luego de repetidas agitaciones se formaban nuevamente fases separadas al dejarlo en reposo.

Se ensayó la estabilidad al almacenamiento evaluando al auxiliar tras un almacenamiento de cuatro semanas a temperatura ambiente de 20 °C, a una temperatura elevada de 40 °C o en el frío, a una temperatura de 5 °C. El auxiliar no exhibía - independientemente de la temperatura de almacenamiento - ninguna modificación observable y, en particular, el auxiliar se podía transformar reversiblemente en la emulsión temporaria por medio de agitaciones repetidas.

Los auxiliares fueron evaluados por personas actantes como ópticamente atractivos y de manipulación sencilla, y lograban buenos resultados de limpieza - tanto en forma diluida como sin diluir - , en particular, en la eliminación de suciedades grasosas de la suciedad originada en la

cocina mediante la preparación de comidas grasosas o aceitosas.

REIVINDICACIONES

1- Auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación, **caracterizado** porque, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50 % en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecilbencen-sulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C₁₀₋₁₄ + 1 PO 1 EO, 2 % en peso de butiléter de alcohol graso C₁₂₋₁₄ + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C₈₋₁₀)glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico.1H₂O, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua.

¿este?
¿este?
¿este?
¿este?
¿este?

2- Auxiliar acorde con la reivindicación 1, **caracterizado** porque las fases continuas I y II están limitadas entre sí por una interfase nítida.

3- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque una o las dos fases continuas I y II contienen fracciones, preferentemente, de 0,1 % en volumen a 25 % en volumen, en particular, 0,2 % en volumen a 15 % en volumen, con respecto al volumen de la fase continua considerada, de la otra fase como dispersante.

4- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque una o las dos fases continuas I y II contienen fracciones, preferentemente, de 0,1 % en vo-

lumen a 25 % en volumen, en particular, 0,2 % en volumen a 15 % en volumen, con respecto al volumen de la fase continua considerada, de la otra fase como dispersante.

5- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque, junto a las fases continuas I y II se encuentra emulsionada una fracción de una de las dos fases en la otra fase, donde esta emulsión está limitada mediante dos interfases nítidas, una superior y otra inferior, con respecto a las cuales quedan limitadas las fracciones de las fases I y II no participantes en la emulsión.

6- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene a la fase I y a la fase II en una relación volumétrica de 90:10 a 10:90, preferentemente, de 75:25 a 25:75 y, en particular, de 65:35 a 35:65.

7- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene tensoactivos no iónicos, preferentemente, del grupo de los alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres, los alquilpoliglicósidos y sus mezclas.

8- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene, adicionalmente, tensoactivos aniónicos, preferentemente, del grupo de los alquil(C₆₋₂₂)sulfatos, los alquil(C₆₋₂₂)étersulfatos, los alquil(C₆₋₂₂)bencensulfonatos y mezclas de los mismos.

9- Auxiliar acorde con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** contiene a lo menos un tensoactivo aniónico en la forma de su sal de potasio.

10- Auxiliar acorde con una de las dos reivin-

dicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene, como tensoactivos no iónicos, alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres y/o alquilpoliglicósidos, y como tensoactivos aniónicos, alquil(C₆₋₂₂)bencensulfonatos, alquil(C₆₋₂₂)sulfatos y/o alquil(C₆₋₂₂)étersulfatos, en particular, alquil(C₆₋₂₂)bencensulfonatos y alquil(C₆₋₂₂)alcoholpoliglicoléteres.

11- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene adicionalmente componentes hidrófobos del grupo de los dialquiléteres con restos alquilo C₄ a C₁₄ iguales o distintos, en particular, dioctiléter, alquilen(C₂₋₄)glicoles monómeros o polymerizados eterificados o esterificados, hidrocarburos con un rango de ebullición de 100°C a 300°C, en particular, de 140°C a 280 °C, aceites etéricos, en particular, limoneno y aceite de pino, y mezclas de los mismos, en particular, mezclas de dos o tres de los componentes hidrófobos mencionados.

12- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene agentes separadores de fase adicionales, preferentemente, del grupo de los cloruros y sulfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular, cloruro y sulfato de sodio y de potasio, así como cloruro y sulfato de amonio o mezclas de los mismos.

13- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene soportes adicionales, preferentemente, del grupo de los citratos, gluconatos, nitrilotriacetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, así como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, amoníaco y aminas, en particular, mono- y

trietanolamina, o mezclas de los mismos.

14- Auxiliar acorde con la reivindicación precedente, **caracterizado** porque contiene citrato del grupo constituido por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, así como de mono-, di- y trialcanolamonio, preferentemente, citrato de mono-, di- y trietanolamonio, o mezclas de los mismos, en particular, citrato de sodio y, con extrema particularidad, citrato de potasio.

15- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene uno o varios aceites perfumados.

16- Auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene una o varias enzimas.

17- Procedimiento para elaborar un auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el mezclado directo de sus insumos, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria.

18- Empleo de un auxiliar acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por la limpieza de superficies duras.

19- Empleo de aceites perfumados en un auxiliar detergente líquido multifase con a lo menos dos fases continuas que presenta a lo menos una fase inferior acuosa I, así como una fase superior II, acuosa o no, no miscible con la primera y que se puede transformar temporalmente en una emulsión por agitación, **caracterizado** por el mejoramiento del rendimiento detergente.

Titulo

Auxiliar detergente acuoso multifase que contiene tensoactivos, procedimiento para su elaboración y empleo del mismo y de aceites perfumados

R E S U M E N

Se puede emplear un auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación y que contiene, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50 % en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecilsulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, 2 % en peso de butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C_{8-10})glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico.1H₂O, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua, en la limpieza de superficies duras, pudiendo elaborarlo mediante el mezclado directo de sus insumos, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria.

EXTRACTO PARA PUBLICACION
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

(21) No.SOLICITUD:	(51) INT.CL: C 11
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN:	(71) SOLICITANTE: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, domiciliada en Düsseldorf, Alemania.
(30) PRIORIDAD: SI	
(31) No.DE SOLICITUD: 199 36 727.2	(72) INVENTOR(ES): Georg Meine(Mettmann, Alemania), Ryszard Katowicz(Düsseldorf, Alemania), Ulf-Armin Schaper(Krefeld, Alemania) y Alexander Ditzel(Düsseldorf, Alemania).
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: Agosto 6, 1999	(74) APODERADO: GUSTAVO HOLLMANN RESIREPO
(33) PAÍS: Alemania	
(54) TÍTULO: "AUXILIAR DETERGENTE ACUOSO MULTIFASE QUE CONTIENE TENSOACTIVOS, PROCEDIMIENTO PARA SU ELABORACION Y EMPLEO DEL MISMO Y DE ACEITES PERFUMADOS".	

(57) RESUMEN:

Se puede emplear un auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación y que contiene, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50% en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3% en peso de ácido dodecibencensulfónico, 2% en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, 2% en peso de butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4% en peso de alquil(C_{8-10})glucósido, 8% en peso de ácido cítrico. $1H_2O$, 4,7% en peso de hidróxido de sodio, 5% en peso de dioctiléter, 0,9% en peso de perfume, siendo el resto agua, en la limpieza de superficies duras, pudiendo elaborarlo mediante el mezclado directo de sus insumos, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria.

Titulo

Auxiliar detergente acuoso multifase que contiene tensoactivos, procedimiento para su elaboración y empleo del mismo y de aceites perfumados

R E S U M E N

Se puede emplear un auxiliar detergente líquido acuoso multifase que contiene tensoactivos, con a lo menos dos fases continuas y que presenta a lo menos una fase acuosa inferior I, así como una fase acuosa superior II no miscible con la anterior, transformable temporalmente en una emulsión por agitación y que contiene, con respecto a la cantidad total de tensoactivos comprendidos, contiene más de 50 % en peso de tensoactivos no iónicos, exceptuando un auxiliar con un valor pH de 9, constituido por 3 % en peso de ácido dodecilsulfónico, 2 % en peso de éter de alcohol graso C_{10-14} + 1 PO + 1 EO, 2 % en peso de butiléter de alcohol graso C_{12-14} + 9 EO, 4 % en peso de alquil(C_{8-10})glucósido, 8 % en peso de ácido cítrico.1H₂O, 4,7 % en peso de hidróxido de sodio, 5 % en peso de dioctiléter, 0,9 % en peso de perfume, siendo el resto agua, en la limpieza de superficies duras, pudiendo elaborarlo mediante el mezclado directo de sus insumos, su posterior agitación y un reposo final para separar la emulsión temporaria.

45
113



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION [x]

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante (Folio 1) []
- Nombre e identificación del Inventor (Folio 1) []
- Título o nombre de la Invención (Folio 1) []
- Descripción (Folios 69 a 106) []
- Reivindicaciones (Folios 107 a 110) []
- Resumen (Folio 111) []
- Comprobante de Pago (Folio 2) []
- Copia certificada doc. prioridad (Folios 3 a 68) []

COMPLETA [x]

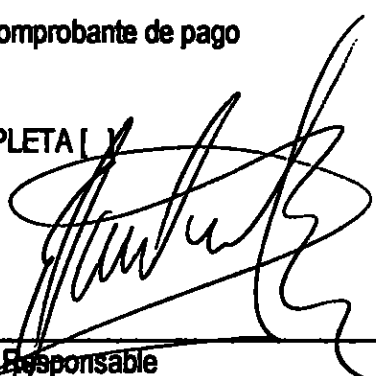
INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario []
- Nombre e identificación del inventor o diseñador []
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse []
- Representación gráfica []
- Comprobante de pago []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Radicación : 00058749 00000000 Folios: 114
Fecha (RCD): 2003-08-04 15:37:33
Fecha Trámite : 002 PATENTES.D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE 00-58749

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de Enero del 2000)

SI ☒ NO ☐ EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.

SI ☒ NO ☐ NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de Paris; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI ☒ NO ☐ CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS

OBSERVACIONES

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI ☒ NO ☐ Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI ☒ NO ☐ Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 8 de Agosto del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.

202022

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-58749.

Fecha: 8 de Agosto del 2000.

Se certifica que:

Desde fecha 23 de enero de 1986,
del folio 50.029 al folio 50.035 del
libro de Protocolo N° 167, obra el poder
N° 10.907 conferido por HENKEL KGaA

domiciliado(a) en Dusseldorf - Alemania

al doctor GUSTAVO HOLMANN RESTREPO

Representante en Santafé de Bogotá D.C. El
mismo.

Facultad para desistir si.

Revisado _____.

PRIMER EXAMEN DE FORMA

Radicación no 0-58749

Concepto Técnico no 1813 Clasificación Internacional de Patentes C11D 1/83

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|---|---|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención . |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el título o nombre de la invención . |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☒ NO ☒ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene una o más reivindicaciones. |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☒ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Bogotá, D.C., 17 de noviembre de 2000

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

119
117

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
1er examen de forma

CONCEPTO TÉCNICO No.1813
EXPEDIENTE No. 00-58749

IPC: C11D1/83

En el folio 71 se encuentra un número de patente alemana, y seguido a dicho número se enuncian otros los cuales no son claros, "'187, '188" por lo tanto se debe modificar incluyendo en forma completa el número completo de cada una de las patentes.

Los términos "inhomogénea" corresponden a una mala traducción.

La reivindicación 1 no es clara, no se precisa la materia que se va a proteger, es de anotar que en el capítulo reivindicatorio se define lo que se va a proteger y no lo que no se quiere proteger.

Las reivindicaciones 3 y 4 definen la misma materia.

Corregir el extracto para publicación en el mismo sentido en que se modifique la reivindicación 1, se sugiere copiar en este resumen las reivindicaciones principales.

De acuerdo a lo anterior se deben hacer las correcciones respectivas presentando NUEVO capítulo reivindicatorio COMPLETO de forma que sea claro y preciso.

Examinador Técnico de Patentes

Santa Fe de Bogotá, D.C. 17 de noviembre de 2000

107
113

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-58749

AUTO 2694

LA JEFE DE DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE:

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO como apoderado de la Sociedad solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido.

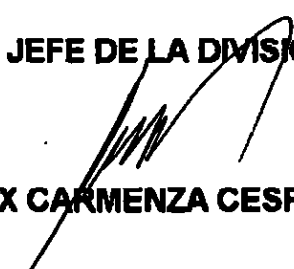
ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 21 NOV. 2000

LA JEFE DE LA DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

23 NOV 2000
Santafé de Bogotá D.C., notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA