



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 064 349 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
14.05.2003 Patentblatt 2003/20

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 3/06,
C11D 1/83

(21) Anmeldenummer: **99911758.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/01507

(22) Anmeldetag: **09.03.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/047635 (23.09.1999 Gazette 1999/38)

(54) **WÄSSRIGES MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL**

AQUEOUS MULTIPHASE DETERGENTS

DETERGENT LIQUIDE POLYPHASE

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

(30) Priorität: **16.03.1998 DE 19811386**
23.12.1998 DE 19859774

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.01.2001 Patentblatt 2001/01

(60) Teilanmeldung:
01103811.4 / 1 126 019

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

(72) Erfinder:
• **JESCHKE, Rainer**
D-40595 Düsseldorf (DE)

- **KATOWICZ, Ryszard**
D-40589 Düsseldorf (DE)
- **MEINE, Georg**
D-40822 Mettmann (DE)
- **DITZE, Alexander**
D-40599 Düsseldorf (DE)
- **BENOIT, Marc**
F-78000 Versailles (FR)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 116 422 EP-A- 0 175 485
DE-A- 1 816 927 US-A- 4 107 067

- **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 107, no. 4, 27. Juli 1987 (1987-07-27) Columbus, Ohio, US; abstract no. 25178e, LION CORP: "Double-layer liquid detergent compositions" Seite 106; XP002123618 & JP 61 296099 A (LION CORP) 26. Dezember 1986 (1986-12-26)

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

EP 1 064 349 B1

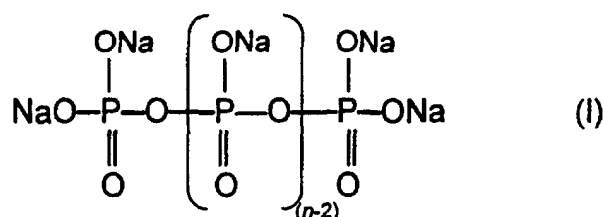
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wäßrige mehrphasige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen und zur Reinigung harter Oberflächen einsetzbar sind sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Universell verwendbare Reinigungsmittel für alle harten, naß oder feucht abwischbaren Oberflächen im Haushalt und Gewerbe sind als sogenannte Allzweckreiniger bekannt und stellen überwiegend neutral bis schwach alkalische wäßrige Flüssigprodukte dar, die 1 bis 30 Gew.-% Tenside, 0 bis 5 Gew.-% Builder (z.B. Citrate, Gluconate, Soda, Polycarboxylate) 0 bis 10 Gew.-% Hydrotrope (z.B. Alkohole, Harnstoff), 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Lösungsmittel (z.B. Alkohole, Glykolether) sowie wahlweise u.a. Hautschutzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten. Die Verwendung erfolgt meist als ca. 1 %ige Lösung in Wasser, zur lokalen Fleckentfernung auch unverdünnt. Daneben sind gebrauchsfertige Allzweckreiniger als sogenannte Sprühereiniger im Handel.

[0003] Derartige wäßrige Flüssigreiniger liegen üblicherweise als homogene stabile Lösungen oder Dispersionen vor. Der Einsatz bestimmter, insbesondere hydrophober, Komponenten in solchen Reinigungsmitteln kann jedoch dazu führen, daß diese Homogenität verloren geht und inhomogene Mittel erhalten werden, deren Akzeptanz beim Verbraucher als gering einzuschätzen ist. In solchen Fällen bedarf es der alternativen Formulierung von Mitteln, die trotz ihrer Inhomogenität eine definierte und für den Verbraucher akzeptable äußere Erscheinungs- und Anwendungsform aufweisen.

[0004] Die europäische Patentanmeldung EP-A-116 422 beschreibt ein flüssiges Haaroder Körpershampoo mit zwei wäßrigen Phasen, die durch Schütteln temporär ineinander dispergierbar sind und wobei beide Phasen mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Die obere Phase enthält hierbei 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, von mindestens einem Tensid und die untere Phase mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an gelöstem Natriumhexametaphosphat der Formel I,



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

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, leistungsstarke und lagerstabile Mittel zur Reinigung harter Oberflächen in definierter inhomogener, leicht handhabbarer und für den Verbraucher akzeptabler Form bereitzustellen.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel eine oder mehrere Hydrophobkomponenten, ausgewählt aus der Gruppe der Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C_4 - bis C_{14} -Alkylresten, der Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, der etherischen Öle, und deren Mischungen, und 0 bis 5 Gew.-% Natriumhexametaphosphat enthält.

[0007] Unter *Natriumhexametaphosphat* ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Mischung kondensierter Orthophosphate der Formel I zu verstehen, wobei n für einen Mittelwert von etwa 12 steht.

[0008] Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer unteren kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer oberen kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die untere kontinuierliche Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der oberen kontinuierlichen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

[0009] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter *temporär* zu verstehen, daß 90 % der Entmischung der durch Schütteln gebildeten Emulsion in die getrennten Phasen bei Temperaturen von 20 °C bis ca. 40 °C innerhalb von 2 Minuten bis 10 Stunden erfolgt und die letzten 2 % der Entmischung in den Phasenzustand vor dem Schütteln innerhalb

von weiteren 15 Minuten bis 50 Stunden erfolgen.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist in einer zweiten Ausführungsform die Verwendung eines wäßrigen flüssigen mehrphasigen tensidhaltigen Reinigungsmittels mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, zur Reinigung harter Oberflächen. Insofern sich die folgenden Ausführungen auf die erfindungsgemäßen Mittel beziehen, gelten sie gleichermaßen für die Mittel der erfindungsgemäßen Verwendung.

[0011] Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine ungewöhnlich gute Reinigungsleistung an hartnäckigem Fettschmutz bei unverdünnter Anwendung aus. Darüber hinaus zeigen die Mittel ein günstiges Rückstandsverhalten. Die einzelnen Phasen im Mittel sind über lange Zeit stabil, ohne daß sich z.B. Ablagerungen bildeten, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln reversibel. Zudem kann die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen die chemische Stabilität des Mittels fördern.

[0012] Auch Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

[0014] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispersens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

[0015] In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

[0016] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65.

[0017] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten eine oder mehrere hydrophobe Komponenten. Geeignete Hydrophobkomponenten sind Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere Dioctylether; Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200 °C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernwurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten. Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylether und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen. Die Mittel enthalten Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 14 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,8 bis 7 Gew.-%.

[0018] Die erfindungsgemäßen Mittel können Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen. Die genannten Salze unterstützen als starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzeffekt. Auch Buildersalze bewirken als Elektrolyte diesen Effekt und eignen sich dementsprechend ebenfalls als Phasentrennhilfsmittel. Die Mittel enthalten Phasentrennhilfsmittel in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%.

[0019] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente anionische, nichtionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%.

[0020] Geeignete Niotenside sind beispielsweise C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

[0021] C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel II, R¹O-(CH₂CH(CH₃)O)_p(CH₂CH₂O)_e-H, beschrieben werden, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 oder

Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether der Formel II kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykoether der Formel II, in der R¹ für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte

Vertreter sind beispielsweise C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+6EO-ether (p = 1, e = 6) und C₁₂-C₁₈-Fettalkohol+7EO-ether (p = 0, e = 7) sowie deren Mischungen. Es können auch endgruppenverschlossene C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel II verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyloder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel II, in der R¹ für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise C_{12/14}-Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

[0022] Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel III, R²O[G]_x, in der R² für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel III gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R² (Formel III) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R² aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoyleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

[0023] Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside enthalten sein, z.B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxyierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

[0024] Geeignete Aniontenside sind die bevorzugten C₈-C₁₈-Alkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkylethersulfate, d.h. die Sulfatierungsprodukte der Alkoholether der Formel II, und/oder C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, aber auch C₈-C₁₈-Alkansulfonate, C₈-C₁₈-α-Olefin sulfonate, sulfonierte C₈-C₁₈-Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C₈-C₂₂-Carbonsäureamidethersulfate, Sulfonbernsteinsäuremono- und -di-C₁-C₁₂-Alkylester, C₈-C₁₈-Alkylpolyglykoethercarboxylate, C₈-C₁₈-N-Acyltauride, C₈-C₁₈-N-Sarkosinate und C₈-C₁₈-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen. Sie werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierende Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Die Mittel enthalten anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%.

[0025] Wegen ihrer schaumdämpfenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C₆-C₂₂-Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

[0026] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (R³)(R⁴)(R⁵)N⁺CH₂COO⁻, in der R³ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R⁴ sowie R⁵ gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0027] Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel (R⁶) (R⁷) (R⁸) (R⁹) N⁺

X⁻, in der R⁶ bis R⁹ für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkylbenzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anionische und nichtionische Tenside nebeneinander, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfate und/ oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern.

[0029] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel Builder enthalten. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallgluconate, -citrate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumgluconat, -citrat und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Phosphonate und Phosphate. Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 12 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, wobei jedoch die Menge an Natriumhexametaphosphat - ausgenommen die verwendungsgemäßen Mittel - auf 0 bis 5 Gew.-% beschränkt ist. Als Elektrolyte sind die Buildersalze zugleich Phasentrennhilfsmittel.

[0030] Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether), Lösungsvermittler, Hydrotrope (z.B. Cumoisulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Viskositätsregler (z.B. synthetische Polymere wie Polysaccharide, Polyacrylate, in der Natur vorkommenden Polymere und deren Derivate wie Xanthangum, weitere Polysaccharide und/ oder Gelatine), pH-Regulatoren (z.B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel, Bleichsysteme, Enzyme, Parfüm, Farb- und Duftstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in **EP-A-522 556** beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

[0031] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, insbesondere 5 bis 10,5. Unter dem *pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel* ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der pH-Wert des Mittels in Form der temporären Emulsion zu verstehen.

[0032] Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt werden.

Beispiele

[0033] Die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E7** wurden wie zuvor beschrieben hergestellt. Ihre Zusammensetzungen in Gew.-% und ihr pH-Wert sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Mittel zeigen zwei kontinuierliche Phasen, wobei die obere leicht milchig trüb ist und bilden beim Schütteln temporär eine cremig aussehende Emulsion. Als Komponenten wurden eingesetzt

- a) Dodecylbenzolsulfonsäure,
- b) C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+1EO-ether,
- c) C₁₂-C₁₈-Fettalkohol+7EO-ether,
- d) Monoethanolamin,
- e) Natriumhydroxid,
- f) Natriumchlorid,
- g) Natriumgluconat,
- h) aliphatischer Kohlenwasserstoff (Siedebereich: 145 bis 200 °C),
- i) Isoparaffine (Siedebereich: 200 bis 260 °C),
- j) Dioctylether,
- k) Parfüm und
- l) Wasser.

Zudem enthielten die Mittel **E1** bis **E7** geringe Mengen Farbstoff.

Tabelle 1

[Gew.-%]	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
a)	4	4	4	5	4	4	4
b)	-	1	-	2	1	-	-
c)	2	2	2	-	2	2	2
d)	1	0,75	1	1	1	1	-
e)	-	-	-	-	-	-	0,5
f)	9	6,5	10	9	8	10	10
g)	-	-	-	-	2	-	-
h)	-	5	-	-	-	1	-
i)	-	-	5	-	-	-	-
j)	5	-	-	5	5	4	5
k)	1	1	1	1	1	1	1
1)	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert	9,3	8,6	9,3	9,3	9,5	9,3	9,5

Prüfung der Reinigungsleistung

[0034] Zur Prüfung des Reinigungsvermögens der erfindungsgemäß formulierten Reinigerzusammensetzungen diene die unten nach *SeifenÖle-Fette-Wachse* **1986**, 112, S. 371, beschriebene Testmethode, die sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Danach wurde das zu prüfende Reinigungsmittel auf eine künstlich angeschmutzte weiße Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstliche Anschmutzung für die verdünnte Anwendung des Reinigungsmittels wurde ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl, Triglycerid aus gesättigten Fettsäuren und niedersiedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet. Die Testfläche von 26 x 28 cm wurde mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.

[0035] Ein Kunststoffschwamm wurde jeweils mit 10 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und mechanisch auf der ebenfalls mit 10 ml der zu prüfenden Reinigungsmittel beschichteten Testfläche bewegt. Nach 10 Wischbewegungen wurde die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d.h. der Weißgrad der sogenannten Kunststoffoberfläche wurde mit einem Farbdifferenz-Meßgerät "Microcolor" (Dr. Lange) gemessen. Als Weiß-Standard diente die saubere unbehandelte weiße Kunststoffoberfläche.

[0036] Der Test wurde mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel **E1** in verdünnter Anwendung mit einer Konzentration von 6 ml·l⁻¹ und in unverdünnter Anwendung durchgeführt. Zum Vergleich wurde der Test mit einem im deutschen Markt führenden Allzweckreiniger mit mehr als 10 Gew.-% Tensiden (**V1**) in verdünnter Anwendung von ebenfalls 6 ml·l⁻¹ sowie in unverdünnter Anwendung durchgeführt.

[0037] Das erfindungsgemäße Mittel **E1** übertrifft in seiner Reinigungsleistung hierbei den deutlich tensidreicheren Reiniger **V1** sowohl in der verdünnten Anwendung wie auch in der unverdünnten Anwendung.

Prüfung des Rückstandsverhaltens

[0038] Das Rückstandsverhalten wurde auf schwarzen Kacheln geprüft. Die Rückstandsnote der erfindungsgemäßen Mittel liegt hierbei auf dem Niveau der handelsüblichen Allzweckreiniger in Deutschland. Das ist auch dann noch der Fall, wenn die Mittel Hydrophobkomponenten enthalten.

Zusammensetzung der Phasen I und II

[0039] Die Zusammensetzung der Phasen I und II des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels **E1** ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

E1	Phase I [Gew.-%]	Phase II [Gew.-%]
a)	0	6,2

Tabelle 2 (fortgesetzt)

E1	Phase I [Gew.-%]	Phase II [Gew.-%]
c)	< 0,05	3,3
d)	1,06	1,0
f)	11,5	8,9
j)	< 0,05	7,9
k)	< 0,05	1,6
l)	85,0	70,7

[0040] Die obere Phase II beinhaltet fast die gesamte Menge an Tensid (a, c), Hydrophobkomponente (j) und Parfüm (k), während die untere Phase I fast ausschließlich einen Teil des Phasentrennhilfsmittels (f) und des Builders (d) enthält.

Patentansprüche

1. Wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel eine oder mehrere Hydrophobkomponenten, ausgewählt aus der Gruppe der Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, der Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, der etherischen Öle, und deren Mischungen, und 0 bis 5 Gew.-% Natriumhexametaphosphat enthält.
2. Mittel nach einem der Ansprüche 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens enthalten.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65 enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** als besonders bevorzugte Hydrophobkomponenten unter den Dialkylethern Dioctylether, unter den Kohlenwasserstoffen solche mit einem Siedebereich von 140 bis 280 °C und als etherische Öle Limonen und Pine Oil eingesetzt werden.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel zusätzlich Phasentrennhilfsmittel, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel anionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C₈-C₁₈-Alkylsulfate, der C₈-C₁₈-Alkylethersulfate und C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate und deren Mischungen, enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel nichtionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen, enthält.
- 5 12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel anionisches und nichtionisches Tensid, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbeolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfate und/oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoethern, enthält.
- 10 13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel ein oder mehrere kationische Tenside enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mittel zusätzlich Builder, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetallgluconate, - citrate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen, enthält.
- 15 15. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das Mittel durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehenlassen zur Auftrennung der temporären Emulsion erhält.
- 20

Claims

- 25 1. An aqueous, liquid, multiphase, surfactant-containing cleaning composition with at least two continuous phases, which comprises at least one lower aqueous phase I and an upper aqueous phase II immiscible with the lower phase I and which can be temporarily converted into an emulsion by shaking, **characterized in that** the composition contains one or more hydrophobic components selected from the group of dialkylethers with the same or different C₄₋₁₄ alkyl groups, hydrocarbons with a boiling range of 100 to 300°C, essential oils, or mixtures thereof, and 0 to 5% by weight of sodium hexametaphosphate.
- 30 2. A composition as claimed in claim 1, **characterized in that** the continuous phases I and II are separated from one another by a clearly defined phase boundary.
- 35 3. A composition as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** one or both of the continuous phases I and II contain(s) parts, preferably 0.1 to 25% by volume and more preferably 0.2 to 15% by volume, based on the volume of the particular continuous phase, of the other phase as dispersant.
- 40 4. A composition as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** phase I is emulsified into phase II in quantities of 0.1 to 25% by volume and preferably 0.2 to 15% by volume, based on the volume of phase II.
- 45 5. A composition as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that**, besides the continuous phases I and II, part of the two phases is present as an emulsion of one of the two phases in the other phase, this emulsion being separated from those parts of phases I and II which are not involved in the emulsion by two clearly defined phase boundaries, namely an upper and a lower phase boundary.
- 50 6. A composition as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains phase I and phase II in a ratio by volume of 90:10 to 10:90, preferably 75:25 to 25:75 and more preferably 65:35 to 35:65.
- 55 7. A composition as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** it contains mixtures of two or three of the hydrophobic components mentioned.
8. A composition as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that**, among the dialkyl ethers, dioctyl ether, among the hydrocarbons, those with a boiling range of 140 to 280°C and, among the essential oils, limonene and pine oil are used as particularly preferred hydrophobic components.
9. A composition as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** it additionally contains phase separation auxiliaries, preferably from the group of alkali metal and alkaline earth metal chlorides and sulfates, more especially

sodium and potassium chloride and sulfate, and ammonium chloride and sulfate or mixtures thereof.

10. A composition as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** it contains anionic surfactant, preferably from the group of C₈₋₁₈ alkyl sulfates, C₈₋₁₈ alkyl ether sulfates and C₈₋₁₈ alkyl benzenesulfonates and mixtures thereof.
11. A composition as claimed in any of claims 1 to 10, **characterized in that** it contains nonionic surfactant, preferably from the group of C₈₋₁₈ alkyl alcohol polyglycol ethers, alkyl polyglycosides and mixtures thereof.
12. A composition as claimed in any of claims 1 to 11, **characterized in that** it contains anionic and nonionic surfactant, preferably C₈₋₁₈ alkyl benzenesulfonates, C₈₋₁₈ alkyl sulfates and/or C₈₋₁₈ alkyl ether sulfates alongside C₈₋₁₈ alkyl alcohol polyglycol ethers and/or alkyl polyglycosides, more especially C₈₋₁₈ alkyl benzenesulfonates alongside C₈₋₁₈ alkyl alcohol polyglycol ethers.
13. A composition as claimed in any of claims 1 to 12, **characterized in that** it contains one or more cationic surfactants.
14. A composition as claimed in any of claims 1 to 13, **characterized in that** it additionally contains builders, preferably from the group of alkali metal gluconates, citrates, nitrilotriacetates, carbonates and bicarbonates and alkali metal and alkaline earth metal hydroxides, ammonia and amines, more especially mono- and triethanolamine, and mixtures thereof.
15. A process for the production of the composition claimed in any of claims 1 to 14, **characterized in that** the composition is obtained by mixing directly from its raw materials, subsequent further mixing and, finally, leaving the composition to stand in order to separate the temporary emulsion.

Revendications

1. Produit détergent aqueux, liquide, à plusieurs phases, contenant des agents tensioactifs, avec au moins deux phases continues, qui possède au moins une phase I aqueuse inférieure ainsi qu'une phase II aqueuse supérieure non miscible avec cette phase, et qui peut être convertie par agitation temporairement en une émulsion, **caractérisé en ce que** le produit renferme un ou plusieurs composants hydrophobes choisis dans le groupe des éthers de dialcyle, ayant des restes alkyle identiques ou différents, en C₄ à C₁₄, des hydrocarbures ayant une plage d'ébullition allant de 100 à 300°C, des huiles étherées, et de leurs mélanges, et 0 à 5 % en poids d'hexamétaphosphate de sodium.
2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les phases continues I et II sont délimitées par une nette interface l'une par rapport à l'autre.
3. Produit selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'une ou les deux phases continues I et II contiennent comme agent dispersant, des parties, de préférence de 0,1 à 25 % en volume, en particulier 0,2 à 15 % en volume - rapporté au volume de la phase continue respective, de l'autre phase respectivement.
4. Produit selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la phase I est émulsionnée dans la phase II en quantités allant de 0,1 à 25 % en volume, de préférence de 0,2 à 15 % en volume, rapporté au volume de la phase II.
5. Produit selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'** en plus des phases continues I et II, une partie des deux phases se présente sous forme d'émulsion, d'une des deux phases dans l'autre phase, cette émulsion étant délimitée par deux interfaces nettes, une supérieure et une inférieure - par rapport aux parties qui ne prennent pas part à l'émulsion des phases I et II.
6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5,

caractérisé en ce que

le produit contient une phase I et une phase II dans un rapport en volume de 90 : 10 à 10 : 90, de préférence de 75:25 à 25 : 75, en particulier de 65 : 35 à 35 : 65.

- 5 7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6,

caractérisé en ce qu'

il contient des mélanges de deux ou de trois des composants hydrophobes mentionnés.

- 10 8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7,

caractérisé en ce que

comme composants hydrophobes particulièrement préférés on met en oeuvre parmi les éthers dialkyls l'éther de dioéthyle, parmi les hydrocarbures ceux ayant une plage d'ébullition de 140 à 280°C et comme huiles étherées du limonène et de l'essence de pin.

- 15 9. Produit selon l'une des revendications 1 à 8,

caractérisé en ce que

le produit contient en supplément des adjuvants de séparation de phase, de préférence choisis dans le groupe des chlorures et des sulfates de métal alcalin et des métaux alcalinoterreux, en particulier le chlorure et le sulfate de sodium et de potassium ainsi que le chlorure et le sulfate d'ammonium ou leurs mélanges.

- 20 10. Produit selon l'une des revendications 1 à 9,

caractérisé en ce que

le produit renferme un agent tensioactif anionique de préférence choisi dans le groupe des (alkyl en C₈-C₁₈) sulfates, des éthersulfates d'alkyle en C₈-C₁₈, et des (alkyl en C₈-C₁₈) benzènesulfonates et leurs mélanges.

- 25 11. Produit selon l'une des revendications 1 à 10,

caractérisé en ce que

le produit renferme un agent tensioactif non ionique choisi de préférence dans le groupe des polyglycoléthers d'alkanol en C₈-C₁₈, des alkylpolyglycosides et de leurs mélanges.

- 30 12. Produit selon l'une des revendications 1 à 11,

caractérisé en ce que

le produit renferme un agent tensioactif anionique et non ionique, de préférence des alkyl en C₈-C₁₈ benzènesulfonates, des alkyl en C₈-C₁₈ sulfates et/ou des éthersulfates d'alkyle en C₈-C₁₈ à côté de polyglycoléthers d'alkanols en C₈-C₁₈ et/ou d'alkylpolyglycosides, en particulier des (alkyl en C₈-C₁₈) benzènesulfonates à côté de polyglycoléthers d'alcool alkylique.

- 35 13. Produit selon l'une des revendications 1 à 12,

caractérisé en ce que

le produit renferme un ou plusieurs agents tensioactifs cationiques.

- 40 14. Produit selon l'une des revendications 1 à 13,

caractérisé en ce que

le produit renferme en supplément des agents de structuration choisis de préférence dans le groupe des gluconates, des citrates, des nitrilo triacétates, des carbonates et des bicarbonates de métal alcalin, ainsi que des hydroxydes de métal alcalin et de métal alcalinoterreux, de l'ammoniac et des aminés, en particulier de la mono- et de la triéthanolamine, ou de leurs mélanges.

- 45 15. Procédé de préparation d'un produit selon l'une des revendications 1 à 14,

caractérisé en ce qu'

on obtient le produit par mélange directement à partir de ses matières premières, entremélage consécutif et pour finir repos en vue de la séparation de l'émulsion temporaire.