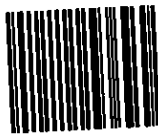


PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



01 20198

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radiación: 01219 0000037

Folios: 153

Fecha (AMD): 2001-03-13 16:19.44

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
2000-3

①

SOLICITUD DE

☒ Patente de Invención☐ Patente de Modelo de Utilidad

②

SOLICITANTE
(71)Nombre: HEINZ KOMMANTINGESELLSCHAFT AUF-
AKTIEN

Dirección

Teléfono: 54-11-4894-1561 Fax: 54-11-4894-1561

E-mail

Domicilio: DUSSELDORF, ALEMANIA

IDENTIFICACION

C/C



NIT



C/E



Otro



Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)Nombre: GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO ✓Dirección: Cra. 11A No. 94-76 - Of. 308Teléfono: 6161948 Fax: 6163976

E-mail

IDENTIFICACION

C/C



NIT



C/E



Otro

Número: 2.878.023 TP: 5903

④

INVENTOR (ES)
(72)Nombre: 1. Hermann Jonke2. Ralf Butter-Jentsch ✓Dirección: 1. Studentenstrasse 262. Am Schiefergrund 112b

Teléfono

Fax

E-mail

Domicilio: 1. Düsseldorf, Alemania2. Langenfeld, Alemania ✓

IDENTIFICACION

C/C



Otro



C/E



Número

⑤

Título (54): "COMPOSICION LIMPIADORA".

⑥

Clasificación Internacional (51)

G11D 1/94

⑦

Prioridad

SI ☒NO ☐

(33) País de Origen

Alemania

(32) Fecha

15 marzo/2000 ✓

(31) Número de Solicitud

100 12 492.5 ✓

⑧

Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los

6 meses ☐12 meses ☐18 meses ☒Otro ☐

⑨

Comprobante de pago No: 163558Fecha: Marzo 12/2001

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

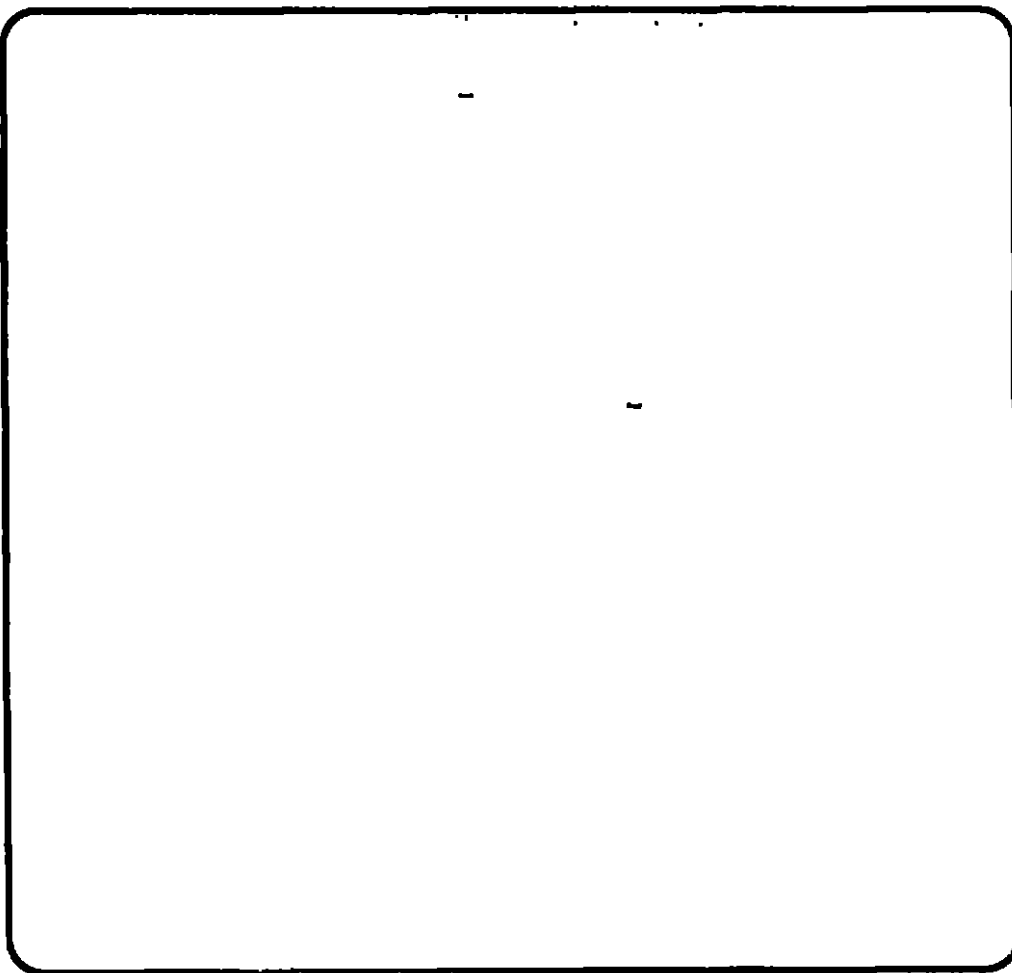
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. **Protocolizado bajo el No. 10907.**
- ☒ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del invento al solicitante o a su cesionario.
- ☐ Descripción de la invención.
- ☐ Una o más reivindicaciones.
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

NOMBRE GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

FIRMA

61042-878 023 8744 P 5809

Instrucciones para la presentación de los anexos ver reverso de esta página

CONTINUACION ENUMERACION DE LOS INVENTORES CON SU DIRECCION Y DOMICILIO:

<u>Inventor</u>	<u>Dirección</u>	<u>Domicilio</u>
3. Bernhard Grunenberg	Birkenweg 20	Monheim, Alemania
4. Maiké Janssen	An Brückentor 26a	Langenfeld, Alemania
5. Dr. Alexander Ditzel	Tennisstrasse 15	Düsseldorf, Alemania
6. Thomas Jungmann	Max-Ernst-Strasse 41	Neuss, Alemania
7. Dr. Stefan Huchler	Albertus-Magnus Strasse 88	Leverkusen, Alemania
8. Helmut Becker	Griesstrasse 71a	Monheim, Alemania



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Industria y Comercio
Escripción : 01620138 (00000000) Folios: 153
Fecha (REC): 2001-03-13 16:19:44
Trámite : 1 002 PATENTES : 1 REGISTRO/ 411 PRESENTA:
Dependencia: 2003 DIVISION DE REVENOS COMERCIALES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 16,558
FECHA : MARZO 12 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4028610	12/03/2001	905,760.00

***** CONCEPTO *****

CANT. REENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	356,640.
	TOTAL :	\$ 356,640.00

SON: TRESCIENTOS CINCUENTA Y SEIS MIL SEISCIENTOS CUARENTA PESOS

RESPONSABLE :

Solicitud patente
Ref. 50913

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
e-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 12 492.5 ✓
Anmeldetag: 15. März 2000 ✓
Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Reinigungsmittel
IPC: C 11 D 1/94

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

München, den 18. Januar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brand

Patentanmeldung

H 4776

"Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel, ein das Reinigungsmittel enthaltendes Erzeugnis, einen durch Versprühen des Reinigungsmittels erhaltenen Reinigungsschaum, die Verwendung des Reinigungsmittels oder des Erzeugnisses zur Reinigung harter Oberflächen und ein entsprechendes Reinigungsverfahren.

Produkte zur Reinigung im Haushaltsbereich, beispielsweise Bad- und Toilettenreiniger sowie Allzweckreiniger, Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel und Waschmittel, werden in unterschiedlichen Zustandsformen angeboten, mit denen spezielle verbraucherrelevante Nutzen verbunden sind. So erleichtern Tabletten beispielsweise die Dosierung und Handhabung eines Produktes. Gelförmige Produkte (Gele) können gezielt an Verschmutzungen angewandt werden, da sie länger an der jeweils zu reinigenden – insbesondere geneigten oder sogar senkrechten – Oberfläche anhaften, dünnflüssige Produkte hingegen werden zur großflächigen Reinigung eingesetzt und zeichnen sich durch eine einfache Handhabung aus, sind beispielsweise zu Verdünnungszwecken wesentlich leichter mit Wasser mischbar als zähflüssige Produkte bzw. Gele.

Eine weitere, wegen ihrer Einfachheit in der Handhabung und Dosierung in Haushalt, Gewerbe und Industrie etablierte Angebotsform ist das Spray. Versprüht werden z. B. Haar- und Körperpflegemittel, Desodorantien, Parfüms, Geruchsverbesserer, Desinfektions- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Fußboden-, Glas- und Möbelpflegemittel, Lacke und Anstrichmittel sowie Autopflegemittel. Neben der leichten Handhabung und bequemen Dosierbarkeit zeichnen sich Sprays insbesondere durch gleichmäßigen Auftrag sowie gleichbleibende Wirksamkeit des gegen die Außenatmosphäre abgeschlossenen Inhalts aus.

...

Unter Sprays versteht man nicht nur den Sprühnebel (der Spray, das Aerosol), sondern umgangssprachlich auch den Behälter (Sprühdose, Spraydose) und/oder den Inhalt (das Spray). Im Fachjargon der einschlägigen Industrien wird häufig der wissenschaftliche Begriff Aerosol als Synonym für Spray und Sprühdose benutzt. Im folgenden wird unter einem Spray ein mit einer Sprühvorrichtung versehener und mit einem flüssigen oder fließfähigen Mittel gefüllter Behälter verstanden, der unter dem Druck eines Treibmittels steht (Druckgas-, Aerosolpackungen). Die Sprühvorrichtung ist üblicherweise mit einem Ventil und einer Düse als Austrittsöffnung ausgestattet; sie kann in sehr unterschiedlicher Bauart ausgeführt sein und so die Entnahme des Inhalts u. a. als Nebel, Schaum oder Flüssigkeitsstrahl ermöglichen. In dem Behälter ist das zu versprühende Mittel – ggf. durch zuvor erfolgtes Schütteln – mit flüssigem Treibmittel vermischt. Über diesem Gemisch befindet sich gasförmiges Treibmittel, das einen gleichmäßigen Druck nach allen Seiten ausübt, also auch auf den Flüssigkeitsspiegel des Treibmittel-haltigen Mittels. Drückt man auf das üblicherweise äußerlich als Knopf ausgebildete Ventil, öffnet sich das Ventil. Das Treibmittel-haltige Mittel wird vom gasförmigen Treibmittel durch das Ventil gedrückt und entweicht aus der Düse. Das dem Mittel beigemischte Treibmittel verdampft sofort. Je nach Bauart des Ventils verstäubt die Wirkstofflösung dabei beispielsweise zu feinstem Nebel oder bildet feinblasigen Schaum. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Ausführungen im RÖMPP Lexikon Chemie (10. Aufl., 1996-1999, 6 Bände, ISBN 3-13-107830-8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York) unter dem Stichwort „Sprays“ und das dort abgebildete Schema einer Spraydose sowie die angeführte Literatur verwiesen.

Ein besonderes Problem bei der Reinigung harter Oberflächen bedeuten schlecht zugängliche harte Oberflächen, insbesondere Hohlräume bildende harte Oberflächen. Besonders prominente Oberflächen dieser Art stellen die U-förmigen Bereiche innen unter dem Rand der Schüsseln von Spültoiletten dar. Analoge Hohlräume sind häufig auch bei Urinalen anzutreffen. Weitere schwer zugängliche und entsprechend schlecht zu reinigende Oberflächen sind Hohlräume in Form der Abflüsse und Überläufe von Spülbecken, Waschbecken und Badewannen.

Die üblichen flüssigen oder verdickten bzw. gelförmigen Reinigungsmittel vermögen besagte Oberflächen nur unzureichend zu reinigen. Sie werden üblicherweise als Flüssigkeitsstrahl auf die zu reinigende Oberfläche aufgebracht und fließen der Schwerkraft folgend ab, wobei die Fließgeschwindigkeit von ihrer Rheologie, insbesondere der Viskosität, abhängt. Bereiche, auf

die der Flüssigkeitsstrahl nicht unmittelbar gerichtet wird bzw. – mangels Zugänglichkeit – werden kann, werden so häufig gar nicht vom Reinigungsmittel benetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, die dargelegten Probleme bei der Reinigung schlecht zugänglicher harter Oberflächen zu überwinden.

- 5 Dies gelingt, wenn man zur Reinigung einen Schaum einsetzt, der sein endgültiges maximales Volumen nicht unmittelbar – schlagartig – nach seiner Erzeugung durch Versprühen eines Reinigungsmittels annimmt, sondern zeitverzögert aufbaut und so in zu reinigende Hohlräume und andere schlecht zugängliche harte Oberflächen hineinwächst und sie schließlich vollständig ausfüllt und somit die Oberflächen vollständig benetzt.

- 10 Einem solchen Schaum erhält man, wenn man ein Reinigungsmittel versprüht, das unter anderem Verdickungsmittel enthält.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist demgemäss ein Reinigungsmittel, das

- (A) ein oder mehrere Verdickungsmittel,
 (B) einen oder mehrere schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe,
 15 (C) ein oder mehrere Treibmittel und
 (D) einen flüssigen wässrigen Träger
 enthält.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient* (INCI)-Nomenklatur bezeichnet.

- 20 Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, sogenannte Trivialnamen wie „Wasser“, „Honig“ oder „Meersalz“ werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition* (1997) zu entnehmen, das von *The Cosmetic, Toilettry, and Fra-*
 25 *grance Association* (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Hand-*
 30 *book* ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (*Chemical Classes*), beispielsweise *Polymeric Ethers*, und eine oder mehrere Funktionen (*Functions*), beispielsweise

Surfactants - Cleansing Agents, zu, die es wiederum näher erläutert und auf die nachfolgend ggf. ebenfalls bezug genommen wird.

Die Angabe CAS bedeutet, daß es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des *Chemical Abstracts Service* handelt.

(A) Verdickungsmittel

Das Reinigungsmittel enthält ein oder mehrere Verdickungsmittel üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 Gew.-%.

Verdickungsmittel im Sinne der Erfindung sind organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dgl., Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

Bevorzugt enthält das Reinigungsmittel als ein oder mehrere Verdickungsmittel ein oder mehrere Polymere und/oder nanopartikuläre anorganische Verbindungen, vorzugsweise Polysaccharide, insbesondere anionische Polysaccharide, besonders bevorzugt anionische Heteropolysaccharide, äußerst bevorzugt Xanthan Gum.

Polymere

Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche polymere Verdicker.

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind 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,

9
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-methyl-cellulose oder Celluloseacetat. Eine beispielhafte Hydroxyethylcellulose ist die anquellverzögerte Hydroxyethylcellulose *Tylose® H 60000 YP 2* von der Fa. *Clariant*. Bevorzugt sind dabei die anionischen Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide.

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2-15 \times 10^6$ produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter dem Handelsnamen *Keltrol®*, z. B. als cremefarbenes Pulver *Keltrol® T* (Transparent) oder als weißes Granulat *Keltrol® RD* (Readily Dispersible), sowie von der Fa. *Rhone Poulenc* als *Rhodopol® 50 MD*.

Geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (*INCI* 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 geeignet sind anionische Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymere, z. B. *Rohagit® SD 15* der Fa. *Röhm GmbH*.

Besonders geeignete Acrylsäure-Polymere sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4} -Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 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 *Acuso®* erhältlich sind, z. B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn® 33* (vernetzt), *Acuso® 810* und *Acuso® 830* (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C_{10-30} -Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der

Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4} -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).

Nanopartikuläre Verbindungen

Als nanopartikuläre anorganische Verbindungen eignen sich nanopartikuläre Metalloxide, -oxidhydrate, -hydroxide, -carbonate und -phosphate sowie Silicate.

Die mittlere Teilchengröße der nanopartikulären Verbindungen beträgt üblicherweise 1 bis 200 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 50 nm, wobei der Wert sich auf den Teilchendurchmesser in der Längsrichtung, d. h. in der Richtung der größten Ausdehnung der Teilchen bezieht.

Geeignete nanopartikuläre Oxide sind z. B. Magnesiumoxid, Aluminiumoxid (Al_2O_3), Titandioxid, Zirkondioxid und Zinkoxid sowie Siliciumdioxid. Ein geeignetes nanopartikuläres Oxidhydrat ist z. B. Aluminiumoxidhydrat (Böhmite) und geeignete nanopartikuläre Hydroxide sind z. B. Calciumhydroxid und Aluminiumhydroxid. Geeignete nanopartikuläre Silicate sind z. B. Magnesiumsilicat und Alumosilicate wie Zeolithe.

Nanopartikuläre Oxide, Oxidhydrate oder Hydroxide lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen, z. B. nach EP-A-0 711 217 (Nanophase Technologies Corp.). Auch durch Hydrolyse metallorganischer Verbindungen sind Oxidhydrate und Hydroxide in sehr feiner Verteilung zugänglich.

Unter dem Handelsnamen NanoTek® vertreibt die Fa. Nanophase Technologies Corp. die nanopartikulären Oxide NanoTek® Aluminum Oxide (mittlere Teilchengröße 37 nm), NanoTek® Antimony Tin Oxide, NanoTek® Barium Titanate, NanoTek® Barium Strontium Titanate, NanoTek® Cerium Oxide (mittlere Teilchengröße 11 nm), NanoTek® Copper Oxide, NanoTek® Indium Oxide, NanoTek® Indium Tin Oxide (mittlere Teilchengröße 14 nm), NanoTek® Iron Oxide (mittlere Teilchengröße 28 nm), NanoTek® Iron Oxide, Black, NanoTek® Silicon Dioxide, NanoTek® Tin Oxide, NanoTek® Titanium Dioxide (mittlere Teilchengröße 34 nm), NanoTek® Yttrium Oxide und NanoTek® Zinc Oxide (mittlere Teilchengröße 36 nm) sowie NanoTek® Barium Oxide,

...

NanoTek® Calcium Oxide, NanoTek® Chromium Oxide, NanoTek® Magnesium Oxide, NanoTek® Manganese Oxide, NanoTek® Molybdenum Oxide, NanoTek® Neodymium Oxide, NanoTek® Strontium Oxide und NanoTek® Strontium Titanate sowie das nanopartikuläre Silicat **NanoTek® Zirconium Silicate**. Geeignete Silikate sind unter den Handelsnamen **Optigel®** der **Süd-Chemie AG** oder **Laponite®** der **Laporte Ltd.** erhältlich.

Bevorzugte Silicate sind die Schichtsilicate (Phyllosilicate), insbesondere Bentonite (enthalten als Hauptminerale Smektiten, v.a. Montmorillonit), Montmorillonite ($Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot n H_2O$ bzw. $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O \cdot n H_2O$, zu den dioctaedrischen (Glimmer) Smektiten gehörendes Tonmineral), Kaolinit ($Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$ bzw. $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$, triklin-nes Zweischicht-Tonmineral (1:1-Phyllo-Silicat)), Talk (hydratisiertes Magnesiumsilicat der Zusammensetzung $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ oder $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$) und besonders bevorzugt Hectorit ($M^{+}_{0,3}(Mg_{2,7}Li_{0,3})[Si_4O_{10}(OH)_2]$, M^{+} meist = Na^{+} , zu den Smektiten gehörendes, dem Montmorillonit ähnliches, monoklines Tonmineral).

Ein bevorzugtes Carbonat ist Hydrotalcit (Internationaler Freiname für Dialuminium-hexamagnesium-carbonat-hexadecahydroxid-tetrahydrat, $Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$).

Besonders bevorzugt ist nanopartikulärer Böhmit ($AlO(OH)$, Aluminiumoxidhydrat), das beispielsweise unter den Handelsnamen **Dispera® Sol P3** und **Dispera® Sol P2** von der Fa. **Condea** erhältlich ist.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden nanopartikulären anorganischen Verbindungen mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als $200 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt. Eine bevorzugte derartige nanopartikuläre Verbindung ist Magnesiumsilikat vom Schichtsilikat-Typ mit einer spezifischen Oberfläche von 200 bis $500 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere 300 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieses Material ist preiswert in großen Mengen verfügbar. Das Produkt ist unter den Handelsnamen **Optigel® SH** (**Süd-Chemie AG**) sowie **Laponite® XLG** (**Laporte Ltd.**) verfügbar.

25 Oberflächenmodifikation

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung können die nanopartikulären anorganischen Verbindungen mit einem oder mehreren Oberflächenmodifikationsmitteln behandelt sein.

Als Oberflächenmodifikationsmittel für die Nanopartikel eignen sich alle ein- und mehrbasischen Carbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen, also z. B. Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure, Adipinsäure, Korksäure. Bevorzugt geeignet sind die Hydroxycarbonsäuren und Fruchtsäuren wie z. B. Glycolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure. Besonders bevorzugt wird als Carbonsäure eine Hydroxycarbonsäure aus der Gruppe Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure und Weinsäure eingesetzt.

Die Oberflächenmodifikation der anorganischen Nanopartikel erfolgt bevorzugt durch Behandlung mit einer wäßrigen Lösung einer Carbon- oder Hydroxycarbonsäure in der Weise, daß die Nanopartikel mit einer Lösung von 0,05 bis 0,5 mol der Carbonsäure pro Mol der nanopartikulären anorganischen Verbindung behandelt werden. Diese Behandlung erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von 1 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von wenigstens 20 °C, bevorzugt aber bei der Siedetemperatur des Wassers bei Normaldruck (100 °C). Bei Anwendung von Druck kann die Behandlung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C in entsprechend kürzerer Zeit erfolgen.

Durch die Behandlung mit den Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren wird die Oberfläche der Nanopartikel modifiziert. Es wird angenommen, daß die Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren esterartig an die Oberfläche der Nanopartikel gebunden werden.

Die oberflächenmodifizierten Nanopartikel werden aus dem Reaktionsgemisch bevorzugt durch Entwässerung isoliert. Zu diesem Zweck wird die Dispersion vorzugsweise einer Gefrier-trocknung unterworfen. Dabei wird das Lösungsmittel bei tiefer Temperatur im Hochvakuum absublimiert.

Nach diesem Verfahren modifizierte anorganische Nanopartikel enthalten zwischen 1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 20 Gew.-%, des organischen Oberflächenmodifikationsmittels bezogen auf das Gesamtgewicht der oberflächenmodifizierten anorganischen Nanopartikel.

Zur Oberflächenmodifikation der Nanopartikel können auch funktionelle Silane des Typs $(OR)_4SiR_n$ ($R = \text{org. Reste mit funktionellen Gruppen wie Hydroxy, Carboxy, Ester, Amin, Epoxy, etc.}$), quartäre Ammoniumverbindungen oder Aminosäuren eingesetzt werden. Je nach Polarität der Modifikationsmittel wird die oben beschriebene Modifikation in Wasser oder in organischen

Lösungsmitteln (Alkohole, Ether, Ketone, Kohlenwasserstoffe, etc.) durchgeführt, wobei die Reaktionsbedingungen analog zu denen in Wasser zu wählen sind. Schichtsilikate wie z. B. Hectorite können auch einem Ionenaustausch unterzogen werden, wobei Kationen wie z. B. quartäre Ammoniumverbindungen zwischen die Schichten des Materials eingebaut werden. Als weitere Oberflächenmodifikationsmittel sind beispielsweise Gelatine, Stärke, Dextrin, Dextran, Pektin, Gummi arabicum, Kasein, Gummen, Polyvinylalkohole, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylbutyrale, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose geeignet oder auch Emulgatoren wie z. B. Fettalkoholpolyglykolether, Fettalkoholpolyglycoside, Fettsäurealkanolamide, Glycerolester, Sorbitanester oder alkoxylierte Ester und deren Derivate.

(B) Schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe

Das Reinigungsmittel enthält ein oder mehrere schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%.

Bevorzugt enthält das Reinigungsmittel als ein oder mehrere schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe ein oder mehrere Tenside (*INCI* Surfactants) aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside, vorzugsweise ein oder mehrere anionische und/oder nichtionische Tenside, insbesondere ein oder mehrere Alkylsulfate und/oder Alkylpolyglykoside.

Besonders bevorzugt enthält das Reinigungsmittel als ein oder mehrere schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe ein oder mehrere anionische und nichtionische Tenside, insbesondere ein oder mehrere Alkylsulfate und Alkylpolyglykoside, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis der ein oder mehreren anionischen Tenside zu den ein oder mehreren nichtionischen Tensiden von 5 zu 1 bis 1 zu 5, insbesondere 2 zu 1 bis 1 zu 3, besonders bevorzugt 1,5 zu 1 bis 1 zu 2, äußerst bevorzugt 1 zu 1 bis 1 zu 1,5, beispielsweise 1 zu 1,2.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, äußerst bevorzugt 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlicher Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen

basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der *ROELEN*schen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 7 bis 19 Kohlenstoffatomen, insbesondere 9 bis 19 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 9 bis 17 Kohlenstoffatomen, äußerst bevorzugt 11 bis 15 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 9 bis 11, 12 bis 15 oder 13 bis 15 Kohlenstoffatomen, entsprechend einsetzbar.

Anionische Tenside

Anionische Tenside gemäß der Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, *n*-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, Sulfosuccinate (Sulfobernsteinsäureester), Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholsulfate und/oder Fettalkoholethersulfate, insbesondere die Fettalkoholsulfate. Fettalkoholsulfate sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen, während Fettalkoholethersulfate Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen sind. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen. In der Regel entsteht aus *n* Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade. Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Bevorzugte Fettalkoholethersulfate sind die Sulfate niederethoxylierter Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 1,3 EO.

Die anionischen Tenside werden üblicherweise als Salze, aber auch als Säure eingesetzt. Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Trietha-

notammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Kaliumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

Nichtionische Tenside

Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, endgruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Blockpolymere und Fettsäurealkanamide und Fettsäurepolyglycolether. Eine wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glykotenside, wie Alkylpolyglykoside und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglykoside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

Alkylpolyglykoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside sind die Alkylpolyglucoside, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten C_8 bis C_{18} -Alkylketten ist und der Oligomerisierungsgrad (DP) der Zucker zwischen 1 und 10, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1,1 bis 3, äußerst bevorzugt 1,1 bis 1,7, beträgt, beispielsweise C_{8-10} -Alkyl-1,5-glucosid (DP von 1,5).

Bevorzugte Fettalkoholpolyglycolether sind mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_{8-22} -Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30, vorzugsweise ethoxylierte C_{10-18} -Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 2 bis 5, beispielsweise C_{12-14} -Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C_{12-14} -Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO.

Amphotere Tenside

Zu den Amphotensiden (zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Aminoxide, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte

Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugt werden.

Betaine

Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazolinumbetaine, die Sulfobetaine (INC/ Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,



in der R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-18} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-16} -Alkylrest,

X NH , NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S ,

n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,

m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,

y 0 oder 1 und

Y COO^- , SO_3^- , $OPO(OR^5)O$ oder $P(O)(OR^5)O$, wobei R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel I mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch Carbobetaine.

Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (Ia), die Alkylamidobetaine der Formel (Ib), die Sulfobetaine der Formel (Ic) und die Amidosulfobetaine der Formel (Id),



in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (Ia) und (Ib), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (Ib).

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidodethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypromyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine.

Aminoxide

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel II,



in der R^6 ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-18} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe $-CO-NH-(CH_2)_x-$ und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaal-

kylengruppe $-O-(CH_2)_z-$ an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

R^7, R^8 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

- Beispiele geeigneter Aminoxyde sind die folgenden gemäß *INC* benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide.

Alkylamidoalkylamine

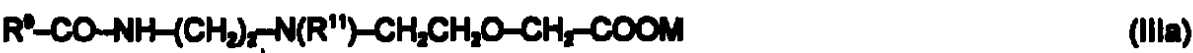
Die Alkylamidoalkylamine (*INC* Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),



- in der R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{9-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-18} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
- R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,
- i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,
- R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),

- j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,
- k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,
- l 0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist,
- Z CO, SO₂, OPO(OR¹²) oder P(O)(OR¹²), wobei R¹² ein C₁₋₄-Alkylrest oder M (s.u.) ist, und
- M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,



in denen R¹¹ und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß *INC* benannten Verbindungen:

- Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Comamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoam-

phoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lau-roampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Alkylsubstituierte Aminosäuren

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (*INC/* Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),



in der R^{13} ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{14} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und

M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),



in der R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und

M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VI),



- in der R^{16} ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
- R^{17} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,
- R^{18} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $H_2NCH(R^{18})COOH$, und
- M''' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),



in der R^{13} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß *INC* benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{19}CO$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{19}COOH$ tragen, wobei R^{19} ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{12-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß *INC* unter Amino Acids zusammen-

mengefaßten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

(C) Treibmittel

Das Reinigungsmittel enthält ein oder mehrere Treibmittel (*INCI* Propellants) üblicherweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%.

Treibmittel sind erfindungsgemäß üblicherweise Treibgase, insbesondere verflüssigte oder komprimierte Gase. Die Wahl richtet sich nach dem zu versprühenden Produkt und dem Einsatzgebiet. Bei der Verwendung von komprimierten Gasen wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Distickstoffdioxid, die im allgemeinen in dem flüssigen Reinigungsmittel unlöslich sind, sinkt der Betriebsdruck mit jeder Ventilbetätigung. Im Reinigungsmittel lösliche oder selbst als Lösungsmittel wirkende verflüssigte Gase (Flüssiggase) als Treibmittel bieten den Vorteil gleichbleibenden Betriebsdruck und gleichmäßiger Verteilung, denn an der Luft verdampft das Treibmittel und nimmt dabei ein mehrhundertfaches Volumen ein.

Geeignet sind demgemäß folgende gemäß *INCI* bezeichnete Treibmittel: Butane, Carbon Dioxide, Dimethyl Carbonate, Dimethyl Ether, Ethane, Hydrochlorofluorocarbon 22, Hydrochlorofluorocarbon 142b, Hydrofluorocarbon 152a, Hydrofluorocarbon 134a, Hydrofluorocarbon 227ea, Isobutane, Isopentane, Nitrogen, Nitrous Oxide, Pentane, Propane.

Auf Chlorfluorkohlenstoffe (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FCKW) als Treibmittel wird jedoch wegen ihrer schädlichen Wirkung auf den – vor harter UV-Strahlung schützenden – Ozon-Schild der Atmosphäre, die sogenannte Ozon-Schicht, vorzugsweise weitgehend und insbesondere vollständig verzichtet.

Bevorzugte Treibmittel sind Flüssiggase. Flüssiggase sind Gase, die bei meist schon geringen Drücken und 20 °C vom gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeführt werden können. Insbesondere werden unter Flüssiggasen jedoch die – in Ö raffinerien als Nebenprodukte bei Destillation und Kracken von Erdöl sowie in der Erdgas-Aufbereitung bei der Benzinabscheidung anfallenden – Kohlenwasserstoffe Propan, Propen, Butan, Buten, Isobutan (2-Methylpropan), Isobuten (2-Methylpropen, Isobutylen) und deren Gemische verstanden.

Besonders bevorzugte enthält das Reinigungsmittel als ein oder mehrere Treibmittel Propan, Butan und/oder Isobutan, insbesondere Propan und Butan, äußerst bevorzugt Propan, Butan und Isobutan. Bevorzugte Mischungen von Propan, Butan und Isobutan enthalten, bezogen auf die Mischung, 23 bis 28,5 Gew.-% Propan sowie insgesamt 71,5 bis 77 Gew.-% Butan und Isobutan, insbesondere 23 bis 28,4 Gew.-% Propan, 0,1 bis 5 Gew.-% Butan und 71,5 bis 76,9 Gew.-% Isobutan, beispielsweise 25 Gew.-% Propan sowie insgesamt 75 Gew.-% Butan und Isobutan. In einer besonderen Ausführungsform ist als alleiniges oder vorzugsweise zusätzliches Treibmittel Dimethylether enthalten.

Butan und Mischungen von Propan und Butan sowie von Propan, Butan und Isobutan sind beispielsweise unter dem Handelsnamen *Drivosol*[®] von der Fa. Oxeno (DE) bzw. Degussa-Höls (DE) erhältlich.

(D) Flüssiger wässriger Träger

Das Reinigungsmittel enthält den flüssigen wässrigen Träger üblicherweise in einer Menge von 18,89 bis 98,89 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, äußerst bevorzugt 84 bis 88 Gew.-%.

Der flüssige wässrige Träger enthält Wasser in einer Menge, bezogen auf die Menge an flüssigem wässrigen Träger, von mehr als 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 100 Gew.-%, äußerst bevorzugt 100 Gew.-%.

Organische Lösungsmittel

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält der flüssige wässrige Träger ein oder mehrere organische Lösungsmittel in einer Menge, bezogen auf die Menge an flüssigem wässrigen Träger, von weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C_{1-20} -Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C_{2-15} -Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, vorzugsweise einer Hydroxygruppe, und ggf. einer oder mehreren Etherfunktionen C—O—C, d. h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die C_{1-6} -Alkohole, insbesondere Ethanol, *n*-Propanol oder *iso*-Propanol wie auch die – ggf. einseitig mit einem C_{1-6} -Alkanol veretheren – C_{2-6} -Alkylenglykole und Poly- C_{2-3} -alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül, insbesondere die einseitig mit einem C_{1-6} -Alkanol veretheren Poly- C_{2-3} -alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether).

Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Alkohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, *n*-Butyl Alcohol, *t*-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyl-diol, Isopropyl Alcohol (*iso*-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentyleneglycol, PPG-7, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (*n*-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

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_6 -Alkylenglykole werden beispielsweise unter dem Handelsnamen *Dowanol*® von der Fa. *Dow Chemical* sowie die unter den Handelsnamen *Arcosolv*® und *Arconate*® von der Fa. *Arco Chemical* vertrieben, wie die 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 (*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 (*Dowanol*® 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*), von denen Butoxyisopropanol (Dipropylenglykol-*n*-butylether, *Dowanol® PnB*) und insbesondere PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmethylether, *Dowanol® DPM*) bevorzugt sind.

pH-Wert

Das erfindungsgemäße Mittel kann sowohl sauer, neutral wie auch alkalisch eingestellt werden und weist dementsprechend üblicherweise einen pH-Wert von 0 bis 14, vorzugsweise 0,1 bis 12, insbesondere 0,5 bis 9, besonders bevorzugt 1 bis weniger als 7, äußerst bevorzugt 2 bis 5, beispielsweise 3 bis 4, auf.

Zur Einstellung des pH-Werts kann das Mittel ein oder mehrere anorganische oder organische Säuren und/oder ein oder mehrere Basen enthalten. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Kalklösevermögen des Mittels zwar um so besser ist, je niedriger der pH-Wert ist, zugleich aber das Mittel auch um so eher metallische Behälter angreift.

Als Säuren eignen sich insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Amidosulfonsäure sowie die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure und Ameisensäure.

Bevorzugte Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid besonders bevorzugt ist.

Antimikrobielle Wirkstoffe

Eine besondere Form der Reinigung stellen die Desinfektion und die Sanitation dar. In einer entsprechenden besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das Reinigungsmittel daher einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,2 Gew.-%.

Die Begriffe Desinfektion, Sanitation, antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung, die beispielsweise von K. H. Wallhäußer in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) wiedergegeben wird.

Während Desinfektion im engeren Sinne der medizinischen Praxis die Abtötung von – theoretisch allen – Infektionskeimen bedeutet, ist unter Sanitation die möglichst weitgehende Eliminierung aller – auch der für den Menschen normalerweise unschädlichen saprophytischen – Keime zu verstehen. Hierbei ist das Ausmaß der Desinfektion bzw. Sanitation von der antimikrobiellen Wirkung des angewendeten Mittels abhängig, die mit abnehmender Gehalt an antimikrobiellem Wirkstoff bzw. zunehmender Verdünnung des Mittels zur Anwendung abnimmt.

Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise antimikrobielle Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimiddervate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide.

Bevorzugt enthält das Reinigungsmittel einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandimidamid, antimikrobiellen quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidinen, Amphoteren.

Ein besonders bevorzugter antimikrobieller Wirkstoff ist die Salicylsäure.

Bevorzugte antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen enthalten eine Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, wie sie beispielsweise K. H. Wallhäußer in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) beschreibt.

...

Besonders bevorzugte oberflächenaktive quaternäre Verbindungen sind die quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) mit antimikrobieller Wirkung gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^M)N^+ X^-$, in der R^I bis R^M gleiche oder verschiedene C_1 - C_{22} -Alkylreste, C_7 - C_{22} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z. B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z. B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl- C_{12} -alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethylammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8 - C_{18} -Alkylresten, insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid.

Weitere Inhaltsstoffe

Je nach Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Mittels können ein oder mehrere für die jeweilige Zweckbestimmung des Mittels übliche weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, insbesondere aus

der Gruppe der Konservierungsmittel (Konservierungsstoffe, *INCI* Preservatives), Komplexbildner und Korrosionsinhibitoren sowie der Farb- und Duftstoffe.

Farb- und Duftstoffe

Das Mittel kann dementsprechend ein oder mehrere Duftstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%, und/oder ein oder mehrere Farbstoffe (*INCI* Colorants), vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,005 Gew.-%, enthalten.

Korrosionsinhibitoren

Weiterhin kann das Mittel dementsprechend ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Geeignete Korrosionsinhibitoren (*INCI* Corrosion Inhibitors) sind beispielsweise folgende gemäß

INCI benannte Substanzen: Cyclohexylamine, Diammonium Phosphate, Dillithium Oxalate, Dimethylamino Methylpropanol, Dipotassium Oxalate, Dipotassium Phosphate, Disodium Phosphate, Disodium Pyrophosphate, Disodium Tetrapropenyl Succinate, Hexoxyethyl Diethylammonium, Phosphate, Nitromethane, Potassium Silicate, Sodium Aluminate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Molybdate, Sodium Nitrite, Sodium Oxalate, Sodium Silicate, Stearamidopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate, Triisopropanolamine.

Komplexbildner

Auch kann das Mittel ein oder mehrere Komplexbildner, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, enthalten.

Komplexbildner (*INCI* Chelating Agents), auch Sequestriermittel genannt, sind Inhaltsstoffe, die Metallionen zu komplexieren und inaktivieren vermögen, um ihre nachteiligen Wirkungen auf die Stabilität oder das Aussehen der Mittel, beispielsweise Trübungen, zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen inkompatiblen Calcium- und Magnesiumio-

nen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexbildung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung.

Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß *INCI* bezeichneten Komplexbildner: Aminotrimethylene Phosphonic Acid, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclodextrin, Cyclohexanediamine Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Dipotassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diphosphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Etidronic Acid, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, Potassium Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium Triphosphonomethylamine Oxide, Ribonic Acid, Sodium Chitosan Methylene Phosphonate, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, Sodium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Phytate, Sodium Polydimethylglycinophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Tetrahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA, Trisodium Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium NTA und Trisodium Phosphate.

Erzeugnis

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Erzeugnis, enthaltend einen mit einem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel gefüllten Behälter mit einer wenigstens eine Austrittsöffnung aufweisenden Sprühhvorrichtung zum Versprühen des Reinigungsmittels.

Derartige Erzeugnisse werden üblicherweise als Spray, Aerosol, Sprühdose oder Spraydose bezeichnet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Erzeugnisses befindet sich die wenigstens eine Austrittsöffnung am Ende eines geraden oder gekrümmten hohlzylindrischen Rohrstücks. Üblicherweise ist die Austrittsöffnung als Düse ausgebildet.

Die Sprühhvorrichtung samt Ventil und Austrittsöffnung ist üblicherweise oben an bzw. auf dem Behälter angebracht. Soll das Erzeugnis während dem Versprühen des Reinigungsmittels so gehalten werden, dass die Sprühhvorrichtung nach oben weist, so enthält das Erzeugnis bevorzugt ein vom Ventil zum Boden des Behälters herabreichendes Steigrohr.

In einer weiteren – bei bestimmten Anwendungen, insbesondere bei der Reinigung von Toiletten und Urinalen – bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Erzeugnisses ist das Reinigungsmittel dagegen versprühbar, wenn das Erzeugnis so gehalten wird, dass die Sprühhvorrichtung nach unten weist. Das Erzeugnis weist dann vorzugsweise kein Steigrohr auf.

Behälter

Als Behälter (Druckgasbehälter) sind zylindrische Gefäße aus Metall (Aluminium, Weißblech; mit einem Volumen von bis zu ca. 1000 ml), geschütztem bzw. nicht-splitterndem Glas oder Kunststoff (bis ca. 220 ml) bzw. splitterndem Glas oder Kunststoff (bis ca. 150 ml) bevorzugt, bei deren Auswahl der Fachmann je nach Verwendungszweck des Erzeugnisses und physikalischer Beschaffenheit des Inhalts Druck- und Bruchfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit, leichte Füllbarkeit, ggf. Sterilisierbarkeit usw., aber auch ästhetische Gesichtspunkte, Handlichkeit, Bedruckbarkeit etc. routinemäßig berücksichtigt.

Der Betriebsdruck (der im Innern des geschlossenen, mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel gefüllten Behälters vorherrschende – auch Gebrauchs- oder Arbeitsdruck genannte – Druck) von Spraydosen aus Metall beträgt bei 50 °C vorzugsweise nicht mehr als 12 bar und das maximale Füllvolumen bei dieser Temperatur ca. 90 % des Gesamtvolumens. Für Glas- und Kunststoffdosen sind niedrigere, von der Behältergröße und dem Treibmittel (ob verflüssigtes, verdichtetes oder gelöstes Gas) abhängige Werte für den Betriebsdruck bevorzugt.

Besonders bevorzugte Behälter sind zylindrische Gefäße aus den Metallen Weißblech und Aluminium, insbesondere aus dem preiswerteren Weißblech.

Die aus Korrosionsschutzgründen oft innen lackierten Metalldosen sind ein- oder zwei-, meist aber dreiteilig zylindrisch, konisch oder anders geformt. Behälter aus Glas lassen sich in großer

Typenvielfalt herstellen; sie werden häufig aus Sicherheitsgründen mit durchsichtigem Kunststoff überzogen. Kunststoffe als Spray-Behälter sind bevorzugt Chemikalien- und Sterilisationstemperatur-beständig, gasdicht, schlagfest und gegen Innendrucke über 12 bar stabil; prinzipiell für Spray-Zwecke geeignet sind Polyacetale und Polyamide.

- 8 Der innere Aufbau der Spraydosen und die Ventilkonstruktion wird vom Fachmann je nach Verwendungszweck und physikalischer Beschaffenheit des Inhalts – z. B. ob als Zwei- oder als Dreiphasensystem – routinemäßig gewählt.

Reinigungsschaum

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsschaum, erhalten durch Versprühen eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, insbesondere unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Erzeugnisses.

- Der erfindungswesentliche Verzögerung des Volumenaufbaus von durch Versprühen des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels erzeugtem Schaum lässt sich durch den Gehalt an Verdickungsmittel steuern. Mit zunehmendem Gehalt an Verdickungsmittel verzögert sich auch der Volumenaufbau des Schaums zunehmend. Eine Erhöhung des Treibmittelgehalts wie auch die Auswahl eines flüchtigeren Treibmittels verringern dagegen die Verzögerung.

Der erfindungsgemäße Schaum zeichnet sich zudem dadurch aus, dass er besonders feinblasig ist, lange Zeit formstabil ist, gut auf harten Oberflächen haftet, leicht und rückstandsfrei entfernbar, insbesondere abspülbar, ist und eine glänzende Oberfläche hinterlässt.

Reinigung

- Ein vierter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels oder des erfindungsgemäßen Erzeugnisses zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Hohlräume bildender harter Oberflächen, vorzugsweise im Küchen-, Bad- und WC-Bereich, besonders bevorzugt von Spülbecken, Waschbecken und Badewannen, insbesondere von deren Hohlräumen in Form von Abflüssen und Überläufen, sowie Spültoiletten und Urinalen, insbesondere von deren Hohlräumen unter dem Rand.

Ein fünfter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Hohlräume bildender harter Oberflächen, wobei (1) die zu reinigende(n) harte(n) Oberfläche(n) und/oder ein von dieser/diesen gebildeter Hohlraum durch Versprühen eines er-

findungsgemäßen Reinigungsmittels, insbesondere unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Erzeugnisses, auf die zu reinigende(n) harte(n) Oberfläche(n) und/oder in den von dieser/diesen gebildeten Hohlraum mit einem Reinigungsschaum ganz oder teilweise bedeckt und/oder ausgefüllt wird und (2) der Schaum und/oder zurückbleibendes Reinigungsmittel, insbesondere durch Spülen mit Wasser und/oder Wischen mit einem saugfähigen Gegenstand, entfernt wird.

Ein dabei verwendetes erfindungsgemäßes Erzeugnis wird dabei vor seiner Verwendung vorzugsweise geschüttelt.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 bis E4 und das Vergleichsmittel V1 wurden hergestellt und in zylindrische 500-ml-Spraydosen aus innenlackiertem Aluminium ohne Steigrohr gefüllt. Die Düse befand sich am Ende eines am Ventilknopf angebrachten, etwa 2 cm langen Röhrchens. In Tabelle 1 sind ihre Zusammensetzungen in Gew.-% Aktivsubstanz und ihr pH-Wert unmittelbar nach Herstellung wiedergegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung	E1	E2	E3	E4	V1
<i>Keltrol</i> TM	0,24	0,24	0,24	0,24	—
<i>Texapon</i> [®] LS 35 TM	1	1	1	1	1
<i>APG</i> [®] 220 UP TM	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
<i>Drivosa</i> [®] 35 A TM	6	6	6	6	6
Amidosulfonsäure	5,5	—	—	—	5,5
Citronensäure	—	4,7	3,8	4,7	—
Ameisensäure	—	—	1,6	—	—
Natriumhydroxid	—	0,85	1,35	0,85	—
Salicylsäure	—	—	—	0,19	—
Farbstoff	0,005	—	—	—	—
Parfüm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Wasser, vollentsalzt	85,855	85,61	84,41	85,42	85,9
pH-Wert	0,8	3,5	3,5	3,5	0,8

TM Xanthan Gum (Kelco, US)

TM C₉₋₁₀-Alkyl-1.5-glucosid, 63 Gew.-%ig, wäßrig (Cognis, DE)

TM C₁₂₋₁₄-Fettalkoholsulfat-Natriumsalz, 35 Gew.-%ig, wäßrig (Cognis, DE)

TM Treibgas-Mischung aus, bezogen auf die Mischung, mindestens 23 Gew.-% Propan, höchstens 5 Gew.-% Butan und mindestens 71,5 Gew.-% Isobutan (Oxeno, DE)

Die Mittel bzw. Erzeugnisse wurden zur Reinigung von Spültoiletten in dem schlecht zugänglichen Hohlraumbereich unter dem U-förmigen – bzw. vielmehr Ω -förmigen – inneren Rand der Toilettenschüssel verwendet. Vor dem Ausbringen des Schaums wurden die Spraydosen geschüttelt. Während des Versprühens des Schaums wurden die Erzeugnisse mit dem Ventilknopf nach unten gehalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel bzw. Erzeugnisse lieferten einen besonders feinblasigen Schaum, dessen Volumen nach dem Versprühen noch deutlich zunahm und so jeweils den gesamten Hohlraumbereich ausfüllte. Der Schaum war lange Zeit formstabil und haftete gut an der Oberfläche, so dass längere Kontaktzeiten möglich waren. Anschließend ließ sich der Schaum problemlos abspülen und hinterließ eine glänzende Oberfläche.

Im Unterschied dazu war bei dem Schaum des Vergleichsmittels V1 keine Verzögerung des Volumenaufbaus beim Versprühen zu beobachten. Dementprechend verschloss der Schaum beim Versprühen sogleich den U-förmigen Hohlraumbereich, so dass der Schaum den Hohlraumbereich nur teilweise ausfüllte. Der Schaum war weniger lange formstabil und haftete schlechter an der Oberfläche. Nach dem Abspülen war der Hohlraumbereich nur teilweise gereinigt.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es
 - (A) ein oder mehrere Verdickungsmittel,
 - (B) einen oder mehrere schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe,
 - (C) ein oder mehrere Treibmittel und
 - (D) einen flüssigen wässrigen Trägerenthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das oder die Verdickungsmittel (A) in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 Gew.-%, enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als das oder die Verdickungsmittel (A) ein oder mehrere Polymere und/oder nanopartikuläre anorganische Verbindungen, vorzugsweise Polysaccharide, insbesondere anionische Polysaccharide, besonders bevorzugt anionische Heteropolysaccharide, äußerst bevorzugt Xanthan Gum, enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es den oder die schaumbildenden grenzflächenaktiven Stoffe (B) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, enthält.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als den oder die schaumbildenden grenzflächenaktiven Stoffe (B) ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside, vorzugsweise ein oder mehrere anionische und/oder nichtionische Tenside, insbesondere ein oder mehrere Alkylsulfate und/oder Alkylpolyglykoside, enthält.
6. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es als den oder die schaumbildenden grenzflächenaktiven Stoffe (B) ein oder mehrere anionische und nichtionische Tenside, insbesondere ein oder mehrere Alkylsulfate und Alkylpolyglykoside, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis der ein oder mehreren anionischen Tenside zu den ein oder mehreren nichtionischen Tensiden von 5 zu 1 bis 1 zu 5, insbesondere 2 zu 1 bis 1

zu 3, besonders bevorzugt 1,5 zu 1 bis 1 zu 2, äußerst bevorzugt 1 zu 1 bis 1 zu 1,5, beispielsweise 1 zu 1,2, enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es das oder die Treibmittel (C) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, enthält.
8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als das oder die Treibmittel (C) Propan, Butan und/oder Isobutan, insbesondere Propan und Butan, äußerst bevorzugt Propan, Butan und Isobutan, enthält.
9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es den flüssigen wässrigen Träger (D) in einer Menge von 20 bis 98,89 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 97 Gew.-%, insbesondere 80 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 93 Gew.-%, äußerst bevorzugt 89 bis 92 Gew.-%, enthält.
10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige wässrige Träger (D) Wasser in einer Menge, bezogen auf die Menge an flüssigem wässrigen Träger, von mehr als 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 100 Gew.-%, äußerst bevorzugt 100 Gew.-%, enthält.
11. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige wässrige Träger (D) ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthält.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 0 bis 14, vorzugsweise 0,1 bis 12, insbesondere 0,5 bis 9, besonders bevorzugt 1 bis weniger als 7, äußerst bevorzugt 2 bis 5, beispielsweise 3 bis 4, aufweist.
13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere anorganische oder organische Säuren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure und Ameisensäure, enthält.
14. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere Basen, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxi-

...

de und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, besonders bevorzugt Natriumhydroxid, enthält.

15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe, insbesondere Salicylsäure, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,2 Gew.-%, enthält.
16. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere weitere Inhaltsstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe, enthält.
17. Erzeugnis, enthaltend einen mit einem Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche gefüllten Behälter mit einer wenigstens eine Austrittsöffnung aufweisenden Sprühvorrichtung zum Versprühen des Reinigungsmittels.
18. Erzeugnis nach dem vorstehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sich die wenigstens eine Austrittsöffnung am Ende eines geraden oder gekrümmten hohlzylindrischen Rohrstücks befindet.
19. Erzeugnis nach einem der beiden vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel versprühbar ist, wenn das Erzeugnis so gehalten wird, dass die Sprühvorrichtung nach unten weist.
20. Reinigungsschaum, erhalten durch Versprühen eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16, insbesondere unter Verwendung eines Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 17 bis 19.
21. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder eines Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 17 bis 19 zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Hohlräume bildender harter Oberflächen, vorzugsweise im Küchen-, Bad- und WC-Bereich, besonders bevorzugt von Spülbecken, Waschbecken und Badewannen, insbesondere von deren Hohlräumen in Form von Abflüssen und Überläufen, sowie Spültoiletten und Urinalen, insbesondere von deren Hohlräumen unter dem Rand.

22. Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Hohlräume bildender harter Oberflächen, wobei (1) die zu reinigende(n) harte(n) Oberfläche(n) und/oder ein von dieser/diesen gebildeter Hohlraum durch Versprühen eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16, insbesondere unter Verwendung eines Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 17 bis 19, auf die zu reinigende(n) harte(n) Oberfläche(n) und/oder in den von dieser/diesen gebildeten Hohlraum mit einem Reinigungsschaum ganz oder teilweise bedeckt und/oder ausgefüllt wird und (2) der Schaum und/oder zurückbleibendes Reinigungsmittel, insbesondere durch Spülen mit Wasser und/oder Wischen mit einem saugfähigen Gegenstand, entfernt wird.

Zusammenfassung

"Reinigungsmittel"

Ein Reinigungsmittel enthält (A) ein oder mehrere Verdickungsmittel, (B) ein oder mehrere schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe, (C) ein oder mehrere Treibmittel und (D) einen flüssigen wässrigen Träger. Ein mit dem Reinigungsmittel gefüllter Behälter mit einer wenigstens eine Austrittsöffnung aufweisenden Sprühvorrichtung zum Versprühen des Reinigungsmittels ist Bestandteil eines Erzeugnisses. Durch Versprühen des Reinigungsmittels, insbesondere unter Verwendung des Erzeugnisses, wird ein Reinigungsschaum erhalten. Das Reinigungsmittel oder das Erzeugnis lässt sich zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Hohlräume bildender harter Oberflächen, vorzugsweise im Küchen-, Bad- und WC-Bereich. In einem Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen wird/werden (1) die zu reinigende(n) harte(n) Oberfläche(n) und/oder ein von dieser/diesen gebildeter Hohlraum durch Versprühen des Reinigungsmittels auf die zu reinigende(n) harte(n) Oberfläche(n) und/oder in den von dieser/diesen gebildeten Hohlraum mit einem Reinigungsschaum ganz oder teilweise bedeckt und/oder ausgefüllt wird und (2) der Schaum und/oder zurückbleibendes Reinigungsmittel, insbesondere durch Spülen mit Wasser und/oder Wischen mit einem saugfähigen Gegenstand, entfernt.

REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

Certificado de prioridad de la presentación de una solicitud de patente

Expediente Nro.: 100 12 492.5 ✓

Fecha de presentación: 15 de marzo de 2000 ✓

Solicitante/propietario: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Dusseldorf, Alemania

Título: Composición limpiadora

Clasificación Internacional de Patentes: C 11 D 1/94

Las piezas adjuntas son copia fiel de la documentación original de esta solicitud de patente.

Munich, 18 de enero de 2001

Firmado,
por Oficina de Patentes y Marcas de Alemania,
ilegible,
Brand

"COMPOSICIÓN LIMPIADORA"

La presente invención se refiere a una composición limpiadora, a un producto que contiene la composición limpiadora, a una espuma limpiadora obtenida por pulverización de la composición limpiadora, al uso de la composición limpiadora o del producto para limpiar superficies duras y a un método de limpieza correspondiente.

Se ofrecen productos de limpieza para el hogar, p.ej., limpiadores para baños y toilettes, así como limpiadores multiuso, detergentes para lavar a mano la vajilla, detergentes para máquina lavavajilla y detergentes, en diversas formas de presentación, relacionadas con usos especiales, importantes para los consumidores. De este modo, p.ej., las tabletas facilitan la dosificación y la manipulación de un producto. Los productos que se presentan en forma de gel (los geles) pueden aplicarse de manera selectiva en manchas, ya que se adhieren por más tiempo a la superficie a limpiar, especialmente a las superficies inclinadas e incluso verticales; los productos fluidos, por el contrario, se utilizan para limpiar superficies grandes y se caracterizan por su fácil manejo, y a los fines de dilución pueden mezclarse, p.ej., con agua de manera sustancialmente más fácil que los productos viscosos o los geles.

Otra forma de presentación que se ha impuesto en el hogar, el comercio y la industria por la sencillez del manejo

y la dosificación es el spray. Pueden pulverizarse, p.ej., productos de higiene capilar y corporal, desodorantes, perfumes, desodorizadores, desinfectantes e insecticidas, productos de limpieza para pisos, vidrios y muebles, barnices y pinturas, así como productos de limpieza y para lustrar automóviles. Además de su fácil manejo y de la cómoda dosificabilidad, los sprays se caracterizan especialmente por el acabado uniforme así como por la eficacia constante del contenido del envase cerrado a la atmósfera exterior.

Se entiende por sprays no sólo la niebla de pulverización (el spray, el aerosol), sino también en lenguaje coloquial el envase (envase aerosol, recipiente de aerosol) y/o el contenido (el spray). En el lenguaje técnico de las industrias conexas se utiliza con frecuencia el término aerosol como sinónimo de spray y de envase de aerosol. En lo sucesivo se entiende por spray un envase provisto de un dispositivo pulverizador y lleno con una composición líquida o fluida, el cual está bajo la presión de un agente propulsor (envases con gas de carga, envases en aerosol). Por lo general, el dispositivo pulverizador está equipado con una válvula y una tobera como abertura de salida; su ejecución puede realizarse en tipos de construcción muy distintos, permitiendo así la extracción del contenido en forma de niebla, espuma o chorro líquido. En el envase, la composición a pulverizar -eventualmente previa agitación- está mezclada con

un agente propulsor líquido. Sobre esta mezcla se halla un agente propulsor en forma de gas, el cual ejerce una presión pareja hacia todos lados, es decir, también sobre el chorro máximo de la composición limpiadora que contiene el agente propulsor. Si se oprime la válvula conformada externamente por lo general en forma de botón o pulsador, la válvula se abre. La composición limpiadora que contiene el agente propulsor es empujada por el agente propulsor en forma de gas a través de la válvula y se escapa de la tobera. El agente propulsor mezclado con la composición limpiadora se evapora de inmediato. Según el tipo de construcción de la válvula, la solución de principio activo se pulveriza, p.ej., en finísima niebla o forma una espuma de finas pompas. En relación con esto, también se hace referencia a las ejecuciones en la enciclopedia "RÖMPP Lexikon Chemie" (10ma edición 1996-1999, 6 Tomos, ISBN 3-13-107830-8, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart/Nueva York) bajo la voz de "Sprays" y la figura de un recipiente en aerosol, así como la bibliografía citada.

Las superficies duras de difícil acceso, en especial las superficies duras que conforman cavidades representan un problema especial en la limpieza de superficies duras. Las áreas en forma de U situadas debajo del borde de la taza del inodoro constituyen superficies de este tipo, especialmente prominentes. En los mingitorios también se encuentran con frecuencia cavidades análogas. Otras superficies de difícil

acces y, por consiguiente, de difícil limpieza son las cavidades en forma de desagües y derrames de piletas de lavar, lavabos o lavatorios y bañeras.

Los limpiadores líquidos o espesos y/o en forma de gel habituales sólo permiten limpiar dichas superficies en forma insuficiente. Se aplican, por lo general, en forma de chorro líquido sobre la superficie a limpiar y corren siguiendo la fuerza de gravedad, donde la velocidad de flujo depende de su reología, en especial de la viscosidad. La composición limpiadora no irriga con tanta frecuencia las áreas, a las cuales el chorro líquido no se apunta o no se puede apuntar directamente -por falta de acceso-.

También es tarea de la presente invención resolver los problemas presentados de la limpieza de superficies duras de difícil acceso.

Esto sucede cuando se emplea para limpiar una espuma, que no adquiere su volumen máximo definitivo inmediatamente -de una vez- después de haber sido producida por la pulverización de una composición limpiadora, sino que demora en formarse y así crece en las cavidades y otras superficies duras de difícil acceso a limpiar y finalmente las llena en forma completa, irrigando de esta manera todas las superficies.

El objeto de la presente invención era, por lo tanto, superar los inconvenientes en la limpieza de superficies duras de difícil acceso.

Esto se logra utilizando una espuma limpiadora que no alcanza su volumen definitivo inmediatamente -de golpe- después de su obtención por pulverización de un producto de limpieza, sino que se forma retardadamente y de esta manera se introduce progresivamente en los huecos a limpiar y tras superficies duras de difícil acceso y finalmente los llena completamente, empapando así toda la superficie.

Se obtiene una espuma de este tipo pulverizando una composición limpiadora que contiene, entre otros componentes, agentes espesantes.

Un primer objeto de la invención es, conforme a esta, una composición limpiadora, que contiene

- (A) uno o varios agentes espesantes,
- (B) uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma,
- (C) uno o varios agentes propulsores y
- (D) un vehículo líquido acuoso.

Las sustancias que también sirven como componentes de cosméticos, se denominan a continuación de acuerdo con la nomenclatura de la *International Nomenclature Cosmetic Ingredient* (INCI). Los compuestos químicos llevan una denominación INCI en idioma inglés; los componentes vegetales se mencionan exclusivamente según Linné en latín, y los nombres triviales como "agua", "miel" o "sal marina" también se indican en latín. Las denominaciones de la INCI se pueden extraer del *International Cosmetic Ingredient Dictionary and*

Handbook - séptima edición (1997), publicado por The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, el cual cuenta con más de 9.000 denominaciones INCI así como referencias de más de 37.000 nombres comerciales y denominaciones técnicas incluidos los correspondientes distribuidores de más de 31 países. El *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* clasifica los componentes en una o varias clases químicas (*Chemical Classes*), p.ej. éteres poliméricos, y en una o varias funciones (*Functions*), p.ej. surfactantes - agentes limpiadores, que luego vuelve a explicar en detalle y a los cuales eventualmente también se hace referencia a continuación.

La indicación CAS significa que en la siguiente serie se trata de una denominación del *Chemical Abstracts Service*.

(A) Agente(s) espesante(s)

La composición limpiadora contiene uno o varios agentes espesantes, por lo general en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, preferentemente de 0,05 a 0,5 %/P, en especial de 0,1 a 0,4 %/P, con especial preferencia de 0,2 a 0,3 %/P.

Se consideran agentes espesantes en el sentido de la invención los agentes espesantes naturales orgánicos como agar-agar, carragen, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectina, poliosa, harina de guar, flor de harina de algarrobo, almidón, dextrina, gelatina, caseína, sustancias natura-

les orgánicas modificadas como carboximetilcelulosa y éter de celulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxietilpropilcelulosa y éter de flor de harina similares, agentes espesantes orgánicos totalmente sintéticos como los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, vinilpolímeros, ácido policarboxílico, poliéter, poliimina, poliamida y agentes espesantes inorgánicos como ácidos polisilícicos, minerales de arcilla como montmorillonitas, zeolitas, ácidos silícicos.

Con preferencia, la composición limpiadora contiene en carácter de uno o varios agentes espesantes uno o varios polímeros y/o compuestos inorgánicos con nanopartículas, preferentemente polisacáridos, en especial polisacáridos aniónicos, con especial preferencia heteropolisacáridos aniónicos, muy preferentemente goma xantán.

Polímeros

Se entiende por polímeros en el sentido de la presente invención los policarboxilatos, preferentemente homo y copolimerisato de ácido acrílico, en especial copolímeros del ácido acrílico como los copolímeros ácido acrílico-ácido metacrílico, y polisacáridos, en especial heteropolisacáridos, así como otros polímeros espesantes usuales.

Son polisacáridos y/o heteropolisacáridos apropiados las gomas de polisacáridos, p.ej. goma arábiga, agar, alginatos, carragen y sus sales, guar, guaran, tragacanto, gellan, ramsan, dextrano o xantán y sus derivados, p.ej. guar propo-

xilado, así como sus mezclas. Se pueden emplear en forma alternativa otros espesantes polisacáridos como almidones derivados de la celulosa, preferentemente pero además de una goma de polisacárido, p.ej. almidones de muy diverso origen y derivados de almidones, p.ej. hidroxietil almidón, éster fosfato de almidón o acetato de almidón, o carboximetilcelulosa y/o su sal de sodio, metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropilmetil- o hidroxietilmetilcelulosa o acetato de celulosa. Un ejemplo de hidroxietilcelulosa es la hidroxietilcelulosa de germinación demorada *Tylose® H 60000 YP 2* de la firma *Clariant*. Se prefieren, además, los polisacáridos aniónicos y/o los heteropolisacáridos.

Un polímero preferido especialmente es el heteropolisacárido aniónico microbiano goma xantán, producido por *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies en condiciones aeróbicas con un peso molecular de $2-15 \times 10^6$ y, p.ej., por la compañía *Kelco* bajo el nombre comercial de *Keltrol®*, p.ej. en forma de polvo de color crema *Keltrol® T* (transparente) o en forma de granulado de color blanco *Keltrol® RD* (de fácil dispersión), así como por la compañía *Rhone Poulenc* como *Rhodopol® 50 MD*.

Son polímeros de ácido acrílico apropiados, p.ej., los homopolímeros de ácido acrílico reticulados de alto peso molecular con un polialqueniipoliéter, en especial un éter alílico de sacarosa, pentaeritrita o propileno, ("Carbomer"

según la INCI), los cuales también se denominan polímeros carboxivinílicos. Estos ácidos poliacrílicos son comercializados, entre otros, por la compañía BFGoodrich bajo el nombre comercial de Carbopol®, p.ej. Carbopol® 940 (peso molecular de aprox. 4.000.000), Carbopol® 941 (peso molecular de aprox. 1.250.000) o Carbopol® 934 (peso molecular de aprox. 3.000.000). También son apropiados los copolímeros aniónicos de ácido metacrílico - etilacrilato, p.ej. Rohagit® SD 15 de la firma Röhm GmbH.

Son polímeros de ácido acrílico especialmente apropiados los siguientes copolímeros de ácido acrílico: (i) copolímeros de dos o más monómeros del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados preferentemente con alcoholes-C₁₋₄ (copolímero acrilato INCI), entre los cuales se encuentran los copolímeros de ácido metacrílico, butilacrilato y metilmetacrilato (CAS 25035-69-2) o de butilacrilato y metilmetacrilato (CAS 25852-37-3) y los cuales son comercializados, p.ej. por la firma Rohm & Haas bajo los nombres comerciales Aculyn® y Acusol®, p.ej. los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn® 33 (reticulados), Acusol® 810 y Acusol® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) polímeros de ácido acrílico reticulados de alto peso molecular, entre los cuales se encuentran los copolímeros de alquilacrilatos-C₁₀₋₃₀ reticulados con un éter alílico de sacarosa o de pentaeritrita, con uno o varios monómeros del grupo del ácido

acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados preferentemente con alcoholes- C_{1-4} (acrilatos INCI /polímero cruzado alquilo acrilato C10-30), los cuales son comercializados p.ej. por la firma BFGoodrich bajo el nombre comercial de Carbopol®, p.ej. Carbopol® ETD 2623 y Carbopol® 1382

((acrilatos INCI /polímero cruzado alquilo acrilato C10-30) así como Carbopol® AQUA 30 (anteriormente Carbopol® EX 473).

Compuestos con nanopartículas

Resultan apropiados como compuestos inorgánicos con nanopartículas los óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos y fosfatos metálicos así como silicatos, todos ellos con nanopartículas.

El tamaño medio de las partículas de los compuestos con nanopartículas es, por lo general, de 1 a 200 nm, preferentemente de 5 a 100 nm, en especial de 10 a 50 nm, donde el valor se refiere al diámetro de las partículas en sentido longitudinal, es decir en el sentido de la mayor extensión de las partículas.

Son óxidos con nanopartículas apropiados, p.ej., el óxido de magnesio, el óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de titanio, dióxido de zirconio y óxido de cinc, así como dióxido de silicio. Un oxihidrato con nanopartículas apropiado es, p.ej., el oxihidrato de aluminio (bohemita) y son hidróxidos con nanopartículas apropiados, p.ej., el hidróxido de

calcio y el hidróxido de aluminio. Son silicatos con nanopartículas apropiados, p.ej., el silicato de magnesio y el silicato de aluminio como las zeolitas.

Los óxidos, los oxihidratos o los hidróxidos con nanopartículas se pueden fabricar de acuerdo con métodos conocidos, p.ej. según EP-A-O 711217 (Nanophase Technologies Corp.). Los oxihidratos y los hidróxidos también son accesibles en una distribución muy fina a través de la hidrólisis de compuestos organometálicos.

Bajo el nombre comercial de NanoTek® la firma Nanophase Technologies Corp. distribuye los óxidos con nanopartículas NanoTek® óxido de aluminio (tamaño medio de las partículas 37 nm), NanoTek® óxido de estaño de antimonio, NanoTek® titanato de bario, NanoTek® estroncio titanato de bario, NanoTek® óxido de cerio (tamaño medio de las partículas 11 nm), NanoTek® óxido de cobre, NanoTek® óxido indico, NanoTek® óxido de estaño de indio (tamaño medio de las partículas 14 nm), NanoTek® óxido de hierro (tamaño medio de las partículas 26 nm), NanoTek® óxido de hierro, negro, NanoTek® dióxido de silicón, NanoTek® óxido de estaño, NanoTek® dióxido de titanio (tamaño medio de las partículas 34 nm), NanoTek® óxido de itrio y NanoTek® óxido de cinc (tamaño medio de las partículas 36 nm) así como NanoTek® óxido de bario, NanoTek® óxido de calcio, NanoTek® óxido de cromo, NanoTek® óxido de magnesio, NanoTek® óxido de mangane-

so, Nan Tek® óxido de molibdeno, NanoTek® óxido de neodimio, NanoTek® óxido de estroncio y NanoTek® titanato de estroncio así como el silicato con nanopartículas NanoTek silicato de zirconio. Se pueden adquirir silicatos apropiados bajo los nombres comerciales Optigel® de la empresa Süd-Chemie AG o Laponite® de la compañía Laporte Ltd.

Se prefieren, entre los silicatos, los silicatos en capas (filosilicatos), en especial la bentonita (contenida como esmectitas, entre otras, la montmorillonita), las montmorillonitas $(Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot n H_2O \text{ ó } Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O \cdot n H_2O)$, mineral de arcilla perteneciente al grupo de las esmectitas dioctaédricas (mica), caolinita $((Al_2[(OH)_4/Si_2O_5] \text{ ó } Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2H_2O)$, mineral de arcilla triclinico en dos capas (1:1-filosilicato)), talco (silicato de magnesio hidratado de la composición $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}] \text{ ó } 3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$) y con especial preferencia hectorita $(M^{+}_{0,3}(Mg_{2,7}Li_{0,3})[Si_4O_{10}(OH)_2]$, M^{+} mayormente $=Na^{+}$, mineral de arcilla monoclinico, similar a la montmorillonita, perteneciente al grupo de las esmectitas).

Un carbonato preferido es la hidrotalcita (denominación internacional de dialuminio-hexamagnesio-carbonato-hexadecahidróxido-tetrahidrato, $Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$).

Especialmente preferida es la bohemita con nanopartículas $(AlO(OH)$, oxihidrato de aluminio), la cual se puede adquirir, p.ej., bajo las denominaciones comerciales Dispe-

ral® Sol P3 y Disperal® Sol P2 de la firma Condea.

En una forma de ejecución especial de la invención se emplean compuestos inorgánicos con nanopartículas, los cuales cuentan con una superficie específica de más de 200 m²/g. Un compuesto con nanopartículas de esta índole preferido es el silicato de magnesio del tipo de silicatos en capas con una superficie específica de 200 a 500 m²/g, en especial de 300 a 400 m²/g. Este material está disponible en grandes cantidades a precios accesibles. El product está disponible bajo los nombres comerciales de Optigel® SH (Süd-Chemie AG) así como de Laponite® XLG (Laporte Ltd.).

Modificación de las superficies

En otra forma especial de ejecución de la invención, los compuestos inorgánicos con nanopartículas pueden estar tratados con uno o varios agentes modificadores de la superficie.

Resultan apropiados como agentes modificadores de la superficie de las nanopartículas todos los ácidos orgánicos de una o varias bases con 2 a 8 átomos de C, a saber, p.ej. ácido acético glacial, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido ftálico, ácido adipínico, ácido suberínico. Son apropiados preferentemente los ácidos hidroxicarboxílicos y los ácidos de frutas como p.ej. el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido glucóni-

co. Con especial preferencia se utiliza como ácid carboxílico (orgánico) un ácido hidroxicarboxílico del grupo del ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido tartárico.

La modificación de las superficies de las nanopartículas inorgánicas se realiza con preferencia a través del tratamiento con una solución acuosa de un ácido carboxílico (orgánico) o ácido hidroxicarboxílico, tratando las nanopartículas con una solución de 0,05 a 0,5 moles de ácido carboxílico por mol del compuesto inorgánico con nanopartículas. Este tratamiento se realiza con preferencia durante un período de 1 a 24 horas a una temperatura de como mínimo 20°C, pero con preferencia a la temperatura de ebullición del agua en condiciones normales de presión (100 C). Si se aplica presión, el tratamiento también se puede realizar a temperaturas superiores a los 100 C en un tiempo menor correspondiente.

El tratamiento con ácidos carboxílicos (orgánicos) o ácidos hidroxicarboxílicos modifica la superficie de las nanopartículas. Se presupone que los ácidos carboxílicos (orgánicos) o los ácidos hidroxicarboxílicos se unen en forma de éster a la superficie de las nanopartículas.

Las nanopartículas con superficie modificada se aíslan de la mezcla de reacción, preferentemente por deshidratación. Con este fin, la dispersión se somete preferentemente a liofilización. El solvente es sublimado a baja temperatura en alto vacío.

Las nanopartículas inorgánicas modificadas de acuerdo con este método contienen entre 1 y 30 %/P, con preferencia entre 5 y 20 %/P, del agente orgánico modificador de superficies en relación con el peso total de las nanopartículas inorgánicas con superficie modificada.

Para modificar la superficie de las nanopartículas también se pueden utilizar silanos funcionales del tipo $(OR)_4-SiR_n$ (R = residuos orgánicos con grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo, carboxilo, éster, amina, epoxi, etc.), compuestos de amonio cuaternarios o aminoácidos. La modificación descrita con anterioridad se realiza, según la polaridad de los agentes modificadores, en agua o en solventes inorgánicos (alcoholes, éteres, cetonas, hidrocarburos, etc.), pudiéndose elegir las condiciones de la reacción en forma análoga a las del agua. Los silicatos en capas como p.ej. la hectorita también pueden someterse a un intercambio de arcillas, introduciendo cationes como p.ej. compuestos de amonio cuaternarios entre las capas del material. Otros agentes modificadores de las superficies apropiados son, p.ej., gelatina, almidón, dextrina, dextrano, pectina, goma arábiga, caseína, gomas, alcoholes polivinílicos, polietilenglicoles, polivinilpirrolidona, polivinilbutirales, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, o bien también emulgadores como p.ej. poliglicoléter de alcoholes grasos, poliglucósidos de alcoholes grasos, alcanola-

mida de ácidos grasos, éster de glicerol, éster de sorbitán o éster alcoxilado y sus derivados.

(B) Agentes tensioactivos formadores de espuma

La composición limpiadora contiene uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma, por lo general, en una cantidad de 0,1 a 10 %/P, preferentemente 0,5 a 5 %/P, en especial 1 a 4 %/P, con especial preferencia 2 a 3 %/P.

Preferentemente, la composición limpiadora contiene como agente o agentes tensioactivos formadores de espuma uno o varios tensioactivos (surfactantes INCI) del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfotéricos y catiónicos, preferentemente uno o varios tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y/o alquilpoliglucósidos.

Con especial preferencia, la composición limpiadora contiene como agente o agentes tensioactivos formadores de espuma uno o varios tensioactivos aniónicos y no iónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y alquilpoliglucósidos, preferentemente en una relación de peso de uno o varios tensioactivos aniónicos con uno o varios tensioactivos no iónicos de 5 a 1 hasta 1 a 5, en especial 2 a 1 hasta 1 a 3, con especial preferencia 1,5 a 1 hasta 1 a 2, muy preferentemente 1 a 1 hasta 1 a 1,5, p.ej. 1 a 1,2.

En el marco de la presente invención, se encuentran ácidos grasos y/o alcoholes grasos y/o sus derivados -si no

se indica lo contrario- en reemplaz de ácidos carboxílicos (orgánicos) ramificados o no ramificados y/o alcoholes o sus derivados con preferentemente 6 a 22 átomos de carbono, en especial 8 a 20 átomos de carbono, con especial preferencia 10 a 18 átomos de carbono, muy preferentemente 12 a 16 átomos de carbono, p.ej. 12 a 14 átomos de carbono. Los primeros se prefieren especialmente por razones ecológicas debido a su base vegetal antes que las materias primas renovables, no obstante sin limitar a éstos la descripción de la solicitud conforme a la invención. También se pueden utilizar de manera correspondiente en especial los oxoalcoholes disponibles, p.ej., de acuerdo con la oxosíntesis ROELEN o sus derivados con preferentemente 7 a 19 átomos de carbono, en especial 9 a 19 átomos de carbono, con especial preferencia 9 a 17 átomos de carbono, muy preferentemente 11 a 15 átomos de carbono, p.ej. 9 a 11, 12 a 15 ó 13 a 15 átomos de carbono.

Tensioactivos aniónicos

Pueden ser tensioactivos aniónicos conforme a la invención los sulfatos alifáticos como sulfatos de alcoholes grasos, éter sulfatos de alcoholes grasos, dialquiletersulfatos, sulfatos de monoglicéridos y sulfonatos alifáticos como alcanosulfonatos, sulfonatos olefínicos, éter sulfonatos, n-alquiletersulfonatos, éster sulfonatos y ligninsulfonatos. Asimismo, se pueden utilizar en el marco de la presente inven-

ción alquilbenzolsulfonatos, cianamida de ácidos grasos, sulfosuccinatos (éster de ácido sulfosuccínico), sulfosuccinamato, sulfosuccinamida, isetionato de ácidos grasos, acilaminoalcansulfonatos (taurida de ácidos grasos), sarcosinato de ácidos grasos, éter ácido orgánico y alquil(éter)fosfatos así como sales de α -sulfo ácidos grasos, acilglutamato, disulfato de monoglicéridos y alquiléter de disulfato de glicerina.

Se prefieren en el marco de la presente invención los sulfatos de alcoholes grasos y/o los sulfatos de éter de alcoholes grasos, en especial los sulfatos de alcoholes grasos. Los sulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación de alcoholes correspondientes, en tanto los sulfatos de éter de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación de alcoholes alcoxilados. En este sentido, el técnico entiende, por lo general, por alcoholes alcoxilados los productos de reacción de óxido de alquileno, con preferencia óxido de etileno, con alcoholes, en el sentido de la presente invención preferentemente con alcoholes de cadenas más largas. Por regla general, se origina a partir de n moles de óxido de etileno y de un mol de alcohol, según las condiciones de reacción, una mezcla compleja de productos de adición de diverso grado de etoxilación. Otra forma de ejecución de la alcoxilación consiste en el uso de mezclas de óxidos de alquileno, con preferencia de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Son sulfatos de

éter de alcohol grasos preferidos los sulfatos de alcohol grasos de bajo nivel de etoxilación con 1 a 4 unidades de óxido de etileno (UO), en especial 1 a 2 UO, p.ej. 1,3 UO.

Los tensioactivos aniónicos se emplean, por lo general, en forma de sales, pero también en forma de ácido. En el caso de las sales, se trata con preferencia de sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio así como sales de mono-, di- o trialcanolamonio, p. ej. sales de mono-, di- o trietanolamonio, en especial de sales de litio, sodio, potasio o amonio, con especial preferencia sales de sodio o potasio, muy preferentemente sales de sodio.

Tensioactivos no iónicos

Pueden ser tensioactivos no iónicos en el marco de la invención los alcoxilatos como el poliglicoléter, poliglicoléter de alcoholes grasos, alquilfenolpoliglicoléter, poliglicoléter cerrado de grupo terminal, éter mixto e éter hidroximixto y poliglicoléster de ácidos grasos. Asimismo, se pueden utilizar óxido de etileno, óxido de propileno, polímeros en bloques y alcanolamida de ácidos grasos y poliglicoléter de ácidos grasos. Una clase importante de tensioactivos no iónicos, que se pueden utilizar conforme a la invención, son los polioltensioactivos y aquí especialmente los glicotensioactivos, tales como los alquilpoliglucósidos y la glucamida de ácidos grasos. Se prefieren especialmente los alquilpoliglucósidos, en especial la alquilpoliglucosida.

Los alquilpoliglucósidos son tensioactivos que se pueden obtener a través de la reacción de azúcares y alcoholes de acuerdo con el método correspondiente de la química orgánica preparativa, produciendo según el tipo de fabricación una mezcla de azúcares monoalquilados, oligoméricos o poliméricos. Son alquilpoliglucósidos preferidos los alquilpoliglucósidos, donde con especial preferencia el alcohol es un alcohol graso de cadena larga o una mezcla de alcoholes grasos de cadena larga con cadenas alquilo C_8 a C_{18} derivadas o no derivadas, y el grado de oligomerización (DP) de los azúcares se halla entre 1 y 10, preferentemente 1 a 6, en especial 1,1 a 3, muy preferentemente 1,1 a 1,7, p.ej. C_8-10 -alquilo-1,5-glucósido (DP de 1,5).

Son poliglicoléteres de alcoholes grasos preferidos los alcoholes C_8-22 saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, alcoxilados con óxido de etileno (UO) y/o óxido de propileno, con un grado de alcoxilación de hasta 30, preferentemente alcoholes grasos C_{10-18} etoxilados con un grado de etoxilación inferior a 30, preferentemente 1 a 20, en especial 1 a 12, con especial preferencia 1 a 8, muy preferentemente 2 a 5, p.ej. etoxilato de alcoholes grasos C_{12-14} con 2, 3 o 4 UO o una mezcla de etoxilato de alcoholes grasos C_{12-14} con 3 y 4 UO en una relación de peso de 1 a 1 o isotridecilalcohol etoxilato con 5, 8 o 12 UO.

Tensioactivos anfotéricos

Entre los anf tensioactivos (tensioactivos zwitteriónicos), que se pueden utilizar conforme a la invención, se encuentran betaínas, aminóxidos, alquilamidoalquilamina, aminoácidos con el grupo alquilo sustituido, aminoácidos acilados o biotensioactivos, de entre los cuales las betaínas se prefieren especialmente en el marco de la descripción de la solicitud conforme a la invención.

Betaínas

Son betaínas apropiadas las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, las imidazolinibetaínas, las sulfobetaínas (sultainas INCI) así como las fosfobetaínas y satisfacen preferentemente la fórmula I,



donde

R¹ es un residuo alquiloC₆₋₂₂ saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquiloC₈₋₁₈, en especial un residuo alquiloC₁₀₋₁₆ saturado, p.ej. un residuo alquilo C₁₂₋₁₄ saturado,

X es NH, NR⁴ con el residuo alquilo C₁₋₄ R⁴, O o S,

n un número de 1 a 10, preferentemente 2 a 5, en especial 3,

x es 0 ó 1, preferentemente 1,

R², R³ es un residuo alquilo C₁₋₄ independientes entre sí, eventualmente con el grupo hidroxil sustituido como, p.ej., un residuo hidroxietilo, pero especialmente un residuo metilo,

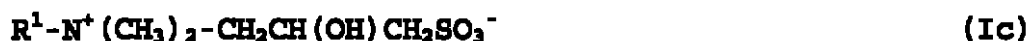
m es un número de 1 a 4, en especial 1, 2 o 3,

y es 0 ó 1 y

Y es COO, SO₃, OPO(OR⁵)O ó P(O)(OR⁵)O, donde R⁵ es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C₁₋₄.

Las alquilbetainas y alquilamidobetainas, betainas de la fórmula I con un grupo carboxilato (Y⁻ = COO⁻), también se denominan carbobetainas.

Son anfotensioactivos preferidos las alquilbetainas de la fórmula (Ia), las alquilamidobetainas de la fórmula (Ib), las sulfobetainas de la fórmula (Ic) y las amidosulfobetainas de la fórmula (Id),



en las cuales R¹ posee el mismo significado que en la fórmula I.

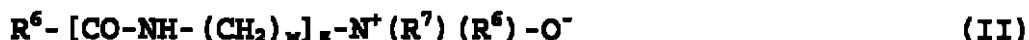
Son anfotensioactivos de preferencia especial las carbobetainas, en especial las carbobetainas de las fórmulas (Ia) y (Ib), muy preferentemente las alquilamidobetainas de la fórmula (Ib).

Son ejemplos de betainas y sulfobetainas apropiadas los siguientes compuestos denominados conforme a la INCI: amido-propil betaina de almendras, amidopropil betaina de albaricoque, amidopropil betaina de aguacate (ó palta), baba-

ssuamidopropil betaína, nehenamid propil betaína, behenil betaína, betaína, canotamidopropil betaína, capril/capramidopropil betaína, carnitina, cetil betaína, cocamidoetil betaína, cocamidopropil betaína, cocamidopropil hidroxisultafina, coco-betaína, coco-hidroxisultafina, coco/oleamidopropil betaína, coco-sultafina, decil betaína, dihidroxietil oleil glicinato, dihidroxietil glicinato de soja, dihidroxietil estearil glicinato, dihidroxietil glicinato de sebo, dimeticona propil PG-betaína, erucamidopropil hidroxisultafina, betaína hidrogenada de sebo, isoestearamidopropil betaína, lauramidopropil betaína, lauril betaína, lauril hidroxisultafina, lauril sultafina, amidopropil betaína de leche, amidopropil betaína de visón, amidopropil betaína mirístico, miristil betaína, oleamidopropil betaína, oleamidopropil hidroxisultafina, oleil betaína, betaína de oliva, amidopropil betaína de palma, amidopropil betaína palmítica, aceite de palmito carnitina, amidopropil betaína de núcleo de palma, politetrafluoroetileno acetoxipropil betaína, amidopropil betaína de ricino, sesamidopropil betaína, amidopropil betaína de soja, estearamidopropil betaína, estearil betaína, amidopropil betaína de sebo, amidopropil hidroxisultafina de sebo, betaína de sebo, dihidroxietil betaína de sebo, undecilenoamidopropil betaína y amidopropil betaína de germen de trigo.

Aminóxidos

Entre los aminóxidos apropiados conforme a la invención se encuentran los alquilaminóxidos, en especial los alquildimetilaminóxidos, alquilamidoaminóxidos y alcoxialquilaminóxidos. Los aminóxidos preferidos satisfacen la fórmula II,



donde

R^6 es un residuo alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C_{8-18} , en especial un residuo alquilo C_{10-16} saturado, p.ej. un residuo alquilo C_{12-14} saturado, el cual está ligado al átomo de nitrógeno N en los alquilamidoaminóxidos por un grupo caroniamidoalquileno $-CO-NH-(CH_2)_z-$ y en los alcoxialquilaminóxidos por un grupo oxaalquileno $-O-(CH_2)_z-$, donde z es respectivamente un número de 1 a 10, preferentemente 2 a 5, en especial 3,

R^7 , R^8 es un residuo alquilo C_{1-4} independientes entre sí, eventualmente con el grupo hidroxí sustituido como, p.ej., un residuo hidroxietilo, pero especialmente un residuo metilo.

Son ejemplos de aminóxidos apropiados los siguientes compuestos denominados conforme a la INCI: amidopropilaminóxidos de almendras, babassuamidopropilaminóxidos, behenaminóxidos, cocamidopropilaminóxidos, cocamidopropilaminóxidos, óxidos de cocamina, óxidos de cocomorfolina, decilaminóxidos, deciltetradecilaminóxidos, óxidos de diaminopirimidina,

dihidroxietil C8-10 alcoxi-*propilaminóxidos*, dihidroxietil C9-11 alcoxi-*propilaminóxidos*, dihidroxietil C12-15 alcoxi-*propilaminóxidos*, dihidroxietilcocaminóxidos, dihidroxietil lauraminóxidos, dihidroxietil estearaminóxidos, dihidroxietil aminóxidos de sebo, aminóxidos de núcleo de palma hidrogenado, aminóxidos de sebo hidrogenado, hidroxietil hidroxipropil C12-15 alcoxi-*propilaminóxidos*, isoestearamidopropilaminóxidos, óxidos de isoestearamidopropil morfolina, lauramido propilaminóxidos, lauraminóxidos, óxidos de metil morfolina, amidopropil aminóxidos de leche, amidopropilaminóxidos de visón, amidopropilaminóxidos mirístico, aminóxidos mirísticos, miristil/cetil aminóxidos, oleamidopropilaminóxidos, óxidos de oleamina, amido propilaminóxidos de oliva, amidopropilaminóxidos de palmito, óxidos de palmitamina, lauraminóxidos PEG-3, dihidroxietil cocamina óxido fosfato de potasio, tris-fosfonometilaminóxidos de potasio, sesamidopropilaminóxidos, amidopropilaminóxido de soja, estearamidopropilaminóxidos, óxidos de estearamina, amidopropilaminóxidos de sebo, aminóxidos de sebo, undecilenamidopropilaminóxido y amidopropilaminóxidos de germen de trigo.

Alquilamidoalquilaminas

Las alquilamidoalquilaminas (denominación de la INCI alquilamido alquilaminas) son anfotensioactivos de la fórmula (III),

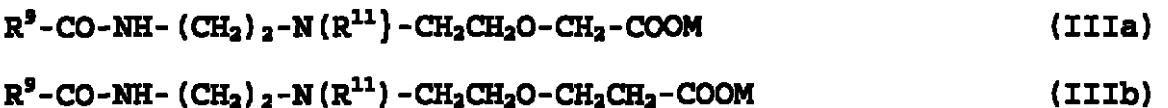


(III)

donde

- R⁹ es un residuo alquiloC₈₋₂₂ saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquiloC₈₋₁₈, en especial un residuo alquiloC₁₀₋₁₆ saturado, p.ej. un residuo alquilo C₁₂₋₁₄ saturado,
- R¹⁰ es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C₁₋₄, preferentemente H,
- i es un número de 1 a 10, preferentemente 2 a 5, en especial 2 ó 3,
- R¹¹ es un átomo de hidrógeno H ó CH₂COOM (para M véase a continuación),
- j es un número de 1 a 4, preferentemente 1 ó 2, en especial 1,
- k es un número de 0 a 4, preferentemente 0 ó 1 ,
- l es 0 ó 1 , donde k = 1 , si l = 1,
- Z es CO, SO₂, OPO(OR¹²) ó P(O)(OR¹²), donde R¹² es un residuo alquilo C₁₋₄ ó M (véase a continuación), y
- M es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- ó trietanolamina protonada.

Los representantes preferidos satisfacen las fórmulas IIIa a IIId,





en las cuales R^{11} y M poseen el mismo significado que en la fórmula (III).

Son ejemplos de alquilamidoalquilaminas los siguientes compuestos denominados conforme a la INCI: ácido cocoanfodipropiónico, cocobetainamido anfopropionato, DEA- cocoanfodipropionato, caproanfodiacetato disódico, caproanfodipropionato disódico, capriloanfodiacetato disódico, capriloanfodipropionato disódico, cocoanfocarboxietilhidroxipropilsulfonato disódico, cocoanfodiacetato disódico, cocoanfodipropionato disódico, isoestearoanfodiacetato disódico, isoestearoanfodipropionato disódico, laureto de 5 carboxianfodiacetato disódico, lauroanfodiacetato disódico, lauroanfodipropionato disódico, oleoanfodipropionato disódico, PPG-2-isodecet-7 carboxianfodiacetato disódico, estearoanfodiacetato disódico, anfodiacetato disódico de sebo, anfodiacetato disódico de germen de trigo, ácido lauroanfodipropiónico, Quaternium-85, caproanfoacetato de sodio, caproanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, caproanfopropionato de sodio, capriloanfoacetato de sodio, capriloanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, capriloanfopropionato de sodio, cocoanfoacetato de sodio, cocoanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, cocoanfopropionato de sodio, anfopropionato de sodio de maíz, isoestearoanfoacetato de sodio, isoestearoanfopropionato de so-

di , lauroanfoacetat de sodio, lauroanfohidroxipropilsulfonato de sodio, lauroanfo PG-acetato fosfato, lauroanfopropionato de sodio, Myristoanfoacetato de sodio, oleoanfoacetato de sodio,oleoanfohidroxipropilsulfonato de sodio, oleanfopropionato de sodio, anfoacetato de sodio de ricino, estearoanfoacetato de sodio, estearoanfohidroxipropilsulfonato de sodio, estearoanfopropionato de sodio, anfopropionato de resina sódico, anfoacetato de sebo sódico, undecilenoanfoacetato de sodio, undecilenoanfopropionato de sodio, anfoacetato de germen de trigo y lauroanfo PG-acetato cloruro fosfato trisódico.

Aminoácidos con el grupo alquilo sustituido

Los aminoácidos con el grupo alquilo sustituido preferidos conforme a la invención (aminoácidos con el grupo alquilo sustituido ["Alkyl-Substituted Amino Acids"] de acuerdo con la INCI) son aminoácidos con un monoalquilo sustituido según la fórmula (IV),



en la cual

R^{13} es un residuo alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C_{8-18} , en especial un residuo alquilo C_{10-16} saturado, p.ej. un residuo alquilo C_{12-14} saturado,

R^{14} es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C_{1-4} , preferentemente H,

u es un número de 0 a 4, preferentemente 0 1 , en especial 1, y

M' es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- trietanolamina protonada, aminoácidos con el grupo alquilo sustituido de acuerdo con la fórmula (V),



en la cual

R¹⁵ es un residuo alquilo C₆₋₂₂ saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C₈₋₁₈, en especial un residuo alquilo C₁₀₋₁₆ saturado, p.ej. un residuo alquilo C₁₂₋₁₄ saturado,

v es un número de 1 a 5, preferentemente 2 o 3, en especial 2, y

M'' es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- o trietanolamina, donde M'' puede tener el mismo significado o dos significados diferentes en ambos grupos carboxilo, puede ser p.ej. hidrógeno y sodio o dos veces sodio,

y aminoácidos naturales con uno o dos grupos alquilo sustituidos de acuerdo con la fórmula (VI),



en la cual

R¹⁶ es un residuo alquilo C₆₋₂₂ saturado o insaturado, prefe-

rentemente un residuo alquiloC₈₋₁₈, en especial un residuo alquiloC₁₀₋₁₆ saturado, p.ej. un residuo alquilo C₁₂₋₁₄ saturado,

R¹⁷ es un átomo de hidrógeno o un residuo alquilo C₁₄, eventualmente con los grupos hidroxil o amino sustituidos, p.ej. un residuo metil, etil, hidroxietil o aminopropil,

R¹⁸ es el residuo de uno de 20 α-aminoácidos naturales H₂NCH(R¹⁸)COOH, y

M''' es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- trietanolamina protonada.

Son aminoácidos con el grupo alquilo sustituido preferidos especialmente los aminopropionatos de acuerdo con la fórmula (IVa),



en la cual R¹³ y M' poseen el mismo significado que en la fórmula (IV).

Son ejemplos de aminoácidos con el grupo alquilo sustituido los siguientes compuestos denominados de acuerdo con la INCI: aminopropil laurilglutamina, ácido cocaminobutírico, ácido cocaminopropiónico, DEA-lauraminopropionato, cocaminopropil iminodiacetato disódico, dicarboxietil cocopropilendiamina disódico, lauriminodipropionato disódico, esteariminodipropionato disódico, iminodipropionato disódico de sebo, ácido lauraminopropiónico, lauril aminopropilglicina, lauril

dietilenodiaminoglicina, ácid aminopr piónic mirístico, alcóxipropil iminodipropionato C12-15 de sodio, cocaminopr - pionato de sodio, lauraminopropionato de sodio, lauriminodi- propionato de sodio, lauroil metilamino-propionato de sodi , TEA-lauraminopropionato y TEA-aminopropionato mirístico.

Aminoácidos acilados

Los aminoácidos acilados son aminoácidos, en especial los 20 α -aminoácidos naturales/esenciales, que en el átomo de nitrógeno amino llevan el residuo acilo $R^{19}CO$ de un ácido graso saturado o insaturado $R^{19}COOH$, donde R^{19} es un residuo alquilo C_6-22 saturado o insaturado, preferentemente un resi- duo alquilo C_8-18 , en especial un residuo alquilo C_{10-14} satu- rado, p.ej. un residuo alquilo C_{12-14} saturado. Los aminoáci- dos acilados también se pueden utilizar en forma de sal de metales alcalinos, sal de metales alcalinotérreos o sal de alcanolamonio, p.ej. sal de mono, di o trietanolamonio. Son ejemplos de aminoácidos acilados los derivados acilo resumi- dos bajo aminoácido según la INCI, p.ej. cocoil glutamato de sodio, lauroil ácido glutámico, capriloil glicina o aceite metilalanina mirístico.

(C) Agente(s) propulsor(es)

La composición limpiadora contiene uno o varios agentes propulsores (propelentes o "propellants" según la INCI), por lo general, en una cantidad de 1 a 80 %/P, preferentemente 1,5 a 30 %/P, en especial 2 a 10 %/P, con especial preferen-

cia 2,5 a 8 %/P, muy preferentemente 3 a 6 %/P.

Son agentes propulsores los gases propulsores habituales conforme a la invención, en especial gases licuados o comprimidos. La elección depende del producto a pulverizar y del ámbito de aplicación. Si se utilizan gases comprimidos como nitrógeno, dióxido de carbono o dióxido de nitrógeno, los cuales por lo general no son solubles en la composición limpiadora líquida, cada accionamiento de la válvula hace descender la presión de servicio. Los gases licuados (gases líquidos) solubles en la composición limpiadora o de acción solvente en carácter de agentes propulsores ofrecen la ventaja de una presión constante y una distribución uniforme, ya que el agente propulsor se evapora en el aire, trayend un volumen cientos de veces mayor.

Son apropiados los siguientes agentes propulsores denominados de acuerdo con la INCI: butano, dióxido de carbono, dimetil carbonato, dimetil éter, etano, hidroclorofluorocarburo 22, hidroclorofluorocarburo 142b, hidrofluorocarburo 152a, hidrofluorocarburo 134a, hidro-fluorocarburo 227ea, isobutano, isopentano, nitrógeno, óxido nitroso, pentano, propano.

Sin embargo, debido a su efecto perjudicial sobre el escudo de ozono de la atmósfera, que protege de la radiación ultravioleta - la denominada capa de ozono- se prescinde preferentemente en forma amplia y en especial en forma total de los clorofluorocarburos (fluoroclorohidrocarburos, FCKW)

como agentes propulsores.

Son agentes propulsores preferidos los gases líquidos. Son gases líquidos los gases que con la mayoría de las presiones bajas y a 20°C pueden pasar del estado gaseoso al estado líquido. Se entiende en especial por gases líquidos los hidrocarburos -que se originan como productos secundarios en las refinerías de aceites, en la destilación y separación por cracking del petróleo así como en el tratamiento de gas natural durante la separación de nafta- propano, propeno, butano, buteno, isobutano (2-metilpropano), isobuteno (2-metilpropeno, isobutileno) y sus mezclas.

Con especial preferencia, la solución limpiadora contiene en carácter de agente o agentes propulsores propano, butano y/o isobutano, en especial propano y butano, muy preferentemente propano, butano e isobutano. Las mezclas preferidas de propano, butano e isobutano contienen, según la mezcla, 23 a 28,5 %/P de propano así como un total de 71,5 a 77 %/P de butano e isobutano, en especial 23 a 28,4 %/P de propano, 0,1 a 5 %/P de butano y 71,5 a 76,9 %/P de isobutano, p.ej. 25 %/P de propano así como un total de 75 %/P de butano e isobutano. En una forma especial de ejecución se halla dimetiléter como agente propulsor único o como agente propulsor adicional preferido.

El butano y las mezclas de propano y butano así como de propano, butano e isobutano se pueden adquirir p.ej. bajo el

25 27
74

nombre comercial de Drivosol® de la firma Oxen (DE) o Degussa-Hüls (DE).

(D) Vehículo líquido acuoso

La composición limpiadora contiene un vehículo líquido acuoso, por lo general, en una cantidad del 18,89 a 98,89%/P, preferentemente del 50 al 97%/P, en especial del 70 al 95%/P, con especial preferencia del 80 al 90 %/P, muy preferentemente del 84 al 86%/P.

El vehículo líquido acuoso contiene agua en una cantidad, relacionada con la cantidad de vehículo líquido acuoso, de más del 50 al 100%/P, preferentemente del 80 al 100%/P, en especial del 90 al 100%/P, con especial preferencia del 95 al 100%/P, muy preferentemente del 100%/P.

Solventes orgánicos

En una forma especial de ejecución de la invención, el vehículo líquido acuoso contiene uno o varios solventes orgánicos en una cantidad, relacionada con la cantidad de vehículo líquido acuoso, inferior al 50 %/P, preferentemente 0,1 a 20 %/P, en especial 0,5 a 10 %/P, con especial preferencia 1 a 5 %/P.

Son solventes apropiados, p.ej., los hidrocarburos C₁₋₂₀ saturados o insaturados, preferentemente saturados, ramificados o no ramificados, con preferencia hidrocarburos C₂₋₁₅, con uno o varios grupos hidroxilo, preferentemente con un grupo hidroxilo, y eventualmente una o varias funciones eté-

ricas C-O-C, es decir, los átomos de oxígeno que interrumpen la cadena de átomos de carbono.

Son solventes preferidos los alcoholes-C₁₋₆, especialmente etanol, n-propanol o isopropanol, así como los alquilenglicoles-C₂₋₆ y poli-alquilenglicoles-C₂₋₃, eventualmente eterificados unilateralmente con un alcohol-C₁₋₆, con 1 a 9 grupos alquilenglicol iguales o diferentes, preferentemente iguales por molécula, especialmente los poli-alquilenglicoléteres-C₂₋₃, eterificados unilateralmente con un alcohol-C₁₋₆, con un promedio de 1 a 9, preferentemente 2 a 3 grupos etilen- o propilenglicol, por ejemplo, PPG-2 metiléter (dipropilenglicolmonometiléter).

Son ejemplos de solventes los siguientes compuestos denominados de acuerdo con la INCI: alcohol (etanol), butet-3, butoxidiglicol, butoxietanol, butoxiisopropanol, butoxipropanol, n-butil alcohol, t-butil alcohol, butileno glicol, butilooctanol, dietilenglicol, dimetoxidiglicol, dimetil éter, dipropilenglicol, etoxidiglicol, etoxietanol, etil hexanediol, glicol, hexanediol, 1,2,6-hexanetriol, alcohol hexílico, hexilenglicol, isobutoxipropanol, isopentildioli, alcohol isopropílico (iso-propanol), 3- metoxibutanol, metoxidiglicol, metoxietanol, metoxiisopropanol, metoximetilbutanol, metoxi PEG-10, metilal, alcohol metílico, metil hexil éter, metil- propanediol, neopentil glicol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 metil éter, pentilenglicol, PPG-7, PPG-

2-butet-3, PPG-2 butil éter, PPG-3 butil éter, PPG-2 metil éter, PPG-3 metil éter, PPG-2 propil éter, propanediol, alcohol propílico (n-propanol), propilenglicol, propilenglicol éter butílico, propilenglicol éter propílico, alcohol tetra-hidrofurfurílico, trimetilhexanol.

Con los alcoholes alifáticos o aromáticos, p.ej. metanol, etanol, n-propanol, n- butanol, tert-butanol o fenol, ácidos carboxílicos (orgánicos), p.ej. ácido acético glacial o ácido carbónico, monómeros de éteres o ésteres u homo- o heteropolímeros, en especial monómeros así como homodi y trimeros, alquilenglicoles C2-C4 se distribuyen, p.ej., bajo el nombre comercial de *Dowanol®* de la firma *Dow Chemical* así como bajo los nombres comerciales de *Arcosolv®* y *Arconate®* de la firma *Arco Chemical*, como los siguientes productos denominados con sus nombres de acuerdo con la INCI conforme al diccionario *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* de *The Cosmetic, Toiletory, and Fragrance Association (CTFA)*, p.ej. butoxidiglicol (*Dowanol® DB*), metoxidiglicol (*Dowanol® DM*), PPG-2 metil éter (*Dowanol® DPM*), PPG-2 metil éter acetato (*Dowanol® DPMA*), PPG-2 butil éter (*Dowanol® DPnB*), PPG-2 propil éter (*Dowanol® DPnp*), but - xietanol (*Dowanol® EB*), fenoxietanol (*Dowanol® EPh*), metoxiisopropanol (*Dowanol® PM*), PPG-1 metil éter acetato (*Dowanol® PMA*), butoxiisopropanol (*Dowanol® PnB*), propilenglicol propil éter (*Dowanol® Pnp*), fenoxiisopropanol (*Dowa-*

nol® PPh), PPG-3 metil éter (Dowanol® TPM) y PPG-3 butil éter (Dowanol® TPnB) así como etoxiisopropanol (Arcosolv® PE), tert-butoxiisopropanol (Arcosolv® PTB), PPG-2 tert-butil éter (Arcosolv® DPTB) y propilencarbonato (Arconate® PC), de las cuales se prefieren butoxiisopropanol (dipropilenglicol-n-butiléter, Dowanol® PnB) y en especial PPG-2 metil éter (dipropilenglicolmetiléter, Dowanol® DPM).

Valor del pH

La composición limpiadora conforme a la invención puede regularse tanto ácida como neutra o alcalina y presenta, en consecuencia, por lo general un valor del pH de 0 a 14, preferentemente 0,1 a 12, en especial 0,5 a 9, con especial preferencia 1 a menos de 7, muy preferentemente 2 a 5, p.ej. 3 a 4.

Para regular el valor del pH, la composición limpiadora puede contener uno o varios ácidos orgánicos o inorgánicos y/o una o varias bases. Al respecto, se debe considerar que la capacidad de disolución en cal de la composición limpiadora es tanto mejor cuanto menor es el valor del pH.

Son ácidos apropiados en especial el ácido fórmico, ácido acetil salicílico, ácido cítrico, ácido amidosulfónico así como los ácidos minerales ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Se prefieren especialmente los ácidos escogidos del grupo que comprende ácido amidosulfónico, ácido cítrico y ácido fórmico.

Las bases preferidas provienen del grupo de los hidró-

xidos y carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, en especial del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos, de los cuales se prefiere especialmente el hidróxido de potasio y sobre todo el hidróxido de sodio.

Principios activos antimicrobianos

La desinfección y la higienización constituyen una forma especial de limpieza. En una forma especial de ejecución de la invención, la composición limpiadora contiene uno o varios principios activos antimicrobianos, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, preferentemente 0,02 a 0,8 %/P, en especial 0,05 a 0,5 %/P, con especial preferencia 0,1 a 0,3 %/P, muy preferentemente 0,2 %/P.

En el marco de la descripción de la solicitud confirmada a la invención, los conceptos de desinfección, higienización, acción antimicrobiana y principio activo antimicrobiano tienen el significado técnico reproducido p.ej. por K. H. Wallhäuser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung: Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5ta edición -Stuttgart; New York:Thieme, 1995). En tanto el concepto de desinfección en el sentido estrecho de la práctica médica significa la eliminación de teóricamente todos los gérmenes infecciosos, se entiende por higienización la eliminación lo más amplia posible de todos los gérmenes saprofíticos, incluso de aquéllos que normalmente no son perjudiciales para el hombre. En este sentido, el alcance de la desin-

fección higienización depende de la acción antimicrobiana del agente aplicado, el cual disminuye si se reduce el contenido de principio activo antimicrobiano o se aumenta la dilución del agente.

Son apropiados conforme a la invención, p.ej., los principios activos antimicrobianos de los grupos de alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, éster de ácido carboxílico (orgánico), ácido amida, fenoles, derivados de fenoles, difenilos, difenilalcanos, derivados de la urea, acetales así como formales de oxígeno, nitrógeno, benzamidina, isotiazoles y sus derivados como isotiazolina e isotiazolinona, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos de superficie antimicrobianos, guanidina, compuestos anfotéricos antimicrobianos, quinolina, 1,2-dibrom-2,4-dicianobutano, yodo-2-propinil-butyl-carbamato, yodo, yodóforo y peróxido.

La composición limpiadora contiene preferentemente uno o varios principios activos antimicrobianos, escogidos de los siguientes: etanol, n-propanol, 1-propanol, 1,3-butan-
diol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecileno, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-benzil-4-clorfenol, 2,2'-metilenebis-(6-brom-4-clorfenol), 2,4,4'-triclor-2'-hidroxidifenil-éter, N-(4-clorfenil)-N-(3,4-diclorfenil)-urea, N,N'-(1,10-decandiildi-1-piridinil-4-ilideno)-bis-(1-octanamina)-di-

clorhidrato, N,N'-Bis-(4-clorfenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamida, compuestos de superficie cuaternarios antimicrobianos, guanidinas, anfóteros.

Un principio activo antimicrobiano de preferencia especial es el ácido salicílico.

Los compuestos cuaternarios de superficie antimicrobianos preferidos contienen un grupo de amonio, sulfonio, f s-fonio, yodonio o arsonio, tal como lo describe p.ej. K. H. Wallhäuser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung: Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5ta edición - Stuttgart; New York:Thieme, 1995).

Son compuestos cuaternarios de superficie especialmente preferidos los compuestos cuaternarios de amonio (QAV) con acción antimicrobiana conforme a la fórmula general $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+X^-$, en la cual R^I a R^{IV} representan residuos alquilo C_1-C_{22} iguales o diferentes, residuos aralquilo C_7-C_{28} o residuos heterocíclicos, donde dos o -en el caso de un compuesto aromático como en la piridina- incluso tres residuos forman junto con el átomo de nitrógeno el heterociclo, p. ej., un compuesto de piridinio o imidazolinio, y son X^- halogenidionas, sulfationes, hidroxidionas o aniones similares. Para una acción antimicrobiana óptima, por lo menos uno de los residuos presenta preferentemente una longitud de la cadena de 8 a 18, en especial de 12 a 16 átomos de carbono.

QAV se pueden elaborar por movilización de aminas ter-

ciarias con agentes de alquilación, como p.ej. metilcloruro, bencilcloruro, dimetilsulfato, dodecilmuro, pero también óxido de etileno. La alquilación de aminas terciarias con un residuo alquilo largo y dos grupos metilo resulta especialmente fácil, incluso la cuaternación de aminas terciarias con dos residuos largos y un grupo metilo, se puede realizar con la ayuda de metilcloruro en condiciones suaves. Las aminas, que disponen de tres residuos alquilo largos o residuos alquilo con el grupo hidroxilo sustituido, son poco reactivas y se cuaternizan preferentemente con dimetilsulfato.

Son QAV apropiados, p.ej., el cloruro de benzalconi (N-alquil-N,N-dimetil-bencil-cloruro de amonio, CAS N°8001-54-5), benzalconio B (m,p-diclorobencil-dimetil-C₁₂-alquil-cloruro de amonio, CAS N°58390-78-6), cloruro de benzoxonio (bencil-dodecil-bis-(2-hidroxietil)-cloruro de amonio), bromuro de cetrimonio (N-hexadecil-N,N-trimetil-bromuro de amonio, CAS N° 57-09-0) , cloruro de bencetonio (N,N-dimetil-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]etoxi]etil]-cloruro de bencilamonio, CAS N° 121-54-0), dialquildimetil cloruros de amonio como di-n-decil-dimetil cloruro de amonio (CAS No.7173-51-5-5), Didecildimetil bromuro de amonio (CAS No.2390-68-3), dioctil-dimetil-cloruro de amonio, 1-cetil cloruro de piridinio (CAS No.123-03-5) y tia-yoduro de zolina (CAS No.15764-48-1) así como sus mezclas. Son QAV preferidos especialmente los cloruros de benzalconio con residuos

alquilo C₈-C₁₈, en especial C₁₂-C₁₄-alquil-bencil-dimetilcloruro de amonio.

(E) Otros componentes

Según la conformación de la composición limpiadora conforme a la invención, puede contener uno o varios componentes, en especial del grupo de los conservantes (sustancias conservantes denominadas "preservatives" de acuerdo con la INCI), formadores de complejos y anticorrosivos así como colorantes y aromatizantes.

Colorantes y aromatizantes

La composición limpiadora puede contener uno o varios aromatizantes, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, en especial 0,02 a 0,8 %/P, con especial preferencia 0,05 a 0,5 %/P, muy preferentemente 0,1 a 0,3 %/P, p.ej. 0,2 %/P, y/o uno o varios colorantes (denominados "colorants" de acuerdo con la INCI), preferentemente en una cantidad de 0,0001 a 0,1 %/P, en especial 0,0005 a 0,05 %/P, con especial preferencia 0,001 a 0,01 %/P, muy preferentemente 0,005 %/P.

Anticorrosivos

Asimismo, la composición limpiadora puede contener uno o varios anticorrosivos, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 10 %/P, en especial 0,1 a 5 %/P, con especial preferencia 0,5 a 3 %/P, muy preferentemente 1 a 2 %/P.

Son anticorrosivos apropiados (denominados "corrosion inhibitors" de acuerdo con la INCI), p.ej., las siguientes

sustancias denominadas conforme a la INCI: ciclohexilamina, diamonio fosfato, dilitio oxalato, dimetilamino metilpropanol, oxalato dipotásico, fosfato dipotásico, fosfato disódico, pirofosfato disódico, tetrapropenil succinato disódico, hexoxyetil dietilamonio, fosfato, nitrometano, silicatos de potasio, aluminatos de sodio, hexametafosfato de sodio, metasilicatos de sodio, molibdato de sodio, nitrito de sodi, oxalatos de sodio, silicatos de sodio, estearamidopropil dimeticona, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato tetrasódico, triisopropanolamina.

Formadores de complejos

La composición limpiadora también puede contener uno o varios formadores de complejos, preferentemente en una cantidad de 0, 1 a 20 %/P, en especial 0,5 a 10 %/P, con especial preferencia 1 a 5 %/P.

Los formadores de complejos (denominados "Chelating Agents" de acuerdo con la INCI), también llamados secuestradores, son componentes que pueden formar complejos e inactivar los metaliones, con el fin de evitar sus efectos desventajosos sobre la estabilidad o el aspecto de la composición limpiadora, p.ej. turbiedad. Por un lado, es importante acomplejar los iones de calcio y magnesio de la dureza del agua incompatibles con numerosos componentes. La complejización de los iones de metales pesados como hierro o cobre demora, por otro lado, la desintegración oxidante de la compo-

sición limpiadora terminada. Además, los formadores de complejos potencian la acción limpiadora.

Resultan apropiados, p.ej., los siguientes formadores de complejos denominados de acuerdo con la INCI: aminotrimetilene, ácido fosfónico, beta-alanina ácido diacético, calcio disódico EDTA, ácido cítrico, ciclodextrina, ciclohexanodiamina ácido tetraacético, diamonio citrato, diamonio EDTA, dietilentriamina pentametileno ácido fosfónico, EDTA dipotásico, azacicloheptano difosfonato disódico, EDTA disódico, pirofosfato disódico, EDTA, ácido etidróico, ácido galactárico, ácido glucónico, ácido glucurónico, HEDTA, hidroxipropil ciclodextrina, metil ciclodextrina, trifosfato pentapotásico, aminotrimetileno fosfonato pentasódico, etilendiamina tetrametileno fosfonato pentasódico, Pentetato pentasódico, trifosfato pentasódico, ácido pentético, ácido fítico, citrato de potasio, EDTMP de potasio, gluconato de potasio, polifosfato de potasio, trisfosfonometilaminóxidos de potasio, ácido ribónico, quitosan metileno fosfonato de sodio, citrato de sodio, dietilentriamina pentametileno fosfonato de sodio, dihidroxietylglucinato de sodio, EDTMP de sodio, gluceptato sodio, gluconato de sodio, glicereto de 1-polifosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, metafosfato de sodio, metasilicato de sodio, fitato de sodio, poli-dimetilglicinofenolsulfonato de sodio, trimetafosfato de sodio, TEA-EDTA, TEA-polifosfato, tetrahidroxietyl etilendia-

mina, tetrahidroxipropil etilendiamina, etidronato tetrapotásico, pirofosfato tetrapotásico, EDTA tetrasódico, etidronato tetrasódico, pirofosfato tetrasódico, EDTA tripotásico, dicarboximetil alaninato trisódico, EDTA trisódico, HEDTA trisódico, NTA trisódico y fosfato trisódico.

Producto

Un segundo objeto de la invención es un product que contiene un envase lleno con una composición limpiadora conforme a la invención, con un dispositivo pulverizador que presenta por lo menos una abertura de salida para pulverizar la composición limpiadora.

Estos productos se denominan, por lo general, sprays, aerosoles, envase aerosol o envase a presión, o bien recipiente en aerosol.

En una forma preferida de ejecución del product conforme a la invención, la abertura de salida del dispositivo pulverizador del envase de la composición limpiadora se halla en el extremo de un tubo cilíndrico hueco, recto o curvo. Por lo general, la abertura de salida está conformada como tobera.

El dispositivo pulverizador, junto con la válvula y la abertura de salida, está colocado, por lo general, en la parte superior del envase. Si el producto se debe colocar durante la pulverización de la composición limpiadora de tal manera que el dispositivo pulverizador quede hacia arriba,

el producto contiene preferentemente un tubo elevador desde la válvula hasta la base del envase.

En otra forma preferida de ejecución del producto conforme a la invención - en ciertos usos, en especial en la limpieza de toilettes y mingitorios-, la composición limpiadora se puede pulverizar en forma contraria, si el producto se sostiene de manera que el dispositivo pulverizador queda hacia abajo. En ese caso, el producto no presenta preferentemente ningún tubo elevador.

Envases

Se prefieren como envases (envases de gas comprimidos) los recipientes cilíndricos de metal (aluminio, hojalata, con un volumen de hasta aproximadamente 1000 ml), de vidrio protegido y/o que no se astilla o de plástico (de hasta aprox. 220 ml) o de vidrio que se astilla o de plástico (de hasta aprox. 150 ml), en cuya elección el técnico considera de rutina, según la finalidad de uso del producto y la constitución física del contenido, la resistencia a la compresión, la resistencia a la rotura, la resistencia a la corrosión, la fácil capacidad de llenado, eventualmente capacidad de esterilización, etc., pero también puntos de vista estéticos, capacidad de manejo, imprimabilidad, etc.

La presión de servicio (la presión que reina en el interior del envase cerrado, llenado con la composición limpiadora conforme a la invención - también denominada presión

de uso o presión de trabajo) de los recipientes en aerosol de metal preferentemente no es superior a 12 bar a 50 °C, y el volumen de llenado máximo a esta temperatura asciende a aproximadamente el 90% del volumen total. En los casos de los envases de vidrio y plástico se prefieren valores menores, en función del tamaño del envase y del agente propulsor (según si el gas es licuado, comprimido o disuelto), para la presión de trabajo.

Son envases preferidos especialmente los recipientes cilíndricos de hojalata y aluminio, en especial los de hojalata más económica.

Los recipientes de metal con frecuencia laqueados interiormente por razones de protección anticorrosiva presentan una forma cilíndrica, cónica u otra de una, dos o la mayoría de las veces tres partes. Los envases de vidrio se pueden fabricar en una gran variedad de tipos; por razones de seguridad a menudo se recubren de un plástico transparente. Los plásticos para envases en aerosol son preferentemente resistentes a químicos y a temperaturas de esterilización, impermeables a los gases, resistentes a los golpes y estables a presiones internas superiores a los 12 bar; son apropiados para aerosoles principalmente el poliacetato y la poliamida.

El especialista escoge de rutina la estructura interna de los recipientes en aerosol y la construcción de la válvula según la finalidad de uso y la constitución física del

contenido, p.ej., según se trate de un sistema de dos o tres fases.

Espuma de limpieza

Un tercer objeto de la invención es una espuma de limpieza, obtenida por pulverización de una composición limpiadora conforme a la invención, en especial, con el uso de un producto conforme a la invención.

La demora sustancial de la presente invención en obtener el volumen de la espuma producida por pulverización de la composición limpiadora conforme a la invención se puede regular con el contenido de agente espesante. A medida que aumenta el contenido de agente espesante, también crece la demora en obtener el volumen de espuma. Un aumento del contenido de agente propulsor así como la elección de un agente propulsor más volátil reducen, por el contrario, las demoras.

La espuma conforme a la invención se caracteriza por presentar especialmente burbujas, ser estable en su forma durante un período prolongado, adherirse bien a las superficies duras, eliminarse fácilmente y sin dejar residuos, ser especialmente enjuagable, y dejar una superficie brillante.

Limpieza

Un cuarto objeto de la invención es el uso de la composición limpiadora conforme a la invención o del producto conforme a la invención para limpiar superficies duras, en especial superficies duras que conforman cavidades, prefe-

rentemente en c cinas, baños y toilettes, con especial preferencia superficies duras de piletas de lavar, lavabos o lavatorios y bañeras, en especial las de sus cavidades en forma de desagües y derrames, así como inodoros y mingitorios, en especial las superficies duras situadas debajo de los bordes de las cavidades.

Un quinto objeto de la invención es un método para limpiar superficies duras, en especial las superficies duras que conforman cavidades, caracterizado porque (1) la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o la cavidad formada por esta/estas se cubre(n) y/o se llena(n) total o parcialmente por pulverización, con una espuma limpiadora de una composición limpiadora, usando especialmente un producto conforme a la invención, sobre la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o en la cavidad formada por esta/estas, y (2) se elimina la espuma y/o la composición limpiadora depositada, en especial enjuagando con agua y/o repasando con un objeto absorbente.

El producto conforme a la invención a utilizar para tal efecto se agita preferentemente antes de usar.

Ejemplos

Se elaboraron la composición limpiadora conforme a la invención E1 a E4 y la composición limpiadora de referencia V1 y se llenaron recipientes en aerosol cilíndricos de 500 ml, fabricados de aluminio laqueado interiormente sin tubo elevador. La tobera se encontraba en el extremo de un tubo

de aproximadamente 2 cm de larg colocado en el pulsad r de la válvula. En la Tabla 1 se presentan sus composiciones en %/P de sustancia activa y su valor del pH inmediatamente después de la elaboración.

Tabla 1

Composición	E1	E2	E3	E4	V1
Keltrol® T[a]	0,24	0,24	0,24	0,24	-
Texapon® LS35[b]	1	1	1	1	1
APG® 220 UP[c]	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Drivosol® 35 A[d]	6	6	6	6	6
Ácido amidosulfónico	5,5	-	-	-	5,5
Ácido cítrico	-	4,7	3,8	4,7	-
Ácido fórmico	-	-	1,6	-	-
Hidróxido de sodio	-	0,85	1,35	0,85	-
Ácido salicílico	-	-	-	0,19	-
Colorante	0,005	-	-	-	-
Perfume	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Agua, completamente desalinizada	85,655	85,61	84,41	85,42	85,9
Valor del pH	0,8	3,5	3,5	3,5	0,8

[a] Goma xantán (Kelco, EE.UU.)

[b] C₈₋₁₀-alquil-1,5-glucósido, 63 %/P, acuoso (Cognis, Alemania)

[c] sal de sodio de C₁₂₋₁₄ étersulfato de alcohol graso, acuoso al 35%/P (Cognis, Alemania)

[d] Mezcla de gas propulsor de como mínimo, según la mezcla, 23 %/P de propano, como máximo 5 %/P de butano y como

52 91

mínimo 71,5 %/P de isobutano (Oxeno, Alemania)

Las composiciones limpiadoras y/o los productos se utilizaron para limpiar inodoros en las áreas de las cavidades de difícil acceso debajo del borde interior en forma de U o más aún en forma de N de las tazas de los inodoros. Antes de generar la espuma se agitaron los recipientes en aerosol. Durante la pulverización de la espuma, los productos se sostuvieron con el pulsador de la válvula hacia abajo.

Las composiciones limpiadoras y los productos conformes a la invención suministraron una espuma con burbujas especialmente finas, cuyo volumen aumentó claramente después de la pulverización, cubriendo de esta manera toda el área de la cavidad. La espuma fue estable en su forma durante mucho tiempo y se adhirió bien a la superficie, posibilitando períodos de contacto más prolongados. Finalmente, la espuma se pudo enjuagar sin problema, dejando la superficie brillante.

A diferencia de esto, en la espuma de la composición limpiadora de referencia VI no se observó ninguna demora en obtener volumen después de la pulverización. En forma correspondiente, la espuma irrigó al pulverizar el área de la cavidad en forma de U, llenando sólo parcialmente con espuma el área de la cavidad. La espuma fue estable en su forma por menos tiempo y se adhirió peor a la superficie. Una vez enjuagada, el área de la cavidad solamente se había limpiado parcialmente.

REIVINDICACIONES

1. Composición limpiadora, caracterizada porque contiene

- (A) uno o varios agentes espesantes,
- (B) uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma,
- (C) uno o varios propulsores,
- (D) un vehículo líquido acuoso.

2. Composición limpiadora conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque contiene uno o varios agentes espesantes (A) en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, preferentemente de 0,05 a 0,5 %/P, en especial de 0,1 a 0,4 %/P, con especial preferencia de 0,2 a 0,3 %/P.

3. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque contiene, en carácter de agente o agentes espesantes (A) uno o varios polímeros y/o compuestos inorgánicos con nanopartículas, preferentemente polisacáridos, en especial polisacáridos aniónicos, con especial preferencia heteropolisacáridos aniónicos, muy preferentemente goma xantán.

4. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque contiene el o los agentes tensioactivos formadores de espuma (B) en una cantidad de 0,1 a 10 %/P, preferentemente de 0,5 a 5 %/P, en especial de 1 a 4 %/P, con especial preferencia de 2 a 3 %/P.

5. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene en ca-

rácter de agente o agentes tensioactivos formadores de espuma (B) uno o varios tensioactivos del grupo de los tensioactivos aniónicos, noiónicos, anfotéricos y catiónicos, preferentemente uno o varios tensioactivos aniónicos y/o noiónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y/o alquilpoliglucósidos.

6. Composición limpiadora conforme a la reivindicación precedente, caracterizada porque contiene en carácter de agente o agentes tensioactivos formadores de espuma (B) uno o varios tensioactivos aniónicos y noiónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y alquilpoliglucósidos, preferentemente en una relación de peso de uno o varios tensioactivos aniónicos con uno o varios tensioactivos noiónicos de 5 a 1 hasta 1 a 5, en especial de 2 a 1 hasta de 1 a 3, con especial preferencia de 1,5 a 1 hasta de 1 a 2, muy preferentemente de 1 a 1 hasta de 1 a 1,5, modo de ejemplo de 1 a 1,2.

7. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque contiene el o los propulsores (C) en una cantidad de 1 a 80%/P, preferentemente de 1,5 a 30%/P, en especial de 2 a 10%/P, con especial preferencia de 2,5 a 8%/P, muy preferentemente de 3 a 6%/P.

8. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque presenta, en carácter de propulsor (C), propano, butano y/o isobutano, especialmente propano y butano, muy preferentemente propano,

butano e isobutano.

9. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene un vehículo líquido acuoso (D) en una cantidad del 20 al 98,89%/P, preferentemente del 70 al 97%/P, en especial del 80 al 95%/P, con especial preferencia del 85 al 93 %/P, muy preferentemente del 89 al 92%/P.

10. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el vehículo líquido acuoso contiene agua en una cantidad, relacionada con la cantidad de vehículo líquido acuoso, de más del 50 al 100%/P, preferentemente del 80 al 100%/P, en especial del 90 al 100%/P, con especial preferencia del 95 al 100%/P, muy preferentemente del 100%/P.

11. Composición limpiadora conforme a la reivindicación precedente, caracterizada porque el vehículo líquido acuoso (D) contiene uno o varios solventes orgánicos.

12. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque presenta un valor de pH de 0 a 14, preferentemente de 0,1 a 12, en especial de 0,5 a 9, con especial preferencia de 1 a menos de 7, muy preferentemente de 2 a 5, p.ej. de 3 a 4.

13. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene uno o varios ácidos inorgánicos u orgánicos, seleccionados prefe-

rentemente del grupo que comprende ácido amidosulfónico, ácido cítrico y ácido fórmico.

14. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene una o varias bases, preferentemente del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, en especial de los hidróxidos de metal alcalino, con especial preferencia hidróxido de sodio.

15. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene uno o varios principios activos antimicrobianos, en especial ácido salicílico, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1%/P, preferentemente de 0,02 a 0,8%/P, en especial de 0,05 a 0,5%/P, con especial preferencia de 0,1 a 0,3%/P, muy preferentemente de 0,2%/P.

16. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene uno varios componentes, en especial del grupo de los conservantes, anticorrosivos, colorantes, enzimas, blanqueadores y/o aromatizantes.

17. Producto que contiene un envase lleno con una composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tiene un dispositivo pulverizador que presenta por lo menos una abertura de salida para pulverizar la composición limpiadora.

18. Producto conforme a la reivindicación precedente, caracterizada porque la por lo menos una abertura de salida se halla en el extremo de un tubo cilíndrico hueco, recto o curvo.

19. Producto conforme a una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición limpiadora puede pulverizarse sosteniendo el producto de tal manera que el dispositivo pulverizador quede hacia abajo.

20. Espuma de limpieza, obtenida por pulverización de una composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque se usa, en especial, un producto conforme a una de las Reivindicaciones 17 a 19.

21. Uso de la composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6 o de un producto conforme a una de las Reivindicaciones 17 a 19 caracterizado porque es para limpiar superficies duras, en especial superficies duras que forman cavidades, preferentemente en cocinas, baños y toilettes, con especial preferencia superficies duras de piletas de lavar, lavabos o lavatorios y bañeras, en especial las de sus cavidades en forma de desagües y derrames, así como inodoros y mingitorios, en especial las superficies duras situadas debajo de los bordes de las cavidades.

22. Método para limpiar superficies duras, en especial las superficies duras que conforman cavidades, caracterizado porque (1) la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o la ca-

vidad formada por esta/estas se cubre(n) y/ se llena(n) total o parcialmente por pulverización, con una espuma limpiadora de una composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 16, usando especialmente un producto conforme a una de las Reivindicaciones 17 a 19, sobre la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o en la cavidad formada por esta/estas, y (2) se elimina la espuma y/o la composición limpiadora depositada, en especial enjuagando con agua y/o repasando con un objeto absorbente.

RESUMEN

"Composición limpiadora"

Composición limpiadora que comprende (A) uno o varios agentes espesantes, (B) uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma, (C) uno o varios propulsores y (D) un vehículo líquido acuoso. Es parte del producto un envase lleno con la composición limpiadora, el cual tiene un dispositivo pulverizador que presenta como mínimo una abertura de salida para pulverizar la composición limpiadora. Por medio de la pulverización de la composición limpiadora, en especial con el uso del producto, se obtiene una espuma limpiadora. La composición limpiadora o el producto están destinados a limpiar superficies duras, en especial las superficies duras que conforman cavidades, preferentemente en cocinas, baños y toilettes. En un método para limpiar superficies duras se cubre(n) y/o llena(n) total o parcialmente la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o la cavidad formada por esta/estas con una espuma limpiadora pulverizando la composición limpiadora sobre la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o en la(s) cavidad(es) formada(s) por esta/estas, y (2) eliminando la espuma y/o la composición limpiadora depositada, en especial enjuagando con agua y/o repasando con un objeto absorbente.

COMPOSICIÓN LIMPIADORA

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a una composición limpiadora, a un producto que contiene la composición limpiadora, a una espuma limpiadora obtenida por pulverización de la composición limpiadora, al uso de la composición limpiadora o del producto para limpiar superficies duras y a un método de limpieza correspondiente.

Se ofrecen productos de limpieza para el hogar, p.ej., limpiadores para baños y toilettes, así como limpiadores multiuso, detergentes para lavar a mano la vajilla, detergentes para máquina lavavajilla y detergentes, en diversas formas de presentación, relacionadas con usos especiales, importantes para los consumidores. De este modo, p.ej., las tabletas facilitan la dosificación y la manipulación de un producto. Los productos que se presentan en forma de gel (los geles) pueden aplicarse de manera selectiva en manchas, ya que se adhieren por más tiempo a la superficie a limpiar, especialmente a las superficies inclinadas e incluso verticales; los productos fluidos, por el contrario, se utilizan para limpiar superficies grandes y se caracterizan por su fácil manejo, y a los fines de dilución pueden mezclarse, p.ej., con agua de manera sustancialmente más fácil que los productos viscosos o los geles.

Otra forma de presentación que se ha impuesto en el hogar, el comercio y la industria por la sencillez del manejo y la dosificación es el spray. Pueden pulverizarse, p.ej., productos de higiene capilar y corporal, desodorantes,

perfumes, desodorizadores, desinfectantes e insecticidas, productos de limpieza para pisos, vidrios y muebles, barnices y pinturas, así como productos de limpieza y para lustrear automóviles. Además de su fácil manejo y de la cómoda dosificabilidad, los sprays se caracterizan especialmente por el acabado uniforme así como por la eficacia constante del contenido del envase cerrado a la atmósfera exterior.

Se entiende por sprays no sólo la niebla de pulverización (el spray, el aerosol), sino también en lenguaje coloquial el envase (envase aerosol, recipiente de aerosol) y/o el contenido (el spray). En el lenguaje técnico de las industrias conexas se utiliza con frecuencia el término aerosol como sinónimo de spray y de envase de aerosol. En lo sucesivo se entiende por spray un envase provisto de un dispositivo pulverizador y lleno con una composición líquida o fluida, el cual está bajo la presión de un agente propulsor (envases con gas de carga, envases en aerosol). Por lo general, el dispositivo pulverizador está equipado con una válvula y una tobera como abertura de salida; su ejecución puede realizarse en tipos de construcción muy distintos, permitiendo así la extracción del contenido en forma de niebla, espuma o chorro líquido. En el envase, la composición a pulverizar -eventualmente previa agitación- está mezclada con un agente propulsor líquido. Sobre esta mezcla se halla un agente propulsor en forma de gas, el cual ejerce una presión pareja hacia todos lados, es decir, también sobre el chorro máximo de la composición limpiadora que contiene el agente propulsor. Si se oprime la válvula conformada externamente

por lo general en forma de botón o pulsador, la válvula se abre. La composición limpiadora que contiene el agente propulsor es empujada por el agente propulsor en forma de gas a través de la válvula y se escapa de la tobera. El agente propulsor mezclado con la composición limpiadora se evapora de inmediato. Según el tipo de construcción de la válvula, la solución de principio activo se pulveriza, p.ej., en finísima niebla o forma una espuma de finas pompas. En relación con esto, también se hace referencia a las ejecuciones en la enciclopedia "RÖMPP Lexikon Chemie" (10ma edición 1996-1999, 6 Tomos, ISBN 3-13-107830-8, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart/Nueva York) bajo la voz de "Sprays" y la figura de un recipiente en aerosol, así como la bibliografía citada.

Las superficies duras de difícil acceso, en especial las superficies duras que conforman cavidades representan un problema especial en la limpieza de superficies duras. Las áreas en forma de U situadas debajo del borde de la taza del inodoro constituyen superficies de este tipo, especialmente prominentes. En los mingitorios también se encuentran con frecuencia cavidades análogas. Otras superficies de difícil acceso y, por consiguiente, de difícil limpieza son las cavidades en forma de desagües y derrames de piletas de lavar, lavabos o lavatorios y bañeras.

Los limpiadores líquidos o espesos y/o en forma de gel habituales sólo permiten limpiar dichas superficies en forma insuficiente. Se aplican, por lo general, en forma de chorro líquido sobre la superficie a limpiar y corren siguiendo la fuerza de gravedad, donde la velocidad de flujo

depende de su reología, en especial de la viscosidad. La composición limpiadora no irriga con tanta frecuencia las áreas, a las cuales el chorro líquido no se apunta o no se puede apuntar directamente -por falta de acceso-.

También es tarea de la presente invención resolver los problemas presentados de la limpieza de superficies duras de difícil acceso.

Esto sucede cuando se emplea para limpiar una espuma, que no adquiere su volumen máximo definitivo inmediatamente -de una vez- después de haber sido producida por la pulverización de una composición limpiadora, sino que demora en formarse y así crece en las cavidades y otras superficies duras de difícil acceso a limpiar y finalmente las llena en forma completa, irrigando de esta manera todas las superficies.

Se obtiene una espuma de este tipo pulverizando una composición limpiadora que contiene, entre otros componentes, agentes espesantes.

Un primer objeto de la invención es, conforme a ésta, una composición limpiadora, que contiene

- (A) uno o varios agentes espesantes,
- (B) uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma,
- (C) uno o varios agentes propulsores y
- (D) un vehículo líquido acuoso.

Las sustancias que también sirven como componentes de cosméticos, se denominan a continuación de acuerdo con la nomenclatura de la International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI). Los compuestos químicos llevan una denomi-

nación INCI en idioma inglés; los componentes vegetales se mencionan exclusivamente según Linné en latín, y los nombres triviales como "agua", "miel" o "sal marina" también se indican en latín. Las denominaciones de la INCI se pueden extraer del International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - séptima edición (1997), publicado por The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, el cual cuenta con más de 9.000 denominaciones INCI así como referencias de más de 37.000 nombres comerciales y denominaciones técnicas incluidos los correspondientes distribuidores de más de 31 países. El International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook clasifica los componentes en una varias clases químicas (Chemical Classes), p.ej. éteres poliméricos, y en una o varias funciones (Functions), p.ej. surfactantes - agentes limpiadores, que luego vuelve a explicar en detalle y a los cuales eventualmente también se hace referencia a continuación.

La indicación CAS significa que en la siguiente serie se trata de una denominación del Chemical Abstracts Service.

La composición limpiadora conforme a la invención puede presentar una viscosidad de como mínimo 100 mPa.s, preferentemente en un rango de entre 150 y 500 mPa.s, con mayor preferencia en un rango de entre 200 y 300 mPa.s y más preferentemente 250 mPa.s.

(A) Agente(s) espesante(s)

La composición limpiadora contiene uno o vari s

agentes espesantes, por lo general en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, preferentemente de 0,05 a 0,5 %/P, en especial de 0,1 a 0,4 %/P, con especial preferencia de 0,2 a 0,3 %/P.

Se consideran agentes espesantes en el sentido de la invención los agentes espesantes naturales orgánicos como agar-agar, carragen, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectina, poliosa, harina de guar, flor de harina de algarrobo, almidón, dextrina, gelatina, caseína, sustancias naturales orgánicas modificadas como carboximetilcelulosa y éter de celulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxietilpropilcelulosa y éter de flor de harina similares, agentes espesantes orgánicos totalmente sintéticos como los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, vinilpolímeros, ácido policarboxílico, poliéter, poliimina, poliamida y agentes espesantes inorgánicos como ácidos polisilícicos, minerales de arcilla como montmorillonitas, zeolitas, ácidos silícicos.

Con preferencia, la composición limpiadora contiene en carácter de uno o varios agentes espesantes uno o varios polímeros y/o compuestos inorgánicos con nanopartículas, preferentemente polisacáridos, en especial polisacáridos aniónicos, con especial preferencia heteropolisacáridos aniónicos, muy preferentemente goma xantán.

Polímeros

Se entiende por polímeros en el sentido de la presente invención los policarboxilatos, preferentemente homo y copolimerisato de ácido acrílico, en especial copolímeros del ácido acrílico como los copolímeros ácido acrílico-ácido metacrílico, y polisacáridos, en especial heteropolisacáridos.

dos, así como otros polímeros espesantes usuales.

Son polisacáridos y/o heteropolisacáridos apropiados las gomas de polisacáridos, p.ej. goma arábica, agar, alginatos, carragen y sus sales, guar, guaran, tragacanto, gellan, ramsan, dextrano o xantán y sus derivados, p.ej. guar propoxilado, así como sus mezclas. Se pueden emplear en forma alternativa otros espesantes polisacáridos como almidones o derivados de la celulosa, preferentemente pero además de una goma de polisacárido, p.ej. almidones de muy diverso origen y derivados de almidones, p.ej. hidroxietil almidón, éster fosfato de almidón o acetato de almidón, o carboximetilcelulosa y/o su sal de sodio, metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropilmetil- o hidroxietilmetilcelulosa o acetato de celulosa. Un ejemplo de hidroxietilcelulosa es la hidroxietilcelulosa de germinación demorada Tylose H 60000 YP 2 de la firma Clariant. Se prefieren, además, los polisacáridos aniónicos y/o los heteropolisacáridos.

Un polímero preferido especialmente es el heteropolisacárido aniónico microbiano goma xantán, producido por *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies en condiciones aeróbicas con un peso molecular de $2-15 \times 10^6$ y, p.ej., por la compañía Kelco bajo el nombre comercial de Keltrol, p.ej. en forma de polvo de color crema Keltrol® T (transparente) o en forma de granulado de color blanco Keltrol RD (de fácil dispersión), así como por la compañía Rhone Poulenc como Rhodopol® 50 MD.

Son polímeros de ácido acrílico apropiados, p.ej., los homopolímeros de ácido acrílico reticulados de alto peso

molecular con un polialquénilpoliéter, en especial un éter alílico de sacarosa, pentaeritrita o propileno, ("Carbomer" según la INCI), los cuales también se denominan polímeros carboxivinílicos. Estos ácidos poliacrílicos son comercializados, entre otros, por la compañía BFGoodrich bajo el nombre comercial de Carbopol®, p.ej. Carbopol® 940 (peso molecular de aprox. 4.000.000), Carbopol® 941 (peso molecular de aprox. 1.250.000) o Carbopol® 934 (peso molecular de aprox. 3.000.000). También son apropiados los copolímeros aniónicos de ácido metacrílico - etilacrilato, p.ej. Rohagit® SD 15 de la firma Röhm GmbH.

Son polímeros de ácido acrílico especialmente apropiados los siguientes copolímeros de ácido acrílico: (i) copolímeros de dos o más monómeros del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados preferentemente con alcoholes- C_{1-4} (copolímero acrilato INCI), entre los cuales se encuentran los copolímeros de ácido metacrílico, butilacrilato y metilmetacrilato (CAS 25035-69-2) o de butilacrilato y metilmetacrilato (CAS 25852-37-3) y los cuales son comercializados, p.ej. por la firma Rohm & Haas bajo los nombres comerciales Aculyn® y Acusol®, p.ej. los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn® 33 (reticulados), Acusol® 810 y Acusol® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) polímeros de ácido acrílico reticulados de alto peso molecular, entre los cuales se encuentran los copolímeros de alquilacrilatos- C_{10-30} reticulados con un éter alílico de sacarosa o de pentaeritrita, con uno o varios monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados

preferentemente con alcanoles- C_{1-4} (acrilatos INCI /polímero cruzado alquilo acrilato C10-30), los cuales son comercializados p.ej. por la firma BFGoodrich bajo el nombre comercial de Carbopol®, p.ej. Carbopol® ETD 2623 y Carbopol® 1382 (acrilatos INCI /polímero cruzado alquilo acrilato C10-30) así como Carbopol® AQUA 30 (anteriormente Carbopol® EX 473).

Compuestos con nanopartículas

Resultan apropiados como compuestos inorgánicos con nanopartículas los óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos y fosfatos metálicos así como silicatos, todos ellos con nanopartículas.

El tamaño medio de las partículas de los compuestos con nanopartículas es, por lo general, de 1 a 200 nm, preferentemente de 5 a 100 nm, en especial de 10 a 50 nm, donde el valor se refiere al diámetro de las partículas en sentido longitudinal, es decir en el sentido de la mayor extensión de las partículas.

Son óxidos con nanopartículas apropiados, p.ej., el óxido de magnesio, el óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de titanio, dióxido de zirconio y óxido de cinc, así como dióxido de Silicio. Un oxihidrato con nanopartículas apropiado es, p.ej., el oxihidrato de aluminio (bohemita) y son hidróxidos con nanopartículas apropiados, p.ej., el hidróxido de calcio y el hidróxido de aluminio. Son silicatos con nanopartículas apropiados, p.ej., el silicato de magnesio y el silicato de aluminio como las zeolitas.

Los óxidos, los oxihidratos o los hidróxidos con nanopartículas se pueden fabricar de acuerdo con métodos cono-

cidos, p.ej. según EP-A-O 711217 (Nanophase Technologies Corp.). Los oxihidratos y los hidróxidos también son accesibles en una distribución muy fina a través de la hidrólisis de compuestos organometálicos.

Bajo el nombre comercial de NanoTek® la firma Nanophase Technologies Corp. distribuye los óxidos con nanopartículas NanoTek® óxido de aluminio (tamaño medio de las partículas 37 nm), NanoTek® óxido de estaño de antimonio, NanoTek® titanato de bario, NanoTek® estroncio titanato de bario, NanoTek® óxido de cerio (tamaño medio de las partículas 11 nm), NanoTek® óxido de cobre, NanoTek® óxido índico, NanoTek® óxido de estaño de indio (tamaño medio de las partículas 14 nm), NanoTek® óxido de hierro (tamaño medio de las partículas 26 nm), NanoTek® óxido de hierro, negro, NanoTek® dióxido de silicona, NanoTek® óxido de estaño, NanoTek® dióxido de titanio (tamaño medio de las partículas 34 nm), NanoTek® óxido de itrio y NanoTek® óxido de cinc (tamaño medio de las partículas 36 nm) así como NanoTek® óxido de bario, NanoTek® óxido de calcio, NanoTek® óxido de cromo, NanoTek® óxido de magnesio, NanoTek® óxido de manganeso, NanoTek® óxido de molibdeno, NanoTek® óxido de neodimio, NanoTek® óxido de estroncio y NanoTek® titanato de estroncio así como el silicato con nanopartículas NanoTek silicato de zirconio. Se pueden adquirir silicatos apropiados bajo los nombres comerciales Optigel® de la empresa Süd-Chemie AG o Laponite® de la compañía Laporte Ltd.

Se prefieren, entre los silicatos, los silicatos en capas (filosilicatos), en especial la bentonita (contenida

como esmectitas, entre otras, la montmorillonita), las montmorillonitas ($\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, mineral de arcilla perteneciente al grupo de las esmectitas dioctaédricas (mica), caolinita ($(\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5] \text{ ó } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mineral de arcilla triclinico en dos capas (1:1-filosilicato)), talco (silicato de magnesio hidratado de la composición $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \text{ ó } 3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y con especial preferencia hectorita ($\text{M}^{+}_{0,3}(\text{Mg}_{2,7}\text{Li}_{0,3})[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, M^{+} mayormente = Na^{+} , mineral de arcilla monoclinico, similar a la montmorillonita, perteneciente al grupo de las esmectitas).

Un carbonato preferido es la hidrotalcita (denominación internacional de dialuminio-hexamagnesio-carbonato-hexadecahidróxido-tetrahidrato, $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

Especialmente preferida es la bohemita con nanopartículas ($\text{AlO}(\text{OH})$, oxihidrato de aluminio), la cual se puede adquirir, p.ej., bajo las denominaciones comerciales Disperal® Sol P3 y Disperal® Sol P2 de la firma Condea.

En una forma de ejecución especial de la invención se emplean compuestos inorgánicos con nanopartículas, los cuales cuentan con una superficie específica de más de 200 m^2/g . Un compuesto con nanopartículas de esta índole preferido es el silicato de magnesio del tipo de silicatos en capas con una superficie específica de 200 a 500 m^2/g , en especial de 300 a 400 m^2/g . Este material está disponible en grandes cantidades a precios accesibles. El producto está disponible bajo los nombres comerciales de Optigel® SH (Süd-Chemie AG) así como de Laponite® XLG (Laporte Ltd.).

Modificación de las superficies

En otra forma especial de ejecución de la invención, los compuestos inorgánicos con nanopartículas pueden estar tratados con uno o varios agentes modificadores de la superficie.

Resultan apropiados como agentes modificadores de la superficie de las nanopartículas todos los ácidos orgánicos de una o varias bases con 2 a 8 átomos de C, a saber, p.ej. ácido acético glacial, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido ftálico, ácido adipínico, ácido suberínico. Son apropiados preferentemente los ácidos hidroxicarboxílicos y los ácidos de frutas como p.ej. el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido glucónico. Con especial preferencia se utiliza como ácido carboxílico (orgánico) un ácido hidroxicarboxílico del grupo del ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico y ácido tartárico.

La modificación de las superficies de las nanopartículas inorgánicas se realiza con preferencia a través del tratamiento con una solución acuosa de un ácido carboxílico (orgánico) o ácido hidroxicarboxílico, tratando las nanopartículas con una solución de 0,05 a 0,5 moles de ácido carboxílico por mol del compuesto inorgánico con nanopartículas. Este tratamiento se realiza con preferencia durante un período de 1 a 24 horas a una temperatura de como mínimo 20°C, pero con preferencia a la temperatura de ebullición del agua en condiciones normales de presión (100 C). Si se aplica presión, el tratamiento también se puede realizar a temperaturas

superiores a los 100°C en un tiempo menor correspondiente.

El tratamiento con ácidos carboxílicos (orgánicos) ácidos hidroxicarboxílicos modifica la superficie de las nanopartículas. Se presupone que los ácidos carboxílicos (orgánicos) o los ácidos hidroxicarboxílicos se unen en forma de éster a la superficie de las nanopartículas.

Las nanopartículas con superficie modificada se aíslan de la mezcla de reacción, preferentemente por deshidratación. Con este fin, la dispersión se somete preferentemente a liofilización. El solvente es sublimado a baja temperatura en alto vacío.

Las nanopartículas inorgánicas modificadas de acuerdo con este método contienen entre 1 y 30 %/P, con preferencia entre 5 y 20 %/P, del agente orgánico modificador de superficies en relación con el peso total de las nanopartículas inorgánicas con superficie modificada.

Para modificar la superficie de las nanopartículas también se pueden utilizar silanos funcionales del tipo $(OR)_{4-n}SiR_n$ (R = residuos orgánicos con grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo, carboxilo, éster, amina, epoxi, etc.), compuestos de amonio cuaternarios o aminoácidos. La modificación descrita con anterioridad se realiza, según la polaridad de los agentes modificadores, en agua o en solventes inorgánicos (alcoholes, éteres, cetonas, hidrocarburos, etc.), pudiéndose elegir las condiciones de la reacción en forma análoga a las del agua. Los silicatos en capas como p.ej. la hectorita también pueden someterse a un intercambio de arcillas, introduciendo cationes como p.ej. com-

puestos de amonio cuaternarios entre las capas del material. Otros agentes modificadores de las superficies apropiados son, p.ej., gelatina, almidón, dextrina, dextrano, pectina, goma arábiga, caseína, gomas, alcoholes polivinílicos, polietilenglicoles, polivinilpirrolidona, polivinilbutirales, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, o bien también emulgadores como p.ej. poliglicoléter de alcoholes grasos, poliglucósidos de alcoholes grasos, alcanoilamida de ácidos grasos, éster de glicerol, éster de sorbitán o éster alcoxilado y sus derivados.

(B) Agentes tensioactivos formadores de espuma

La composición limpiadora contiene uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma, por lo general, en una cantidad de 0,1 a 10%/P, preferentemente 0,5 a 5 %/P, en especial 1 a 4 %/P, con especial preferencia 2 a 3 %/P.

Preferentemente, la composición limpiadora contiene como agente o agentes tensioactivos formadores de espuma uno o varios tensioactivos (surfactantes INCI) del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfotéricos y catiónicos, preferentemente uno o varios tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y/o alquilpoliglucósidos.

Con especial preferencia, la composición limpiadora contiene como agente o agentes tensioactivos formadores de espuma uno o varios tensioactivos aniónicos y no iónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y alquilpoliglucósidos, preferentemente en una relación de peso de uno o varios tensioactivos aniónicos con uno o varios tensioactivos no ióni-

cos de 5 a 1 hasta 1 a 5, en especial 2 a 1 hasta 1 a 3, con especial preferencia 1,5 a 1 hasta 1 a 2, muy preferentemente 1 a 1 hasta 1 a 1,5, p.ej. 1 a 1,2.

En el marco de la presente invención, se encuentran ácidos grasos y/o alcoholes grasos y/o sus derivados -si no se indica lo contrario- en reemplazo de ácidos carboxílicos (orgánicos) ramificados o no ramificados y/o alcoholes sus derivados con preferentemente 6 a 22 átomos de carbon , en especial 8 a 20 átomos de carbono, con especial preferencia 10 a 18 átomos de carbono, muy preferentemente 12 a 16 átomos de carbono, p.ej. 12 a 14 átomos de carbono. Los primeros se prefieren especialmente por razones ecológicas debido a su base vegetal antes que las materias primas renovables, no obstante sin limitar a éstos la descripción de la solicitud conforme a la invención. También se pueden utilizar de manera correspondiente en especial los oxoalcoholes disponibles, p.ej., de acuerdo con la oxosíntesis ROELEN o sus derivados con preferentemente 7 a 19 átomos de carbono, en especial 9 a 19 átomos de carbono, con especial preferencia 9 a 17 átomos de carbono, muy preferentemente 11 a 15 átomos de carbono, p.ej. 9 a 11, 12 a 15 ó 13 a 15 átomos de carbono.

Tensioactivos aniónicos

Pueden ser tensioactivos aniónicos conforme a la invención los sulfatos alifáticos como sulfatos de alcoholes grasos, éter sulfatos de alcoholes grasos, dialquiletersulfatos, sulfatos de monoglicéridos y sulfonatos alifáticos como alcansulfonatos, sulfonatos olefínicos, éter sulfonatos, n-

alquilétersulfonatos, éster sulfonatos y ligninsulfonatos. Asimismo, se pueden utilizar en el marco de la presente invención alquilbenzolsulfonatos, cianamida de ácidos grasos, sulfosuccinatos (éster de ácido sulfosuccínico), sulfosuccinamato, sulfosuccinamida, isetionato de ácidos grasos, acilamin - alcansulfonatos (taurida de ácidos grasos), sarcosinat de ácidos grasos, éter ácido orgánico y alquil(éter) fosfatos así como sales de α -sulfo ácidos grasos, acilglutamato, disulfato de monoglicéridos y alquiléter de disulfato de glicerina.

Se prefieren en el marco de la presente invención los sulfatos de alcoholes grasos y/o los sulfatos de éter de alcoholes grasos, en especial los sulfatos de alcoholes grasos. Los sulfatos de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación de alcoholes correspondientes, en tanto los sulfatos de éter de alcoholes grasos son productos de reacciones de sulfatación de alcoholes alcoxilados. En este sentido, el técnico entiende, por lo general, por alcoholes alcoxilados los productos de reacción de óxido de alquileo, con preferencia óxido de etileno, con alcoholes, en el sentido de la presente invención preferentemente con alcoholes de cadenas más largas. Por regla general, se origina a partir de n moles de óxido de etileno y de un mol de alcohol, según las condiciones de reacción, una mezcla compleja de productos de adición de diverso grado de etoxilación. Otra forma de ejecución de la alcoxilación consiste en el uso de mezclas de óxidos de alquileo, con preferencia de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Son sulfatos

de éter de alcoholes grasos preferidos los sulfatos de alcoholes grasos de bajo nivel de etoxilación con 1 a 4 unidades de óxido de etileno (UO), en especial 1 a 2 UO, p.ej. 1,3 UO.

Los tensioactivos aniónicos se emplean, por lo general, en forma de sales, pero también en forma de ácido. En el caso de las sales, se trata con preferencia de sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio así como sales de mono-, di- o trialcanolamónio, p.ej. sales de mono-, di- o trietanolamónio, en especial de sales de litio, sodio, potasio o amonio, con especial preferencia sales de sodio o potasio, muy preferentemente sales de sodio.

Tensioactivos no iónicos

Pueden ser tensioactivos no iónicos en el marco de la invención los olcoxilatos como el poliglicoléter, poliglicoléter de alcoholes grasos, alquilfenolpoliglicoléter, poliglicoléter cerrado de grupo terminal, éter mixto e éter hidroximixto y poliglicoléster de ácidos grasos. Asimismo, se pueden utilizar óxido de etileno, óxido de propileno, polímeros en bloques y alcanolamida de ácidos grasos y poliglicoléter de ácidos grasos. Una clase importante de tensioactivos no iónicos, que se pueden utilizar conforme a la invención, son los polioltensioactivos y aquí especialmente los glicotensioactivos, tales como los alquilpoliglucósidos y la glucamida de ácidos grasos. Se prefieren especialmente los alquilpoliglucósidos, en especial la alquilpoliglucosida.

Los alquilpoliglucósidos son tensioactivos que se pueden obtener a través de la reacción de azúcares y alcoholes de acuerdo con el método correspondiente de la química

orgánica preparativa, produciendo según el tipo de fabricación una mezcla de azúcares monoalquilados, oligoméricos poliméricos. Son alquilpoliglucósidos preferidos los alquilpoliglucósidos, donde con especial preferencia el alcohol es un alcohol graso de cadena larga o una mezcla de alcoholes grasos de cadena larga con cadenas alquilo C_8 a C_{18} derivadas o no derivadas, y el grado de oligomerización (DP) de los azúcares se halla entre 1 y 10, preferentemente 1 a 6, en especial 1,1 a 3, muy preferentemente 1,1 a 1,7, p.ej. C_8 -10-alquilo-1,5-glucósido (DP de 1,5).

Son poliglicoléteres de alcoholes grasos preferidos los alcoholes C_8 -22 saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, alcoxilados con óxido de etileno (UO) y/o óxido de propileno, con un grado de alcoxilación de hasta 30, preferentemente alcoholes grasos C_{10} -18 etoxilados con un grado de etoxilación inferior a 30, preferentemente 1 a 20, en especial 1 a 12, con especial preferencia 1 a 8, muy preferentemente 2 a 5, p.ej. etoxilato de alcoholes grasos C_{12} -14 con 2, 3 o 4 UO o una mezcla de etoxilato de alcoholes grasos C_{12} -14 con 3 y 4 UO en una relación de peso de 1 a 1 o isotridecilaalcohol etoxilato con 5, 8 o 12 UO.

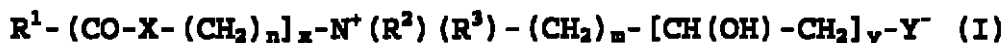
Tensioactivos anfotéricos

Entre los anfotensioactivos (tensioactivos zwitteriónicos), que se pueden utilizar conforme a la invención, se encuentran betainas, aminóxidos, alquilamidoalquilamina, aminoácidos con el grupo alquilo sustituido, aminoácidos acilados o biotensioactivos, de entre los cuales las betainas se prefieren especialmente en el marco de la descripción de la

solicitud conforme a la invención.

Betaínas

Son betaínas apropiadas las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, las imidazolinibetaínas, las sulfobetaínas (sultainas INCI) así como las fosfobetaínas y satisfacen preferentemente la fórmula I,



donde

R^1 es un residuo alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C_{8-18} , en especial un residuo alquilo C_{10-16} saturado, p.ej. un residuo alquilo C_{12-14} saturado,

X es NH , NR^4 con el residuo alquilo C_{1-4} R^4 , O o S ,

n un número de 1 a 10, preferentemente 2 a 5, en especial 3,

x es 0 ó 1, preferentemente 1,

R^2 , R^3 es un residuo alquilo C_{1-4} independientes entre sí, eventualmente con el grupo hidroxil sustituido como, p. ej., un residuo hidroxietilo, pero especialmente un residuo metilo,

m es un número de 1 a 4, en especial 1, 2 o 3,

y es 0 ó 1 y

Y es COO , SO_3 , $OPO(OR^5)O$ ó $P(O)(OR^5)O$, donde R^5 es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C_{1-4} .

Las alquilbetaínas y alquilamidobetaínas, betaínas de la fórmula I con un grupo carboxilato ($Y^- = COO^-$), también se denominan carbobetaínas.

Son anfotensioactivos preferidos las alquilbetaínas de la fórmula (Ia), las alquilamidobetaínas de la fórmula

(Ib), las sulfobetainas de la fórmula (Ic) y las amidosulf -
betainas de la fórmula (Id),



en las cuales R^1 posee el mismo significado que en la fórmula I.

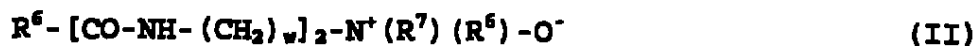
Son anfotensioactivos de preferencia especial las carbobetainas, en especial las carbobetainas de las fórmulas (Ia) y (Ib), muy preferentemente las alquilamidobetainas de la fórmula (Ib).

Son ejemplos de betainas y sulfobetainas apropiadas los siguientes compuestos denominados conforme a la INCI: amidopropil betaina de almendras, amidopropil betaina de albaricoque, amidopropil betaina de aguacate (ó palta), baba-ssuamidopropil betaina, nehenamidopropil betaina, behenil betaina, betaina, canotamidopropil betaina, capril/capramidopropil betaina, carnitina, cetil betaina, cocamidoetil betaina, cocamidopropil betaina, cocamidopropil hidroxisultaina, coco-betaina, coco-hidroxisultaina, coco/oleamidopropil betaina, coco-sultaina, decil betaina, dihidroxietil oleil glicinato, dihidroxietil glicinato de soja, dihidroxietil estearil glicinato, dihidroxietil glicinato de sebo, dimeticona propil PG-betaina, erucamidopropil hidroxisultaina, betaina hidrogenada de sebo, isoestearamidopropil betaina, lauramidopropil betaina, lauril betaina, lauril hidroxisultaina, lauril sultaina, amidopropil betaina de leche, amidopropil

betaína de visón, amidopropil betaína mirístico, miristil betaína, oleamidopropil betaína, oleamidopropil hidroxisultafina, oleil betaína, betaína de oliva, amidopropil betaína de palma, amidopropil betaína palmítica, aceite de palmito carnitina, amidopropil betaína de núcleo de palma, politetrafluoroetileno acetoxipropil betaína, amidopropil betaína de ricino, sesamidopropil betaína, amidopropil betaína de soja, estearamidopropil betaína, estearil betaína, amidopropil betaína de sebo, amidopropil hidroxisultafina de sebo, betaína de sebo, dihidroxietil betaína de sebo, undecilenoamidopropil betaína y amidopropil betaína de germen de trigo.

Aminóxidos

Entre los aminóxidos apropiados conforme a la invención se encuentran los alquilaminóxidos, en especial los alquildimetilaminóxidos, alquilamidoaminóxidos y alcoxialquilaminóxidos. Los aminóxidos preferidos satisfacen la fórmula II,



donde

R^6 es un residuo alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C_{8-18} , en especial un residuo alquilo C_{10-16} saturado, p.ej. un residuo alquilo C_{12-14} saturado, el cual está ligado al átomo de nitrógeno N en los alquilamidoaminóxidos por un grupo caroniamidoalquilenos $-CO-NH-(CH_2)_2-$ y en los alcoxialquilaminóxidos por un grupo oxaalquilenos $-O-(CH_2)_2-$, donde z es respectivamente un número de 1 a 10, preferentemente 2 a 5, en es-

pecial 3,

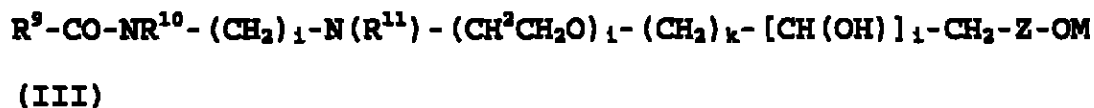
R⁷, R⁸ es un residuo alquilo C₁₋₄ independientes entre sí, eventualmente con el grupo hidroxil sustituido como, p. ej., un residuo hidroxietilo, pero especialmente un residuo metilo.

Son ejemplos de aminóxidos apropiados los siguientes compuestos denominados conforme a la INCI: amidopropilaminóxidos de almendras, babassuamidopropilaminóxidos, behenaminóxidos, cocamidopropilaminóxidos, cocamidopropilaminóxidos, óxidos de cocamina, óxidos de cocomorfolina, decilaminóxidos, deciltetradecilaminóxidos, óxidos de diaminopirimidina, dihidroxietil C8-10 alcoxiopropilaminóxidos, dihidroxietil C9-11 alcoxiopropilaminóxidos, dihidroxietil C12-15 alcoxiopropilaminóxidos, dihidroxietilcocaminóxidos, dihidroxietil lauraminóxidos, dihidroxietil estearaminóxidos, dihidroxietil aminóxidos de sebo, aminóxidos de núcleo de palma hidrogenado, aminóxidos de sebo hidrogenado, hidroxietil hidroxipropil C12-15 alcoxiopropilaminóxidos, isoestearamidopropilaminóxidos, óxidos de isoestearamidopropil morfolina, lauramido propilaminóxidos, lauraminóxidos, óxidos de metil morfolina, amidopropil aminóxidos de leche, amidopropilaminóxidos de visón, amidopropilaminóxidos mirístico, aminóxidos mirísticos, miristil/cetil aminóxidos, oleamidopropilaminóxidos, óxidos de oleamina, amido propilaminóxidos de oliva, amidopropilaminóxidos de palmito, óxidos de palmitamina, lauraminóxidos PEG-3, dihidroxietil cocamina óxido fosfat de potasio, tris-fosfonometilaminóxidos de potasio, sesamidopropilaminóxidos, amidopropilaminóxido de soja, estearami-

dopropilaminóxidos, óxidos de estearamina, amidopropilaminóxidos de sebo, aminóxidos de sebo, undecilenamidopropilaminóxido y amidopropilaminóxidos de germen de trigo.

Alquilamidoalquilaminas

Las alquilamidoalquilaminas (denominación de la INCI alquilamido alquilaminas) son anfotensioactivos de la fórmula (III),



donde

R^9 es un residuo alquilo C_{8-22} saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C_{8-18} , en especial un residuo alquilo C_{10-16} saturado, p.ej. un residuo alquilo C_{12-14} saturado,

R^{10} es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C_{1-4} , preferentemente H,

i es un número de 1 a 10, preferentemente 2 a 5, en especial 2 ó 3,

R^{11} es un átomo de hidrógeno H ó CH_2COOM (para M véase a continuación),

j es un número de 1 a 4, preferentemente 1 ó 2, en especial 1,

k es un número de 0 a 4, preferentemente 0 ó 1,

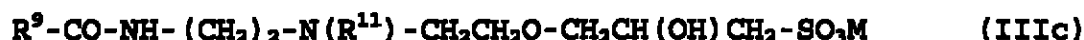
l es 0 ó 1, donde $k = 1$, si $l = 1$,

Z es CO , SO_2 , $OPO(OR^{12})$ ó $P(O)(OR^{12})$, donde R^{12} es un residuo alquilo C_{1-4} ó M (véase a continuación), y

M es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- ó

trietanolamina protonada.

Los representantes preferidos satisfacen las fórmulas
IIIa a IIId.



en las cuales R^{11} y M poseen el mismo significado que en la fórmula (III).

Son ejemplos de alquilamidoalquilaminas los siguientes compuestos denominados conforme a la INCI: ácido cocoanfodipropiónico, cocobetainamido anfopropionato, DEA- cocoanfodipropionato, caproanfodiacetato disódico, caproanfodipropionato disódico, capriloanfodiacetato disódico, capriloanfodipropionato disódico, cocoanfocarboxietilhidroxipropilsulfonato disódico, cocoanfodiacetato disódico, cocoanfodipropionato disódico, isoestearoanfodiacetato disódico, isoestearoanfodipropionato disódico, laureto de 5 carboxianfodiacetato disódico, lauroanfodiacetato disódico, lauroanfodipropionato disódico, oleoanfodipropionato disódico, PPG-2-isodecet-7 carboxianfodiacetato disódico, estearoanfodiacetato disódico, anfodiacetato disódico de sebo, anfodiacetato disódico de germen de trigo, ácido lauroanfodipropiónico, Quaternium-85, caproanfoacetato de sodio, caproanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, caproanfopropionato de sodio, capriloanfoacetato de sodio, capriloanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, capriloanfopropionato de sodio, cocoanfoacetato de sodio, cocoanfodihidroxipropilsulfonato de sodio, cocoanf-

propionato de sodio, anfopropionato de sodio de maíz, is estearoanfoacetato de sodio, isoestearoanfopropionato de sodio, lauroanfoacetato de sodio, lauroanfohidroxipropilsulfonato de sodio, lauroanfo PG-acetato fosfato, lauroanfopropionato de sodio, Myristoanfoacetato de sodio, oleoanfoacetato de sodio, oleoanfohidroxipropilsulfonato de sodio, oleoanfopropionato de sodio, anfoacetato de sodio de ricino, estearoanfoacetato de sodio, estearoanfohidroxipropilsulfonato de sodio, estearoanfopropionato de sodio, anfopropionato de resina sódico, anfoacetato de sebo sódico, undecilenoanfoacetato de sodio, undecilenoanfopropionato de sodi, anfoacetato de germen de trigo y lauroanfo PG-acetato cl rurro fosfato trisódico.

Aminoácidos con el grupo alquilo sustituido

Los aminoácidos con el grupo alquilo sustituido preferidos conforme a la invención (aminoácidos con el grupo alquilo sustituido ["Alkyl-Substituted Amino Acids"] de acuerdo con la INCI) son aminoácidos con un monoalquilo sustituido según la fórmula (IV),



en la cual

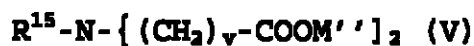
R^{13} es un residuo alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C_{8-18} , en especial un residuo alquilo C_{10-16} saturado, p.ej. un residuo alquil C_{12-14} saturado,

R^{14} es un átomo de hidrógeno H o un residuo alquilo C_{1-4} , preferentemente H,

u es un número de 0 a 4, preferentemente 0 o 1, en espe-

cial 1, y

M' es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- o trietanolamina protonada, aminoácidos con el grupo alquilo sustituido de acuerdo con la fórmula (V),



en la cual

R¹⁵ es un residuo alquilo C₆₋₂₂ saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C₈₋₁₈, en especial un residuo alquilo C₁₀₋₁₆ saturado, p.ej. un residuo alquilo C₁₂₋₁₄ saturado,

v es un número de 1 a 5, preferentemente 2 o 3, en especial 2, y

M'' es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- o trietanolamina, donde M'' puede tener el mismo significado o dos significados diferentes en ambos grupos carboxil, puede ser p.ej. hidrógeno y sodio o dos veces sodio,

y aminoácidos naturales con uno o dos grupos alquilo sustituidos de acuerdo con la fórmula (VI),



en la cual

R¹⁶ es un residuo alquilo C₆₋₂₂ saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C₈₋₁₈, en especial un residuo alquilo C₁₀₋₁₆ saturado, p.ej. un residuo alquilo C₁₂₋₁₄ saturado,

R¹⁷ es un átomo de hidrógeno o un residuo alquilo C₁₋₄, even-

tualmente con los grupos hidroxil o amino sustituidos, p.ej. un residuo metil, etil, hidroxietil o aminopropil, R^{18} es el residuo de uno de 20 α -aminoácidos naturales $H_2NCH(R^{18})COOH$, y M''' es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo o una alcanolamina protonada, p.ej. mono-, di- o trietanolamina protonada.

Son aminoácidos con el grupo alquilo sustituido preferidos especialmente los aminopropionatos de acuerdo con la fórmula (IVa),



en la cual R^{13} y M' poseen el mismo significado que en la fórmula (IV).

Son ejemplos de aminoácidos con el grupo alquilo sustituido los siguientes compuestos denominados de acuerdo con la INCI: aminopropil laurilglutamina, ácido cocaminobutírico, ácido cocaminopropiónico, DEA-lauraminopropionato, c caminopropil iminodiacetato disódico, dicarboxietil cocopropilenodiamina disódico, lauriminodipropionato disódico, esteariminodipropionato disódico, iminodipropionato disódico de sebo, ácido lauraminopropiónico, lauril aminopropilglicina, lauril dietilenodiaminoglicina, ácido aminopropiónico mirístico, alcóxipropil iminodipropionato C12-15 de sodio, cocaminopropionato de sodio, lauraminopropionato de sodio, lauriminodipropionato de sodio, lauroil metilamino-propionato de sodio, TEA-lauraminopropionato y TEA-aminopropionat mirístico.

Aminoácidos acilados

Los aminoácidos acilados son aminoácidos, en especial los 20 α -aminoácidos naturales/esenciales, que en el átomo de nitrógeno amino llevan el residuo acilo $R^{19}CO$ de un ácido graso saturado o insaturado $R^{19}COOH$, donde R^{19} es un residuo alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, preferentemente un residuo alquilo C_{8-18} , en especial un residuo alquilo C_{10-16} saturado, p.ej. un residuo alquilo C_{12-14} saturado. Los aminoácidos acilados también se pueden utilizar en forma de sal de metales alcalinos, sal de metales alcalinotérreos o sal de alcanolamonio, p.ej. sal de mono, di o trietanolamonio. Son ejemplos de aminoácidos acilados los derivados acilo resumidos bajo aminoácido según la INCI, p.ej. cocoil glutamato de sodio, lauroil ácido glutámico, capriloil glicina aceite metilalanina mirístico.

(C) Agente(s) propulsor(es)

La composición limpiadora contiene uno o varios agentes propulsores (propelentes o "propellants" según la INCI), por lo general, en una cantidad de 1 a 80 %/P, preferentemente 1,5 a 30 %/P, en especial 2 a 10 %/P, con especial preferencia 2,5 a 8 %/P, muy preferentemente 3 a 6 %/P.

Son agentes propulsores los gases propulsores habituales conforme a la invención, en especial gases licuados o comprimidos. La elección depende del producto a pulverizar y del ámbito de aplicación. Si se utilizan gases comprimidos como nitrógeno, dióxido de carbono o dióxido de nitrógeno, los cuales por lo general no son solubles en la composición limpiadora líquida, cada accionamiento de la válvula hace

128

descender la presión de servicio. Los gases licuados (gases líquidos) solubles en la composición limpiadora o de acción solvente en carácter de agentes propulsores ofrecen la ventaja de una presión constante y una distribución uniforme, ya que el agente propulsor se evapora en el aire, trayendo un volumen cientos de veces mayor.

Son apropiados los siguientes agentes propulsores denominados de acuerdo con la INCI: butano, dióxido de carbono, dimetil carbonato, dimetil éter, etano, hidroclorofluorocarburo 22, hidroclorofluorocarburo 142b, hidrofluorocarburo 152a, hidrofluorocarburo 134a, hidrofluorocarburo 227ea, isobutano, isopentano, nitrógeno, óxido nitroso, pentano, propano.

Sin embargo, debido a su efecto perjudicial sobre el escudo de ozono de la atmósfera, que protege de la radiación ultravioleta - la denominada capa de ozono- se prescinde preferentemente en forma amplia y en especial en forma total de los clorofluorocarburos (fluoroclorohidrocarburos, FCKW) como agentes propulsores.

Son agentes propulsores preferidos los gases líquidos. Son gases líquidos los gases que con la mayoría de las presiones bajas y a 20 °C pueden pasar del estado gaseoso al estado líquido. Se entiende en especial por gases líquidos los hidrocarburos -que se originan como productos secundarios en las refinerías de aceites, en la destilación y separación por cracking del petróleo así como en el tratamiento de gas natural durante la separación de nafta- propano, propeno, butano, buteno, isobutano (2-metilpropano), isobuteno

(2-metilpropeno, isobutileno) y sus mezclas.

Con especial preferencia, la solución limpiadora contiene en carácter de agente o agentes propulsores propano, butano y/o isobutano, en especial propano y butano, muy preferentemente propano, butano e isobutano. Las mezclas preferidas de propano, butano e isobutano contienen, según la mezcla, 23 a 28,5 %/P de propano así como un total de 71,5 a 77 %/P de butano e isobutano, en especial 23 a 28,4 %/P de propano, 0,1 a 5 %/P de butano y 71,5 a 76,9 %/P de isobutano, p.ej. 25 %/P de propano así como un total de 75 %/P de butano e isobutano. En una forma especial de ejecución se halla dimetiléter como agente propulsor único como agente propulsor adicional preferido.

El butano y las mezclas de propano y butano así como de propano, butano e isobutano se pueden adquirir p.ej. bajo el nombre comercial de Drivosol® de la firma Oxeno (DE) o Degussa-Hüls (DE).

(D) Vehículo líquido acuoso

La composición limpiadora contiene un vehículo líquido acuoso, por lo general, en una cantidad del 18,89 a 98,89%/P, preferentemente del 50 al 97%/P, en especial del 70 al 95%/P, con especial preferencia del 80 al 90 %/P, muy preferentemente del 84 al 86%/P.

El vehículo líquido acuoso contiene agua en una cantidad, relacionada con la cantidad de vehículo líquido acuoso, de más del 50 al 100%/P, preferentemente del 80 al 100%/P, en especial del 90 al 100%/P, con especial preferencia del 95 al 100%/P, muy preferentemente del 100%/P.

Solventes orgánicos

En una forma especial de ejecución de la invención, el vehículo líquido acuoso contiene uno o varios solventes orgánicos en una cantidad, relacionada con la cantidad de vehículo líquido acuoso, inferior al 50 %/P, preferentemente 0,1 a 20 %/P, en especial 0,5 a 10 %/P, con especial preferencia 1 a 5 %/P.

Son solventes apropiados, p.ej., los hidrocarburos C_{1-20} saturados o insaturados, preferentemente saturados, ramificados o no ramificados, con preferencia hidrocarburos C_{2-15} , con uno o varios grupos hidroxilo, preferentemente con un grupo hidroxilo, y eventualmente una o varias funciones etéricas C-O-C, es decir, los átomos de oxígeno que interrumpen la cadena de átomos de carbono.

Son solventes preferidos los alcoholes- C_{1-6} , especialmente etanol, n-propanol o isopropanol, así como los alquilenglicoles- C_{2-6} y polialquilenglicoles- C_{2-3} eventualmente eterificados unilateralmente con un alcohol- C_{1-6} con 1 a 9 grupos alquilenglicol iguales o diferentes, preferentemente iguales por molécula, especialmente los poli-alquilenglicoléteres- C_{2-3} eterificados unilateralmente con un alcohol- C_{1-6} , con un promedio de 1 a 9, preferentemente 2 a 3 grupos etilen- o propilenglicol, p.ej., PPG-2 metiléter (dipropilenglicolmonometiléter).

Son ejemplos de solventes los siguientes compuestos denominados de acuerdo con la INCI: alcohol (etanol), butet-3, butoxidiglicol, butoxietanol, butoxiisopropanol, butoxi-propanol, n-butil alcohol, t-butil alcohol, butileno glicol,

butil octanol, dietilenglicol, dimetoxidiglicol, dimetiléter, dipropilenglicol, etoxidiglicol, etoxietanol, etilhexanediol, glicol, hexanediol, 1,2,6-hexanetriol, alcoholhexílico, hexilenglicol, isobutoxipropanol, isopentildioli, alcohol isopropílico (iso-propanol), 3-metoxibutanol, metoxidiglicol, metoxietanol, metoxiisopropanol, metoximetilbutanol, metoxi PEG-10, metilal, alcohol metílico, metil hexil éter, metil- propanediol, neopentil glicol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 metil éter, pentilenglicol, PPG-7, PPG-2-butet-3, PPG-2 butil éter, PPG-3 butil éter, PPG-2 metil éter, PPG-3 metil éter, PPG-2 propil éter, propanediol, alcohol propílico (n-propanol), propilenglicol, propilenglicol éter butílico, propilenglicol éter propílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, trimetilhexanol.

Con los alcoholes alifáticos o aromáticos, p.ej. metanol, etanol, n-propanol, n- butanol, tert-butanol o fenol, o ácidos carboxílicos (orgánicos), p.ej. ácido acético glacial o ácido carbónico, monómeros de éteres o ésteres u homo- o heteropolímeros, en especial monómeros así como homodí y trímeros, alquilenglicoles C₂-C₄ se distribuyen, p.ej., bajo el nombre comercial de Dowanol® de la firma Dow Chemical así como bajo los nombres comerciales de Arcosolv® y Arc nate® de la firma Arco Chemical, como los siguientes productos denominados con sus nombres de acuerdo con la INCI conforme al diccionario International Dictionary of Cosmetic Ingredients de The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), p.ej. butoxidiglicol (Dowanol® DB), metoxidiglicol (Dowanol® DM), PPG-2 metil éter (Dowanol® DPM), PPG-2 metil

éter acetato (Dowanol® DPMA), PPG-2 butil éter (Dowanol DPnB), PPG-2 propil éter (Dowanol® DPnp), butoxietanol (Dowanol® EB), fenoxietanol (Dowanol® EPh), metoxiisopropanol (Dowanol® PM), PPG-1 metil éter acetato (Dowanol® PMA), butoxiisopropanol (Dowanol® PnB), propilenglicol propil éter (Dowanol® Pnp), fenoxiisopropanol (Dowanol® PPh), PPG-3 metil éter (Dowanol® TPM) y PPG-3 butil éter (Dowanol® TPnB) así como etoxiisopropanol (Arcosolv® PE), tert-butoxiisopropanol (Arcosolv® PTB), PPG-2 tert-butil éter (Arcosolv® DPTB) y propilencarbonato (Arconate® PC), de las cuales se prefieren butoxiisopropanol (dipropilenglicol-n-butiléter, Dowanol® PnB) y en especial PPG-2 metil éter (dipropilenglicolmetiléter, Dowanol® DPM).

Valor del pH

La composición limpiadora conforme a la invención puede regularse tanto ácida como neutra o alcalina y presenta, en consecuencia, por lo general un valor del pH de 0 a 14, preferentemente 0,1 a 12, en especial 0,5 a 9, con especial preferencia 1 a menos de 7, muy preferentemente 2 a 5, p.ej. 3 a 4.

Para regular el valor del pH, la composición limpiadora puede contener uno o varios ácidos orgánicos o inorgánicos y/o una o varias bases. Al respecto, se debe considerar que la capacidad de disolución en cal de la composición limpiadora es tanto mejor cuanto menor es el valor del pH.

Son ácidos apropiados en especial el ácido fórmico, ácido acetil salicílico, ácido cítrico, ácido amidosulfónico así como los ácidos minerales ácido clorhídrico, ácido sul-

fúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Se prefieren especialmente los ácidos escogidos del grupo que comprende ácido amidosulfónico, ácido cítrico y ácido fórmico.

Las bases preferidas provienen del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, en especial del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos, de los cuales se prefiere especialmente el hidróxido de potasio y sobre todo el hidróxido de sodio.

Principios activos antimicrobianos

La desinfección y la higienización constituyen una forma especial de limpieza. En una forma especial de ejecución de la invención, la composición limpiadora contiene uno o varios principios activos antimicrobianos, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, preferentemente 0,02 a 0,8 %/P, en especial 0,05 a 0,5 %/P, con especial preferencia 0,1 a 0,3 %/P, muy preferentemente 0,2 %/P.

En el marco de la descripción de la solicitud conforme a la invención, los conceptos de desinfección, higienización, acción antimicrobiana y principio activo antimicrobiano tienen el significado técnico reproducido p.ej. por K.H.Wallhäuser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion-Konservierung: Keimidentifizierung-Betriebshygiene" (5ta edición -Stuttgart; New York: Thieme, 1995). En tanto el concepto de desinfección en el sentido estrecho de la práctica médica significa la eliminación de teóricamente todos los gérmenes infecciosos, se entiende por higienización la eliminación lo más amplia posible de todos los gérmenes saprofíticos, incluso de aquéllos que normalmente no son perjudicia-

les para el hombre. En este sentido, el alcance de la desinfección o higienización depende de la acción antimicrobiana del agente aplicado, el cual disminuye si se reduce el contenido de principio activo antimicrobiano o se aumenta la dilución del agente.

Son apropiados conforme a la invención, p.ej., los principios activos antimicrobianos de los grupos de alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, éster de ácido carboxílico(orgánico), ácido amida, fenoles, derivados de fenoles, difenilos, difenilalcanos, derivados de la urea, acetales así como formales de oxígeno, nitrógeno, benzamidina, isotiazoles y sus derivados como isotiazolina e isotiazolinona, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos de superficie antimicrobianos, guanidina, compuestos anfotéricos antimicrobianos, quinolina, 1,2-dibrom-2,4-dicianobutano, yodo-2-propinil-butil-carbamato, yodo, yodóforo y peróxido.

La composición limpiadora contiene preferentemente uno o varios principios activos antimicrobianos, escogidos de los siguientes: etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butan-diol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecileno, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-benzil-4-clorfenol, 2,2'-metilen-bis-(6-brom-4-clorfenol), 2,4,4'-triclor-2'-hidroxidifenil-éter, N-(4-clorfenil)-N-(3,4-diclorfenil)-urea, N,N'-(1, 10-decandiildi-1-piridinil-4-ilideno)-bis-(1-octanamina)-diclorhidrato, N,N'-Bis-(4-clorfenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamida, compuestos de superficie

cuaternarios antimicrobianos, guanidinas, anfóteros.

Un principio activo antimicrobiano de preferencia especial es el ácido salicílico.

Los compuestos cuaternarios de superficie antimicrobianos preferidos contienen un grupo de amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, tal como lo describe p.ej. K. H. Wallhäußer en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5ta edición -Stuttgart; New York: Thieme, 1995).

Son compuestos cuaternarios de superficie especialmente preferidos los compuestos cuaternarios de amonio (QAV) con acción antimicrobiana conforme a la fórmula general $(R')(R'')(R''')(R^{IV})N^+X^-$, en la cual R^I a R^{IV} representan residuos alquilo C_1 - C_{22} iguales o diferentes, residuos aralquilo C_7 - C_{28} o residuos heterocíclicos, donde dos o -en el caso de un compuesto aromático como en la piridina- incluso tres residuos forman junto con el átomo de nitrógeno el heterociclo, p.ej., un compuesto de piridinio o imidazolinio, y son X -halogenidionas, sulfationes, hidroxidionan o aniones similares. Para una acción antimicrobiana óptima, por lo menos uno de los residuos presenta preferentemente una longitud de la cadena de 8 a 18, en especial de 12 a 16 átomos de carbono.

QAV se pueden elaborar por movilización de aminas terciarias con agentes de alquilación, como p.ej. metilcloruro, bencilcloruro, dimetilsulfato, dodecildbromuro, pero también óxido de etileno. La alquilación de aminas terciarias con un residuo alquilo largo y dos grupos metilo resul-

ta especialmente fácil, incluso la cuaternación de aminas terciarias con dos residuos largos y un grupo metil, se puede realizar con la ayuda de metilcloruro en condiciones suaves. Las aminas, que disponen de tres residuos alquilo largos o residuos alquilo con el grupo hidroxilo sustituido, son poco reactivas y se cuaternizan preferentemente con dimetilsulfato.

Son QAV apropiados, p.ej., el cloruro de benzalconio (N-alquil-N,N-dimetil-bencil-cloruro de amonio, CAS N°8001-54-5), benzalconio B(m,p-diclorobencil-dimetil-C₁₂-alquil-cloruro de amonio, CAS N°58390-78-6), cloruro de benzoxonio (bencil-dodecil-bis-(2-hidroxietil)-cloruro de amonio), bromuro de cetrimonio (N-hexadecil-N,N-trimetil-bromuro de amonio, CAS N°57-09-0), cloruro de bencetonio (N,N-dimetil-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]etoxi]etil]-cloruro de bencilamonio, CAS N°121-54-0), dialquildimetil cloruros de amonio como di-n-decil-dimetil cloruro de amonio (CAS N°7173-51-5-5), didecildimetil bromuro de amonio (CAS N°2390-68-3), dioctil-dimetil-cloruro de amonio, 1-cetil cloruro de piridinio CAS N°123-03-5) y tía-yoduro de zolina (CAS N° 15764-48-1) así como sus mezclas. Son QAV preferidos especialmente los cloruros de benzalconio con residuos alquilo C₈-C₁₈, en especial C₁₂-C₁₄-alquil-bencil-dimetil cloruro de amonio.

(E) Otros componentes

Según la conformación de la composición limpiadora conforme a la invención, puede contener uno o varios componentes, en especial del grupo de los conservantes (sustancias conservantes denominadas "preservatives" de acuerdo con

la INCI), formadores de complejos y anticorrosivos así como colorantes y aromatizantes.

Colorantes y aromatizantes

La composición limpiadora puede contener uno o varios aromatizantes, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, en especial 0,02 a 0,8 %/P, con especial preferencia 0,05 a 0,5 %/P, muy preferentemente 0,1 a 0,3 %/P, p.ej. 0,2 %/P, y/o uno o varios colorantes (denominados "colorants" de acuerdo con la INCI), preferentemente en una cantidad de 0,0001 a 0,1 %/P, en especial 0,0005 a 0,05 %/P, con especial preferencia 0,001 a 0,01 %/P, muy preferentemente 0,005 %/P.

Anticorrosivos

Asimismo, la composición limpiadora puede contener uno o varios anticorrosivos, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 10 %/P, en especial 0,1 a 5 %/P, con especial preferencia 0,5 a 3 %/P, muy preferentemente 1 a 2 %/P.

Son anticorrosivos apropiados (denominados "corrosion inhibitors" de acuerdo con la INCI), p.ej., las siguientes sustancias denominadas conforme a la INCI: cicl he-xilamina, diamonio fosfato, dilitio oxalato, dimetilamino metilpropanol, oxalato dipotásico, fosfato dipotásico, fosfato disódico, pirofosfato disódico, tetrapropenil succinato disódico, hexoxyetil dietilamonio, fosfato, nitrometano, silicatos de potasio, aluminatos de sodio, hexametafosfato de sodio, metasilicatos de sodio, molibdato de sodio, nitrito de sodio, oxalatos de sodio, silicatos de sodio, estearamidopropil dimeticona, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato

tetrasódico, triisopropanolamina.

Formadores de complejos

La composición limpiadora también puede contener uno o varios formadores de complejos, preferentemente en una cantidad de 0, 1 a 20 %/P, en especial 0,5 a 10 %/P, con especial preferencia 1 a 5 %/P.

Los formadores de complejos (denominados "Chelating Agents" de acuerdo con la INCI), también llamados secuestradores, son componentes que pueden formar complejos e inactivar los metaliones, con el fin de evitar sus efectos desventajosos sobre la estabilidad o el aspecto de la composición limpiadora, p.ej. turbiedad. Por un lado, es importante acomplejar los iones de calcio y magnesio de la dureza del agua incompatibles con numerosos componentes. La complejización de los iones de metales pesados como hierro o cobre demora, por otro lado, la desintegración oxidante de la composición limpiadora terminada. Además, los formadores de complejos potencian la acción limpiadora.

Resultan apropiados, p.ej., los siguientes formadores de complejos denominados de acuerdo con la INCI: amina trimetilene, ácido fosfónico, beta-alanina ácido diacético, calcio disódico EDTA, ácido cítrico, ciclodextrina, ciclohexanediamina ácido tetraacético, diamonio citrato, diamoni EDTA, dietilentriamina pentametileno ácido fosfónico, EDTA dipotásico, azacicloheptano difosfonato disódico, EDTA disódico, pirofosfato disódico, EDTA, ácido etidrónico, ácido galactárico, ácido glucónico, ácido glucurónico, HEDTA, hidroxipropil ciclodextrina, metil ciclodextrina, trifosfato

pentapotásico, aminotrimetileno fosfonato pentasódico, etilendiamina tetrametileno fosfonato pentasódico, Pentetato pentasódico, trifosfato pentasódico, ácido pentético, ácido fítico, citrato de potasio, EDTMP de potasio, gluconato de potasio, polifosfato de potasio, trisfosfonometilaminóxidos de potasio, ácido ribónico, quitosan metileno fosfonat de sodio, citrato de sodio, dietilentriamina pentametileno fosfonato de sodio, dihidroxietilglicinato de sodio, EDTMP de sodio, gluceptato sodio, gluconato de sodio, glicereto de 1-polifosfato de sodio, hexametafosfato de sodio, metafosfato de sodio, metasilicato de sodio, fitato de sodio, polidimetilglicinofenolsulfonato de sodio, trimetafosfato de sodio, TEA-EDTA, TEA-polifosfato, tetrahidroxietil etilendiamina, tetrahidroxipropil etilendiamina, etidronato tetrapotásico, pirofosfato tetrapotásico, EDTA tetrasódico, etidronato tetrasódico, pirofosfato tetrasódico, EDTA tripotásico, dicarboximetil alaninato trisódico, EDTA trisódico, HEDTA trisódico, NTA trisódico y fosfato trisódico.

Blanqueadores

Conforme a la invención, se pueden agregar blanqueadores a la composición limpiadora. Se encuentran entre los blanqueadores apropiados peróxidos, perácidos y/o perboratos, con especial preferencia H_2O_2 .

Enzimas

La composición limpiadora también puede contener enzimas, preferentemente proteasas, lipasas, amilasas, hidrolasas y/o celulasas.

Producto

Un segundo objeto de la invención es un producto que contiene un envase lleno con una composición limpiadora conforme a la invención, con un dispositivo pulverizador que presenta por lo menos una abertura de salida para pulverizar la composición limpiadora.

Estos productos se denominan, por lo general, sprays, aerosoles, envase aerosol o envase a presión, o bien recipiente en aerosol.

En una forma preferida de ejecución del product conforme a la invención, la abertura de salida del dispositivo pulverizador del envase de la composición limpiadora se halla en el extremo de un tubo cilíndrico hueco, recto o curvo. Por lo general, la abertura de salida está conformada como tobera.

El dispositivo pulverizador, junto con la válvula y la abertura de salida, está colocado, por lo general, en la parte superior del envase. Si el producto se debe c locar durante la pulverización de la composición limpiadora de tal manera que el dispositivo pulverizador quede hacia arriba, el producto contiene preferentemente un tubo elevador desde la válvula hasta la base del envase.

En otra forma preferida de ejecución del product conforme a la invención - en ciertos usos, en especial en la limpieza de toilettes y mingitorios-, la composición limpia-dora se puede pulverizar en forma contraria, si el producto se sostiene de manera que el dispositivo pulverizador queda hacia abajo. En ese caso, el producto no presenta preferen-temente ningún tubo elevador.

Envases

Se prefieren como envases (envases de gas comprimidos) los recipientes cilíndricos de metal (aluminio, hojalata, con un volumen de hasta aproximadamente 1000 ml), de vidrio protegido y/o que no se astilla o de plástico (de hasta aprox. 220 ml) o de vidrio que se astilla o de plástico (de hasta aprox. 150 ml), en cuya elección el técnico considera de rutina, según la finalidad de uso del producto y la constitución física del contenido, la resistencia a la compresión, la resistencia a la rotura, la resistencia a la corrosión, la fácil capacidad de llenado, eventualmente capacidad de esterilización, etc., pero también puntos de vista estéticos, capacidad de manejo, imprimabilidad, etc.

La presión de servicio (la presión que reina en el interior del envase cerrado, llenado con la composición limpiadora conforme a la invención - también denominada presión de uso o presión de trabajo) de los recipientes en aerosol de metal preferentemente no es superior a 12 bar a 50°C, y el volumen de llenado máximo a esta temperatura asciende a aproximadamente el 90% del volumen total. En los casos de los envases de vidrio y plástico se prefieren valores menores, en función del tamaño del envase y del agente propulsor (según si el gas es licuado, comprimido o disuelto), para la presión de trabajo.

Son envases preferidos especialmente los recipientes cilíndricos de hojalata y aluminio, en especial los de hojalata más económica.

Los recipientes de metal con frecuencia laqueados

interiormente por razones de protección anticorrosiva presentan una forma cilíndrica, cónica u otra de una, dos o la mayoría de las veces tres partes. Los envases de vidrio se pueden fabricar en una gran variedad de tipos; por razones de seguridad a menudo se recubren de un plástico transparente. Los plásticos para envases en aerosol son preferentemente resistentes a químicos y a temperaturas de esterilización, impermeables a los gases, resistentes a los golpes y estables a presiones internas superiores a los 12 bar; son apropiados para aerosoles principalmente el poliacetato y la poliamida.

El especialista escoge de rutina la estructura interna de los recipientes en aerosol y la construcción de la válvula según la finalidad de uso y la constitución física del contenido, p.ej., según se trate de un sistema de d s tres fases.

Espuma de limpieza

Un tercer objeto de la invención es una espuma de limpieza, obtenida por pulverización de una composición limpiadora conforme a la invención, en especial, con el uso de un producto conforme a la invención.

La demora sustancial de la presente invención en obtener el volumen de la espuma producida por pulverización de la composición limpiadora conforme a la invención se puede regular con el contenido de agente espesante. A medida que aumenta el contenido de agente espesante, también crece la demora en obtener el volumen de espuma. Un aumento del contenido de agente propulsor así como la elección de un agente

propulsor más volátil reducen, por el contrario, las demoras.

La espuma conforme a la invención se caracteriza por presentar especialmente burbujas, ser estable en su forma durante un período prolongado, adherirse bien a las superficies duras, eliminarse fácilmente y sin dejar residuos, ser especialmente enjuagable, y dejar una superficie brillante. La espuma conforme a la invención presenta preferentemente un tamaño medio de burbuja de $40 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$.

Por lo general, por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 60%, más preferentemente por lo menos el 75% y con la máxima preferencia por lo menos el 90% de las burbujas de la espuma un tamaño de la burbuja de entre $1 \mu\text{m}$ y $300 \mu\text{m}$, preferentemente de entre 4 y $164 \mu\text{m}$.

El tamaño de los poros de la espuma se determinó in situ, caracterizando la espuma en el momento de la formación por pulverización del envase en aerosol a una cubeta con la ayuda de un videomicroscopio de 100 aumentos. Se estableció una escala de las primeras burbujas estables de la espuma y se evaluaron estadísticamente por lo menos 500 burbujas.

Limpieza

Un cuarto objeto de la invención es el uso de la composición limpiadora conforme a la invención o del producto conforme a la invención para limpiar superficies duras, en especial superficies duras que conforman cavidades, preferentemente en cocinas, baños y toilettes, con especial preferencia superficies duras de piletas de lavar, lavabos o lavatorios y bañeras, en especial las de sus cavidades en for-

ma de desagües y derrames, así como inodoros y mingitorios, en especial las superficies duras situadas debajo de los bordes de las cavidades.

Un quinto objeto de la invención es un método para limpiar superficies duras, en especial las superficies duras que conforman cavidades, caracterizado porque (1) la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o la cavidad formada por ésta/éstas se cubre(n) y/o se llena(n) total o parcialmente por pulverización, con una espuma limpiadora de una composición limpiadora, usando especialmente un producto conforme a la invención, sobre la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o en la cavidad formada por ésta/éstas, y (2) se elimina la espuma y/o la composición limpiadora depositada, en especial enjuagando con agua y/o repasando con un objeto absorbente.

El producto conforme a la invención a utilizar para tal efecto se agita preferentemente antes de usar.

Ejemplos

Se elaboraron la composición limpiadora conforme a la invención E1 a E5 y la composición limpiadora de referencia V1 y se llenaron recipientes en aerosol cilíndricos de 500 ml, fabricados de aluminio laqueado interiormente sin tubo elevador. La tobera se encontraba en el extremo de un tubo de aproximadamente 2 cm de largo colocado en el pulsador de la válvula. En la Tabla 1 se presentan sus composiciones en %/P de sustancia activa y su valor del pH inmediatamente después de la elaboración.

Tabla 1

Composición	E1	E2	E3	E4	E5	V1
Keltrol® T[a]	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	-
Texapon® LS35 [b]	1	1	1	1	-	1
Texapon® NSO[c]	-	-	-	-	2	-
APG® 220 UP[d]	1,2	1,2	1,2	1,2	-	1,2
Drivosol® 35 A[e]	6	6	6	6	6	6
Ácido amidosulfónico	5,5	-	-	-	3	5,5
Ácido cítrico	-	4,7	3,8	4,7	-	-
Ácido fosfónico	-	-	-	-	0,6	-
Ácido fórmico	-	-	1,6	-	-	-
Hidróxido de sodio	-	0,85	1,35	0,85	-	-
Ácido salicílico	-	-	-	0,19	-	-
H2O2	-	-	-	-	3	-
Colorante	0,005	-	-	-	-	-
Perfume	0,4	0,4	0,4	0,4	-	0,4
BHT[f]	-	-	-	-	0,1	-
Agua, completamente desalinizada	85,655	85,61	84,41	85,42	85,06	85,9
Valor del pH	0,8	3,5	3,5	3,5	3,5	0,8

[a] Goma xantán (Kelco, EE.UU.)

[b] $\text{C}_8\text{-}_{10}$ -alquil-1,5-glucósido, 63 %/P, acuoso (Cognis, Alemania)

[c] $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ étersulfato de alcoholes grasos-sal de sodi + 2UO

[d] $\text{C}_{12}\text{-}_{14}$ -étersulfato de alcoholes grasos-sal de sodio, 35%/P, acuoso (Cognis, Alemania)

[e] Mezcla de gas propulsor de como mínimo, según la mezcla, 23 %/P de propano, como máximo 5 %/P de butano y como mínimo 71,5 %/P de isobutano (Oxeno, Alemania)

[f] BHT = Butilhidroxitoluol

Las composiciones limpiadoras y/o los productos se utilizaron para limpiar inodoros en las áreas de las cavidades

de difícil acceso debajo del borde interior en forma de U más aún en forma de N de las tazas de los inodoros. Antes de generar la espuma se agitaron los recipientes en aerosol. Durante la pulverización de la espuma, los productos se sostuvieron con el pulsador de la válvula hacia abajo.

Las composiciones limpiadoras y los productos conformes a la invención suministraron una espuma con burbujas especialmente finas, cuyo volumen aumentó claramente después de la pulverización, cubriendo de esta manera toda el área de la cavidad. La espuma fue estable en su forma durante mucho tiempo y se adhirió bien a la superficie, posibilitando períodos de contacto más prolongados. Finalmente, la espuma se pudo enjuagar sin problema, dejando la superficie brillante.

A diferencia de esto, en la espuma de la composición limpiadora de referencia V1 no se observó ninguna demora en obtener volumen después de la pulverización. En forma correspondiente, la espuma irrigó al pulverizar el área de la cavidad en forma de U, llenando sólo parcialmente con espuma el área de la cavidad. La espuma fue estable en su forma por menos tiempo y se adhirió peor a la superficie. Una vez enjuagada, el área de la cavidad solamente se había limpiado parcialmente.

Siguen las reivindicaciones en la hoja número cuarenta y ocho.

REIVINDICACIONES

1. Composición limpiadora, **caracterizada porque contiene**

- (A) uno o varios agentes espesantes,
- (B) uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma,
- (C) uno o varios propulsores,
- (D) un vehículo líquido acuoso, y
- (E) eventualmente otros componentes.

2. Composición limpiadora conforme a la reivindicación 1, **caracterizada porque** contiene uno o varios agentes espesantes (A) en una cantidad de 0,01 a 1 %/P, preferentemente de 0,05 a 0,5 %/P, en especial de 0,1 a 0,4 %/P, con especial preferencia de 0,2 a 0,3 %/P.

3. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada porque** contiene, en carácter de agente o agentes espesantes (A) uno o varios polímeros y/o compuestos inorgánicos con nanopartículas, preferentemente polisacáridos, en especial polisacáridos aniónicos, con especial preferencia heteropolisacáridos aniónicos, muy preferentemente goma xantán.

4. Composición limpiadora conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** contiene el o los agentes tensioactivos formadores de espuma (B) en una cantidad de 0,1 a 10 %/P, preferentemente de 0,5 a 5 %/P, en especial de 1 a 4 %/P, con especial preferencia de 2 a 3 %/P.

5. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** contiene en carácter de agente o agentes tensioactivos formadores de es-

puma(B) uno o varios tensioactivos del grupo de los tensioactivos aniónicos, noiónicos, anfotéricos y catiónicos, preferentemente uno o varios tensioactivos aniónicos y/o noiónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y/o alquilpoliglucósidos.

6. Composición limpiadora conforme a la reivindicación precedente, caracterizada porque contiene en carácter de agente o agentes tensioactivos formadores de espuma (B) uno o varios tensioactivos aniónicos y noiónicos, en especial uno o varios alquilsulfatos y alquilpoliglucósidos, preferentemente en una relación de peso de uno o varios tensioactivos aniónicos con uno o varios tensioactivos noiónicos de 5 a 1 hasta 1 a 5, en especial de 2 a 1 hasta de 1 a 3, con especial preferencia de 1,5 a 1 hasta de 1 a 2, muy preferentemente de 1 a 1 hasta de 1 a 1,5, a modo de ejemplo de 1 a 1,2.

7. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque contiene el o los propulsores (C) en una cantidad de 1 a 80%/P, preferentemente de 1,5 a 30%/P, en especial de 2 a 10%/P, con especial preferencia de 2,5 a 8%/P, muy preferentemente de 3 a 6%/P.

8. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque presenta, en carácter de propulsor (C), propano, butano, isobutano y/o gas inerte como nitrógeno, aire comprimido y/o N_2O , donde se prefieren especialmente propano, butano y/o isobutano.

9. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene un vehículo líquido acuoso (D) en una cantidad del 20 al

98,89%/P, preferentemente del 70 al 97%/P, en especial del 80 al 95%/P, con especial preferencia del 85 al 93 %/P, muy preferentemente del 89 al 92%/P.

10. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el vehículo líquido acuoso contiene agua en una cantidad, relacionada con la cantidad de vehículo líquido acuoso, de más del 50 al 100%/P, preferentemente del 80 al 100%/P, en especial del 90 al 100%/P, con especial preferencia del 95 al 100%/P, muy preferentemente del 100%/P.

11. Composición limpiadora conforme a la reivindicación precedente, caracterizada porque el vehículo líquido acuoso (D) contiene uno o varios solventes orgánicos.

12. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque presenta un valor de pH de 0 a 14, preferentemente de 0,1 a 12, en especial de 0,5 a 9, con especial preferencia de 1 a menos de 7, muy preferentemente de 2 a 5, por ejemplo de 3 a 4.

13. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene uno o varios ácidos inorgánicos u orgánicos, seleccionados preferentemente del grupo que comprende ácido amidosulfónico, ácido cítrico y ácido fórmico.

14. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene una o varias bases, preferentemente del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y de metal alcalinotérrico, en especial de los hidróxidos de metal alcalino, c n

especial preferencia hidróxido de sodio.

15. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene uno o varios principios activos antimicrobianos, en especial ácido salicílico, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1%/P, preferentemente de 0,02 a 0,8%/P, en especial de 0,05 a 0,5%/P, con especial preferencia de 0,1 a 0,3%/P, muy preferentemente de 0,2%/P.

16. Composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque contiene uno o varios componentes, en especial del grupo de los conservantes, anticorrosivos, colorantes, enzimas, blanqueadores y/o aromatizantes.

17. Producto que contiene un envase lleno con una composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tiene un dispositivo pulverizador que presenta por lo menos una abertura de salida para pulverizar la composición limpiadora, donde la abertura de salida es preferentemente una tobera terminal, la cual es apropiada para generar espuma del producto.

18. Producto conforme a la reivindicación precedente, caracterizada porque el dispositivo pulverizador tiene por lo menos una abertura de salida que se halla en el extremo de un tubo cilíndrico hueco, recto o curvo.

19. Producto conforme a una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición limpiadora puede pulverizarse sosteniendo el producto de tal manera que el dispositivo pulverizador quede hacia abajo.

20. Espuma de limpieza, obtenida por pulverización de una composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque se usa, en especial, un producto conforme a una de las Reivindicaciones 17 a 19.

21. Uso de la composición limpiadora conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6 o de un producto conforme a una de las reivindicaciones 17 a 19 caracterizado porque es para limpiar superficies duras, en especial superficies duras que forman cavidades, preferentemente en cocinas, baños y toilettes, con especial preferencia superficies duras de piletas de lavar, lavabos o lavatorios y bañeras, en especial las de sus cavidades en forma de desagües y derrames, así como inodoros y mingitorios, en especial las superficies duras situadas debajo de los bordes de las cavidades.

22. Método para limpiar superficies duras, en especial las superficies duras que conforman cavidades, caracterizado porque (1) la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o la cavidad formada por ésta/éstas se cubre(n) y/o se llena(n) total o parcialmente por pulverización, con una espuma limpiadora de una composición limpiadora conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 16, usando especialmente un producto conforme a una de las reivindicaciones 17 a 19, sobre la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o en la cavidad formada por ésta/éstas, y (2) se elimina la espuma y/o la composición limpiadora depositada, en especial enjuagando con agua y/o repasando con un objeto absorbente.

RESUMEN**"Composición limpiadora"**

Composición limpiadora que comprende (A) uno o varios agentes espesantes, (B) uno o varios agentes tensioactivos formadores de espuma, (C) uno o varios propulsores y (D) un vehículo líquido acuoso. Es parte del producto un envase lleno con la composición limpiadora, el cual tiene un dispositivo pulverizador que presenta como mínimo una abertura de salida para pulverizar la composición limpiadora. Por medio de la pulverización de la composición limpiadora, en especial con el uso del producto, se obtiene una espuma limpiadora. La composición limpiadora o el producto están destinados a limpiar superficies duras, en especial las superficies duras que conforman cavidades, preferentemente en cocinas, baños y toilettes. En un método para limpiar superficies duras se cubre(n) y/o llena(n) total o parcialmente la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o la cavidad formada por ésta/éstas con una espuma limpiadora pulverizando la composición limpiadora sobre la(s) superficie(s) dura(s) a limpiar y/o en la(s) cavidad(es) formada(s) por ésta/éstas, y (2) eliminando la espuma y/o la composición limpiadora depositada, en especial enjuagando con agua y/o repasando con un objeto absorbente.



* Redicaciones : 0125175 0306000
 Fecha (CUB): 2001-03-13 15:19:04
 Trámite : 112 AUTANTES D : 1 REGISTRAR/ 111 PRESENTE
 Dependencia: 2100 DIVISION DE NUEVOS COMERCANTES

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 01 - 16,559
FECHA : MARZO 12 DE 2001

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-4	4028610	12/03/2001	905.760.00

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD :	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	93,360.00
		TOTAL :	\$ 93,360.00
			6.642

SOM: NOVENTA Y TRES MIL TRESCIENTOS SESENTA PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

**e-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia**

4 1084



153

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 61720110 00000000 Folios: 152
Fecha (ACTO): 2001-03-13 15:15:44
Trámite : 602 PATENTES E 1 REGISTRO/ 411 PRESENTA
Dependencia: 822 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 01 - 16,840
FECHA : MARZO 13 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
SUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4028133	13/03/2001	197,800.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 30005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	6,640.00
	TOTAL :	\$ 6,640.00

SON: SEIS MIL SEISCIENTOS CUARENTA PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
e-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



154

Industria y Comercio **SUPERINTENDENCIA**

REQUISITOS MINIMOS PARA

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 21023196 00000000

Folios: 152

Fecha (AM): 2001-10-13 16:19:44

Trámite : 002 PATENTES 2 1 REGISTRO/ 411 PRESENTA

Dependencia: 2327 DIVISION DE NUEVAS CREATIVIDADES

PATENTE DE INVENCION [4]

MODELO DE UTILIDAD []

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [4]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [4]
- Descripción de la invención [4]
- Dibujos de ser estos pertinentes []
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas [4]

COMPLETA [4]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado []
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- Representación gráfica del esquema de trazado []
- Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-08 Pisos 5 y 10
Commutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@dic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

Retirados folios 155-157 → extracto para publicación.
2002-08-21 202043



155
178

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 01-20198.

Fecha: 25 de abril del 2001.

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 _____.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: Info@sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



156

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá, D.C.

Doctor
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	01-20198
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	1341
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 28-k, Dec 486/2000).

- El interesado debe informar la dirección del solicitante, debido a que en el petitorio no aparece la misma. (Art. 27-b, D 486/00).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No. 210 del 15 de enero del 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 03 MAYO 2001.

202027/202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: Info@sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia