

OP



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

00-28624

21. EXPEDIENTE No.

54. **TITULO** "Agente de limpieza abrasivo, acuoso, liquido
esperado para superficies duras".
Ver titulo nuevo en folio 82

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** C11D3/14, 3/37

71. **SOLICITANTE** Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

DOMICILIO Diisseldorf, Alemania

74. **APODERADO** Gustavo Hollmann Prestepo

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.** Abril 18, 2000

202099



00 28624

LICITUI
TENTE
WENC

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00028624 00000000

Folios: 73

Fecha (AMD): 2000-04-18 16:30:07

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

No. de Identificación _____

Representante Legal (Persona Jurídica) _____

País de Domicilio ALEMANIA

Departamento o Estado _____

Dirección _____

Ciudad DUSSELDORF

Teléfono _____

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre GUSTAVO HOLLMANN RESTREPODirección y Domicilio Cra. 11A No. 94-76 - Of. 308Ciudad Santafé de Bogotá, D.C.

Teléfono _____

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es) 1. Hermann Jonke, 2. Daniela Poethkow y 3. Dr. Alexander Ditze.

Identificación _____

Dirección 1. Düsseldorf, Alemania, 2. Krefeld, Alemania y 3. Düsseldorf, Alemania.

Ciudad _____

Teléfono _____

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención "AGENTE DE LIMPIEZA ABRASIVO, ACUOSO, LIQUIDO, ESPESADO PARA SUPERFICIES DURAS".PRIORIDAD REIVINDICADA
Convenio de ParísSI ☐ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒(33) País Alemania (32) Fecha Abril 22, 1999 (31) No. Solicitud 199 18 265.5Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

CLASIFICACION INTERNACIONAL

C 11.0 3/14 ; 3:37

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Un agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agentes espesantes, así como microcápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

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

☐

Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC 10.907

☒

Recibo de la tasa respectiva

☒

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

☐

Si se reivindica prioridad Andina:

Copia de la primera solicitud

☐

Traducción oficial

☐

Si se reivindica prioridad Unionista: Convenio de Paris

Copia certificada de la primera solicitud:

☐

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

Traducción simple

☒

Capítulo descriptivo

☒

Dibujos, planos necesarios

☐

Capítulo reivindicatorio

☒

Tarjeta archivo propietarios según formato

☒

Tarjeta archivo temático según formato

☒

Extracto para publicación según formato

☒

Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms

☐

Otros Documentos

☐

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

FIRMA

NOMBRE GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

CC. 2.878.023 de Bogotá

T.P.No. 5903

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00028624 00000000

Folios: 73

Fecha (AMD): 2000-04-18 16:30:07

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 24,787

FECHA : ABRIL 17 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	Nº. PAGO	VT. PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOSOTA	050 00024 9	999273	1,001,000.00

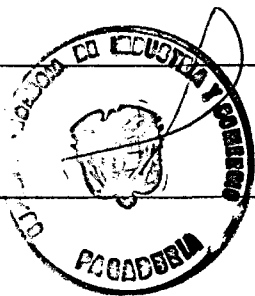
***** CONCEPTO *****

CANT.	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50009 01 01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN
		608,000.00
		TOTAL : \$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.



Solicitud de patente.
Ref.: 10995



Bescheinigung

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Abrasivstoffhaltiges Reinigungsmittel mit Mikrokapseln"

am 22. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 11 D und C 09 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 7. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

In Auftrag

Hiebinger

Aktenzeichen: 199 18 265.5

Patentanmeldung

H 3487

"Abrasivstoffhaltiges Reinigungsmittel mit Mikrokapseln"

Die Erfindung betrifft verdickte tensid- und abrasivstoffhaltige flüssige Scheuermittel mit Mikrokapseln zur Reinigung harter Oberflächen.

Scheuermittel sind pulverförmige, flüssige oder pastöse Reinigungsmittel mit einem hohen Gehalt an zumeist wasserunlöslichen Abrasivkomponenten wie feingemahlenem Quarzmehl, Marmormehl, zuweilen auch Kreide, Feldspat und Bimsstein. Zur Schonung der zu behandelnden Flächen muß der Abrasivstoff eine sehr feine und einheitliche Körnung besitzen. Zur Verbesserung des Reinigungsvermögens enthalten die meisten Scheuermittel Tenside, Phosphate, Soda und gegebenenfalls auch bleichende, desinfizierende oder desodorierende Wirkstoffe. Scheuermittel sind geeignet zum Reinigen harter Oberflächen wie Holz, Metall, Steingut, Emaille und Stein in Haushalt und Gewerbe. Flüssige Scheuermittel des Handels enthalten als Abrasivstoff meist Marmormehl, das wegen seiner geringen Härte auch auf mechanisch empfindlichen Oberflächen, z.B. Fliesen, Glas und Emaille, keine Kratzspuren hinterläßt.

Nach Lagerung und Transport soll das Reinigungsmittel zum jeweiligen Zeitpunkt der Anwendung am zu reinigenden Objekt optimal seine Wirkung entfalten. Das bedingt, daß sich Inhaltsstoffe zuvor weder abgesetzt, noch zersetzt oder verflüchtigt haben. Aufwendige und dementsprechend teure Verpackungen können dem Verlust flüchtiger Komponenten entgegenwirken sowie das Mittel vor eindringender Feuchtigkeit schützen. Chemisch inkompatible Komponenten können beispielsweise durch umständliche Konfektionierung in getrennten Mitteln konserviert werden, die dann zur Anwendung unter zusätzlichem Aufwand vereinigt werden müssen. Lichtempfindliche Inhaltsstoffe verbieten die Darbietung in durchsichtiger Verpackung, die dem Konsumenten Aussehen und Menge des Reinigers möglichst gut zu sehen erlaubt.

Eine elegante Methode zur Einarbeitung empfindlicher, chemisch oder physikalisch inkompatibler sowie flüchtiger Inhaltsstoffe besteht im Einsatz von Mikrokapseln, in denen diese Inhaltsstoffe lager- und transportstabil eingeschlossen sind und aus denen sie zur bzw. bei der Anwendung mechanisch, chemisch, thermisch oder enzymatisch freigesetzt werden.

Mikrokapseln sind mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, lassen sich wie Pulver trocknen. Auf diese Weise können z.B. Benzin, Wasser, Alkohol, Pharmazeutika, Lösungsmittel, Vitamine, Enzyme, flüssige Kristalle, Lebensmittelaromen und Parfüms in eine Trockenmasse umgewandelt werden, die nicht eintrocknen kann. Die Mikroverkapselung findet Verwendung z.B. für Parfümpulver, die als Mikrokapseln in der Handhabung bequemer und länger wirksam sind.

Die **EP 0 763 595** betrifft tensidhaltige strukturierte flüssige Waschmittel mit einer zur Strukturierung der Tenside ausreichenden Menge aussalzenden Elektrolyts, in denen "nadelförmige" in wenigstens einer Raumrichtung 3 bis 25 μm messende feste Partikel eine stabile Suspendierung größerer, 200 bis 1000 μm durchmessender Teilchen, beispielsweise verkapselter Bleichaktivatoren oder Enzyme, ermöglichen sollen. Hierbei liegt der Gesamtgehalt an Tensiden vorzugsweise über 20 Gew.-% und ist Elektrolyt bevorzugt in Mengen von 7 bis 45 Gew.-% enthalten. Die festen Partikel, beispielsweise Calciumcitrat, das Dihydrat des Calciumsulfats sowie Calcium- oder Magnesiumchlorid, stellen keine Abrasivstoffe dar.

Die **EP 0 328 176** betrifft tensid- und elektrolythaltige strukturierte wäßrige Reinigungsmittel mit einer suspendierten Phase aus tensidhaltigen festen Partikeln und/oder nicht-verkapselten Tropfen, die als weitere suspendierte Phase mineralische abrasive Partikel enthalten können. Hierbei weist die suspendierte Phase eine höhere Gewichtskonzentration an Tensid als die wäßrige Phase auf. Der Gesamtgehalt an Tensiden beträgt vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, die Viskosität liegt bei einer Scherrate von 21 s^{-1} bevorzugt unter 2.500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere unter 1.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

Aus der **EP 0 397 246** ist ein pulverförmiges Scheuermittel mit 85 Gew.-% Abrasivstoffen bekannt, das Parfümkapseln mit einem Durchmesser von bis zu 100 µm mit einer wasserunlöslichen brüchigen Hülle enthält.

Aufgabe der Erfindung war es, reinigungsstarke flüssige Scheuermittel bereitzustellen, in denen die physikalisch oder chemisch inkompatiblen bzw. empfindlichen Inhaltsstoffe in temperatur-, lager- und transportstabiler, leicht handhabbarer und optisch ansprechender Form eingearbeitet sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein verdicktes flüssiges abrasives Reinigungsmittel für harte Oberflächen, das Tensid, Abrasivstoff, Verdickungsmittel sowie Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Inhaltsstoffe ganz oder teilweise eingeschlossen sind, enthält.

Mengenangaben in Gewichtsprozent (Gew.-%) beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, immer auf das gesamte Mittel.

Die Mikrokapseln sind in den erfindungsgemäßen Mitteln chemisch und physikalisch, insbesondere räumlich, stabil, d.h. im Mittel tritt weder eine Zersetzung noch ein Absetzen der Mikrokapseln auf.

Die Mikrokapseln enthalten mindestens einen festen oder flüssigen Kern, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Dementsprechend sind in mehrkernigen Mikrokapseln, auch Mikrosphären genannt, zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt und können ein- oder mehrkernige Mikrokapseln von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Bevorzugt sind einkernige Mikrokapseln mit einer kontinuierlichen Hülle.

Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide wie Stärke oder Dextran, Sukrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemische modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärke-Derivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Syn-

thetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Die Kerne der Mikrokapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen bzw. Suspensionen sein und enthalten vorzugsweise einen oder mehrere Wirkstoffe. Bevorzugte Wirkstoffe im Sinne der Erfindung sind ätherische Öle, z.B. Parfüms, Limonen, Geraniol oder Nerol, Bleichsystemkomponenten, z.B. Bleichaktivator, Enzyme sowie Pflege- und Schutzkomponenten für die harte Oberfläche wie beispielsweise kationische Polymere, Siliconöle (zur Pflege von Ceranflächen) oder Stearylmercaptan als Silberschutz. Wirkstoffe im Sinne der Erfindung sind zudem antibakterielle Wirkstoffe, wie z.B. Benzoesäure, Milchsäure, Salicylsäure, Sorbinsäure oder deren Mischungen bzw. deren Salze. Erfindungsgemäße Wirkstoffe zur Verbesserung des Erscheinungsbildes sind Farbstoffe, Farbpigmente oder Perlglanzkomponente. Weiterhin sind Wirkstoffe im Sinne der Erfindung auch andere in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Kosmetika übliche Inhaltsstoffe, unter anderem dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe.

Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt eiförmig bzw. ellipsoid geformt oder näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung liegt je nach Wirkstoff und Anwendung üblicherweise zwischen 10 nm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10 mm, ggf. auch darüber. Bevorzugt sind sichtbare Mikrokapseln mit einem Durchmesser im Bereich von 0,01 bis 6 mm, insbesondere von 0,05 bis 4 mm, äußerst bevorzugt von 0,1 bis 2 mm. Nicht mehr mit bloßem Auge wahrnehmbare Mikrokapseln haben vorzugsweise einen Durchmesser im Bereich von 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm.

Die Mikrokapseln sind nach im Stand der Technik bekannten Verfahren zugänglich, wobei der Koazervation und der Grenzflächenpolymerisation die größte Bedeutung zukommt.

Als Mikro kapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotene tensidstabile Mikro kapseln einsetzen, beispielsweise die Handelsprodukte *Hallcrest Microcapsules* (Hüllmaterial: Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (Hüllmaterial: maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Hüllmaterial: Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Hüllmaterial: Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Hüllmaterial: Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (Hüllmaterial: modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (Hüllmaterial: modifiziertes Agar-Agar), *Kuhs Probiol Nanospheres* (Hüllmaterial: Phospholipide).

Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Mikro kapseln erfolgt zur bzw. während der Anwendung durch Zerstörung der Hülle durch mechanische, thermische, chemische oder enzymatische Einwirkung. Vorzugsweise erfolgt die Freisetzung bei den üblicherweise unverdünnt eingesetzten Scheuermitteln durch mechanische Einwirkung, insbesondere durch mechanische Kräfte, denen die Mikro kapseln beim Austritt aus der Verpackung, z.B. in einem Spender- oder Sprühventil, zu diesem Zweck ausgesetzt werden, beispielsweise in Form der Mikro kapseln zerquetschender Scherkräfte oder bei einem Kapseldurchmesser ab etwa 1 mm sie zerschneidender Klingen, sowie durch Reibungskräfte, denen die Mikro kapseln bei der Anwendung des abrasiven Mittels ausgesetzt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel gleiche oder verschiedene Mikro kapseln in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%.

Tensid im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind ein oder mehrere Aniontenside, Kationtenside, nichtionische Tenside und Amphotenside. Der Gesamtgehalt an Tensiden beträgt in den erfindungsgemäßen Mitteln üblicherweise nicht mehr als 35 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 15 Gew.-%.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise C_{6-22} -Carbonsäuren sowie deren Salze, C_{8-16} -Alkylbenzolsulfonate bzw. -Alkylbenzolsulfonsäuren, C_{6-22} -Alkylsulfate und C_{6-22} -Alkylethersulfate mit 1 bis 20 (mittlerer Alkoxylierungsgrad) Ethylenoxy- und/oder Propylenoxyeinheiten.

Bevorzugte anionische Tenside sind unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ein oder mehrfach ungesättigte C_{6-22} -Carbonsäuren (Fettsäuren) sowie deren Salze, beispielsweise deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, sowie deren Ammonium und Mono-, Di- bzw. Trialkylammoniumsalze, wie Monoethanolammoniumsalze. Bevorzugte Fettsäuren sind Ölsäure (9-Octadecensäure), Palmitinsäure (Hexadecensäure), Stearinsäure (Octadecensäure) sowie deren Mischungen, insbesondere Palmitin-/Stearinsäuregemische, vorzugsweise im Molverhältnis von etwa 1 zu 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel ein oder mehrere anionische Tenside, insbesondere Fettsäuren und/oder deren Salze, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise C_{6-22} -Fettalkohole und -Oxoalkohole sowie die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole bzw. Oxoalkohole oder C_{6-22} -Alkylpolyglykoside, insbesondere Alkylpolyglucoside, mit einem Oligomerisierungsgrad von 1 bis 10, vorzugsweise von 1,1 bis 2,5.

Erfindungsgemäß bevorzugte Niotenside sind C_{6-22} -Alkylpolyglykoether, insbesondere alkoxylierte C_{8-18} -Fettalkohole, mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 14, insbesondere 3 bis 10 (mittlerer Alkoxylierungsgrad) Ethylenoxy- (EO) und/oder Propylenoxyeinheiten (PO), beispielsweise C_{10-14} -Fettalkohol+1,2PO+6,4EO, C_{12-14} -Kokosfettalkohol+6EO oder C_{12-14} -Kokosfettalkohol+4EO.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, insbesondere Alkylpolyglykoether, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 7 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^1)(R^2)(R^3)N^+CH_2COO^-$, in der R^1 einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^2 sowie R^3 gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere $C_{10}-C_{18}$ -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und $C_{11}-C_{17}$ -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartären Ammonium-Verbindungen der allgemeinen Formel $(R_4N^+)X^-$, insbesondere solche, bei denen die Stickstoff-Gruppe mit zwei langen und zwei kurzen Alkyl-Resten substituiert ist, z.B. Dimethyldistearyl-ammoniumchlorid.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten einen oder mehrere Abrasivstoffe. Der Abrasivstoff ist vorzugsweise feinteilig, mit einer mittleren Korngröße im Bereich von etwa 5 μm bis 100 μm , wobei höchstens 10 % der Teilchen eine Korngröße von mehr als 150 μm aufweisen. Vorzugsweise beträgt die mittlere Korngröße der die feste Phase bildenden Teilchen 10 μm bis 80 μm und insbesondere 10 μm bis 60 μm , wobei die maximale Korngröße unterhalb 200 μm , insbesondere unter 150 μm , liegt. Die mittlere Korngröße bezieht sich auf die Volumen-Verteilung der Teilchen, die nach bekannten Methoden (beispielsweise mittels Coulter Counter) bestimmt werden kann.

Als Abrasivstoff kann ein wasserunlöslicher, ein in Wasser schwerlöslicher oder ein wasserlöslicher Stoff eingesetzt werden. Zu den wasserunlöslichen Abrasivstoffen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, zählen beispielsweise Quarzmehl, Aluminiumoxid, Marmormehl, Kreide, Bimsstein, Schichtsilikate und/oder Feldspat.

In Wasser schwerlöslicher Abrasivstoff sind beispielsweise schwerlösliche Salze wie Anhydrit, wasserfreies CaSO_4 . Anhydrit zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es nach der Anwendung des Scheuermittels besonders leicht abspül- bzw. -waschbar ist. Bevorzugtes Anhydrit ist farblos, d.h. nicht sichtbar durch Beimengen gefärbt, und weist siebanalytisch bestimmt eine mittlere Korngröße von etwa 26 μm auf, wobei etwa 10 % eine Korngröße von bis zu 3,5 μm und 90 % eine Korngröße von bis zu 61 μm haben. Ein solches Anhydrit ist als *Calciumanhydrit B®* von der Fa. Südharzer Gipswerke erhältlich.

Wasserlösliche Abrasivstoffe sind in der Regel wasserlösliche Salze, ausgewählt aus der Gruppe der Chloride, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate, Borate oder Silicate. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Alkalimetallsalze, besonders bevorzugt um die Salze von Natrium und/oder Kalium.

Wasserlösliche Abrasivstoffe werden vorzugsweise bei geringem Wassergehalt des Mittels eingesetzt, da der Einsatz von wasserlöslichen Abrasivstoffen in wasserhaltigen Mitteln erfordert, daß die Menge an zugesetztem Abrasivstoff das abrasivstoffbezogene Lösungs-

vermögen des Wassers überschreitet. Dementsprechend ist der Einsatz wasserlöslicher Abrasivstoffe mit zunehmendem Wassergehalt des Mittels bzw. zunehmendem abrasivstoffbezogenem Lösungsvermögen immer weniger bevorzugt.

Bevorzugte Abrasivstoffe sind Calciumcarbonat (z.B. *Durcal*® 15 der *Omya GmbH*), Aluminiumoxid (z.B. *Poliertonerde*® P 730 der *Alcoa Chemie*) und Kieselerde mit einem Gewichtsverhältnis Quarz : Kaolinit von 74 : 26 (z.B. *Sillitin*® Z 86 von *Hoffmann & Söhne*).

Die Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, äußerst bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, enthalten.

Zur Einstellung der Viskosität enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere Verdickungsmittel.

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, Polyester, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

Erfindungsgemäß bevorzugte Verdickungsmittel sind Xanthan Gum (z.B. *Keltrol*® RD von *Kelco*, *Rhodopol*® 50 MD von *Rhone Poulenc*), anionisches Methacrylsäure-Ethylacrylat-Copolymer (z.B. *Rohagit*® SD 15 der *Röhm GmbH*) und anquellverzögerte Hydroxyethylcellulose (z.B. *Tylose*® H 60000 YP 2 von *Clariant*).

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Verdickungsmittel beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel eine oder mehrere Builderkomponenten, vorzugsweise Citronensäure (z.B. Citronensäure·1H₂O) oder Alkali, insbesondere Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und/oder Ammoniak, in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten.

Je nach Anwendungszweck können die erfindungsgemäßen Mittel vorteilhaft einen oder mehrere Schauminhibitoren enthalten, beispielsweise natürliche Fette und Öle oder Fettalkohole, langkettige Seifen (z.B. Natriumbehenat), Entschäumer auf Silicon-Basis sowie symmetrische oder asymmetrische Dialkylether (z.B. mit (Fett-)Alkoholen veretherte Fettalkoholpolyglykolethern). Im Rahmen der Erfindung bevorzugte Schauminhibitoren sind Dimethylpolysiloxanmischungen (z.B. *Dow Corning® DB 31 EU* von *Dow Corning*) und Carbonsäureester (z.B. *Degressal® SD 30* der *BASF AG*). Der Gehalt an Schauminhibitor liegt in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,0001 und 3 Gew.-%.

Die flüssige Phase der erfindungsgemäßen Mittel basieren üblicherweise auf Wasser, wobei ihr Wassergehalt dann bei etwa 15 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, liegt. Der Wassergehalt kann aber auch, insbesondere bei einem höheren Tensidgehalt und/oder dem Einsatz wasserlöslicher Abrasivstoffe, weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, betragen.

Die erfindungsgemäß wäßrigen Mittel können außerdem ein oder mehrere nichtwäßrige Lösungsmittel enthalten, beispielsweise Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Octanole, Cyclohexanol), Glykole (Ethylenglykol, Diethylenglykol), Ether und Glykolether (Diethylether, Dibutylether, Mono-, Di-, Tri-, Polyethylenglykolether, Propylenglykolmonobutylether). Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethanol. Diese Lösungsmittel sind vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel liegt bei einer Temperatur von 22 °C und einer Scherrate von 20 min⁻¹ vorzugsweise im Bereich von 500 bis 20.000 mPa·s, insbesondere von 1.000 bis 15.000 mPa·s, besonders bevorzugt von 1.500 bis 10.000 mPa·s.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Mittel sonstige übliche Additive enthalten, beispielsweise Farb- und Duftstoffe, Konservierungsstoffe, Korrosionsinhibitoren, Antistatika oder Mikrobizide.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel ist in Anpassung an die jeweilige Anwendung zu wählen. Die Mittel können dementsprechend sauer, bevorzugt mit einem pH-Wert von 1 bis 6, insbesondere 1,5 bis 4, neutral, bevorzugt mit einem pH-Wert zwischen 6 und 8,

insbesondere von 6,5 bis 7,5, oder alkalisch, bevorzugt mit einem pH-Wert von 8 bis 12, insbesondere von 9 bis 11, eingestellt sein. Soweit sich der gewünschte pH-Wert nicht allein durch Zusammenführen der Inhaltsstoffe ergibt, erfolgt die Einstellung durch Zugabe von Säure oder Lauge, beispielsweise Zitronensäure oder Natronlauge.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel wird vorzugsweise zunächst das Verdickungsmittel in Wasser angedickt und anschließend Tenside sowie gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe bis auf die Abrasivkomponente untergerührt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt deren Zugabe hierbei zuletzt. Danach wird die Abrasivkomponente beigemischt, gegebenenfalls wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt und zuletzt werden die Mikrokapseln untergemischt.

Die von der Firma *Lipotec*[®] bezogenen Mikrokapseln wiesen einen mittleren Durchmesser von 2 mm auf und enthielten in einer Hülle aus Alginsäure und Agar einen Duftstoff in wäßrigem Polyethylenglykol- und Glycerin-haltigem Medium.

Nach dreimonatiger Lagerzeit war der Duftstoff bei der Anwendung des Mittels für den Anwender deutlich wahrnehmbar, während ein Vergleichsmittel, das statt Parfümkapseln den Duftstoff in der flüssigen Phase enthielt, nach der gleichen Zeit merklich weniger duftete.

Beispiel 2 Reinigungsmittel E2 für *Ceran*[®]-Kochfelder

Zusammensetzung von E2 in Gew.-%:

(a) C ₁₂₋₁₄ -Kokosfettalkohol+4EO		3
(b) Aluminiumoxid	<i>Alcoa</i> [®] P 730	32,5
(c) Xanthan Gum		0,25
(d) Magnesium-Aluminium-Silikat hydratisiert		1
(e) Ethanol		5
(f) Carbonsäureester		1
(g) Citronensäure · 1H ₂ O		4,25
(h) Duftstoff		+
(i) blaue Mikrokapseln mit Siliconöl	<i>Hallcrest</i> [®] D/HC 188	4
(j) Wasser		ad 100
pH-Wert		2,5
Viskosität [mPa·s]		2.500

Die Mikrokapseln des Typs *D/HC 188* der Firma *Hallcrest* wiesen einen Durchmesser von 50 bis 100 µm auf und enthielten in einer Hülle aus etwa 4 Gew.-% Gelatine und Gummi arabicum etwa 38 Gew.-% Wasser sowie als Pflegekomponente für Ceranflächen ca. 58 Gew.-% Siliconöl in Form eines Dimethylcyclsiloxan-Pentamer/Polydimethylsiloxanol-Gemisches, wie es beispielsweise von *Dow Corning* als *Dow Corning*[®] 1401 Fluid vertrieben wird.

Während das Einarbeiten des Siliconöls in die flüssige Phase des Mittels den zusätzlichen Einsatz eines Emulgators erfordert hätte, um ein Absetzen des Siliconöls zu ver-

hindern, war das Einbringen der Siliconölkomponente in Form von Mikroapseln problemlos möglich.

Beispiel 3 Reinigungsmittel E3 für Metalloberflächen im Haushalt

Zusammensetzung von E3 in Gew.-%:

(a) Ölsäure		4,8
(b) Palmitinsäure-Stearinsäure-Gemisch		0,2
(Molverhältnis von 1 : 1)		
(c) Kieselerde (Quarz : Kaolinit = 74 : 26)	<i>Sillitin® Z 86</i>	22,5
(d) Hydroxyethylcellulose	<i>Tylose® H 60000 YP 2</i>	1
anquellverzögert		
(e) Ethanol		1
(f) Citronensäure · 1H ₂ O		2
(g) Ammoniak		1,5
(h) rote Mikroapseln mit Stearylmercaptan		3,5
(i) blaue Mikroapseln mit Duftstoff	<i>Lipotec®</i>	2,5
(j) Wasser		ad 100
pH-Wert		10
Viskosität [mPa · s]		2.500

Die Mikroapseln (h) wiesen einen mittleren Durchmesser von 1 mm auf und enthielten in einer Hülle aus etwa 5 Gew.-% Gelatine und Gummi arabicum etwa 35 Gew.-% Wasser sowie ca. 60 Gew.-% Stearylmercaptan als Silberschutzkomponente.

Die von der Firma *Lipotec®* bezogenen Mikroapseln (i) wiesen einen mittleren Durchmesser von 0,8 mm auf und enthielten in einer Hülle aus Alginsäure und Agar einen Duftstoff in wäßrigem Glycerin-haltigem Medium.

Nach dreimonatiger Lagerzeit war der Duftstoff bei der Anwendung des Mittels für den Anwender deutlich wahrnehmbar, während ein Vergleichsmittel, das statt Parfümkapseln den Duftstoff in der flüssigen Phase enthielt, nach der gleichen Zeit merklich weniger duftete.

Patentansprüche

1. Verdicktes flüssiges wäßriges abrasives Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend Tensid, Abrasivstoff, Verdickungsmittel sowie Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Inhaltsstoffe ganz oder teilweise eingeschlossen sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Mikrokapseln in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Mikrokapseln eines Durchmessers entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung von 10 nm bis 10 mm, vorzugsweise 0,05 bis 4 mm, enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es nichtionische Tenside, insbesondere ein oder mehrere C₆₋₂₂-Alkylpolyglykolether mit 1 bis 20 Ethylenoxy- und/oder Propylenoxyeneinheiten, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
6. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es anionische Tenside, insbesondere ein oder mehrere C₆₋₂₂-Carbonsäuren und/oder deren Salze, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen oder mehrere wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Abrasivstoffe, insbesondere aus der Gruppe Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Kieselerde, in Mengen von 5 bis 80 Gew.-% enthält.
8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere Verdickungsmittel aus der Gruppe der organischen natürlichen Verdickungsmittel, organischen abgewandelten Naturstoffe, organischen vollsynthetischen Verdickungsmittel und anorganischen Verdickungsmittel, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% enthält.
9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich ein oder mehrere Lösungsmittel, bevorzugt Alkohole, Glykole, Ether, Gly-

koether, insbesondere Ethanol, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% enthält.

10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es weiterhin eine oder mehrere Builderkomponenten in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% enthalten.
11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Viskosität, gemessen bei einer Temperatur von 22 °C und einer Scherrate von 20 min⁻¹, im Bereich von 500 bis 20.000 mPa·s aufweist.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen pH-Wert von 1 bis 6 oder einen pH-Wert von 8 bis 12 aufweist.

Zusammenfassung

Verdickte flüssige wäßrige abrasive Reinigungsmittel für harte Oberflächen enthalten Tensid, Abrasivstoff, Verdickungsmittel sowie Mikrokapseln, in denen ein oder mehrere Inhaltsstoffe ganz oder teilweise eingeschlossen sind.

20
1

REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

CERTIFICACIÓN

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, de
Düsseldorf/Alemania ha presentado en la Oficina Alemana de
Marcas y Patentes, el 22 de abril de 1999, una solicitud de
patente de invención con el título

"Agente de limpieza que contiene abrasivos,
con microcápsulas"

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

La solicitud ha recibido provisoriamente los símbolos "C 11
D y C 09 G" de la clasificación internacional de patentes.

Munich, el 7 de febrero de 2000

Oficina Alemana de Marcas y Patentes

El Presidente

Por Autorización - Firmado

Hiebinger

Número de Acta: 199 18 265.5

Solicitud de patente

H 3487

**"Agente de limpieza que contiene abrasivos,
con microcápsulas"**

La invención se refiere a agentes de fregado con microcápsulas, líquidos, espesados y que contienen abrasivos y tensoactivos, para la limpieza de superficies duras.

Los agentes de fregado son agentes de limpieza en forma de polvo, líquida o pastosa con un elevado contenido de componentes abrasivos mayormente insolubles en agua como harina de cuarzo, harina de mármol, a veces también tiza, feldespatos y piedra pómez finamente divididos. Para la protección de las superficies a ser tratados, el abrasivo debe poseer un granulado muy fino y uniforme. Para mejorar la capacidad de limpieza, la mayoría de los agentes de fregado contienen tensoactivos, fosfatos, soda y, en casos dados, también sustancias activas blanqueadoras, desinfectantes o desodorantes. Los agentes de fregado son adecuados para limpiar superficies duras como madera, metal, vajilla, esmalte o piedras en el hogar y en la industria. Los agentes de fregado comerciales contienen mayormente mármol a modo de material abrasivo, el que, debido a su escasa dureza, no deja rastros de rayaduras sobre superficies también mecánicamente sensibles como, por ejemplo, azulejos, vidrios, esmaltes.

Luego de su almacenamiento y su transporte, el agente de limpieza debe desarrollar óptimamente, en el instante indicado para su aplicación, su acción sobre el objeto a ser limpiado. Esto requiere que los componentes no estén antes precipitados, descompuestos o volatilizados. Se puede contrarrestar la pérdida de componentes volátiles mediante envases complicados y costosos, así como proteger al agente del ingreso de humedad. Los componentes químicamente incompatibles se pueden conservar en agentes separados, por ejemplo, mediante una confección incómoda que luego debe ser reunida con un esfuerzo adicional para su aplicación. Los componentes sensibles a la luz no permiten la presentación en envases transparentes, los que posibilitan al consumidor la visualización correcta del aspecto y la cantidad del agente de limpieza.

Un método elegante para incorporar componentes sensibles, química- o físicamente incompatibles, así como volátiles, consiste en el empleo de microcápsulas en las cuales estos componentes están encerrados en forma estable al almacenamiento y al transporte y de las cuales son liberados mecánica-, química-, térmica- o enzimáticamente para o durante su aplicación.

Las microcápsulas son fases líquidas o sólidas finamente dispersadas y envueltas con polímeros formadores de película, en cuya elaboración se depositan los polímeros

sobre el material (sustancia activa) a ser envuelto luego de su emulsificación, coacervación o polimerización superficial. Las pequeñas cápsulas, microscópicas, también denominadas nanocápsulas, se pueden secar como los polvos. De esta manera se pueden transformar, por ejemplo, nafta, agua, alcohol, fármacos, solventes, vitaminas, enzimas, cristales líquidos, aromas de alimentos y perfumes en una masa seca que no se puede deshidratar. Los microencapsulados se emplean, por ejemplo, para polvos de perfume, siendo más manipulables y con acción más duradera en la forma de microcápsulas.

La EP 0 763 595 se refiere a agentes de lavado líquidos estructurados que contienen tensoactivos, con una cantidad adecuada de electrolitos salificadores para estructurar los tensoactivos, en los cuales es posible lograr una suspensión estable, "en forma de agujas", de partículas sólidas de 3 μm a 25 μm en a lo menos una dirección espacial, en partes mayores, de 200 μm a 1.000 μm , por ejemplo, activadores de blanqueo o enzimas encapsulados. Aquí, el contenido total de los tensoactivos es, preferentemente, superior al 20 % en peso, y el electrolito está contenido en una cantidad de 7 % en peso a 45 % en peso. Las partículas sólidas, por ejemplo, citrato de calcio, sulfato de calcio dihidratado, así como cloruro de calcio o de magnesio, no son materiales abrasivos.

La EP 0 328 176 se refiere a agentes de limpieza acuosos estructurados que contienen tensoactivos y electrolitos, con una fase suspendida constituida por partículas sólidas que contienen tensoactivos y/o gotas no encapsuladas y que pueden contener, a modo de otra fase suspendida, partículas minerales abrasivas. La fase suspendida exhibe aquí una mayor concentración en peso de tensoactivos que la fase acuosa. El contenido total de tensoactivos es, preferentemente, de a lo menos 15 % en peso, la viscosidad es, con una velocidad de cizalla de 21 s^{-1} , preferentemente, inferior a 2.500 mPa.s, en particular, inferior a 1.000 mPa.s.

Por medio de la EP 0 397 246 se conoce un agente de fregado en forma de polvo con 85 % en peso de materiales abrasivos que contiene cápsulas de perfume con un diámetro de hasta 100 μm , con una envoltura quebradiza insoluble en agua.

El objetivo de la invención era poner a disposición agentes de fregado fuertemente limpiadores, en los cuales los componentes física- o químicamente incompatibles o sensibles son incorporados en una forma estable a la temperatura, al almacenamiento y al transporte, más manipulable y más atractiva ópticamente.

El objeto de la invención es un agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras,

25
6

que contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agentes espesantes, así como microcápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.

Las indicaciones de cantidades en porcentaje en peso (% en peso) se refieren siempre, en tanto no se indique otra cosa, a todo el agente.

Las microcápsulas son estables química- y física-, en particular, dimensionalmente en los agentes acordes con la invención, es decir, en el agente no se producen ni una descomposición ni una precipitación de las microcápsulas.

Las microcápsulas contienen a lo menos un núcleo, sólido o líquido, rodeado por a lo menos una envoltura continua. En correspondencia, en las microcápsulas multinúcleo, también denominadas microesferas, están distribuidos dos o más núcleos en el material envolvente continuo, pudiendo las microcápsulas mono- o multinúcleo estar rodeadas por una segunda, tercera, etc. envoltura adicional. Se prefieren microcápsulas mononúcleo con una envoltura continua.

La envoltura puede estar constituida por materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Materiales de envoltura naturales son, por ejemplo, goma arábiga, agar, agarosa, maltodextrina, ácido algínico o sus sales, por ejemplo, alginato de sodio o de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos como almidón o dextrano, sucrosa y ceras. Mate-

riales de envoltura semisintéticos son, entre otros, celulosas modificadas químicamente, en particular, ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa, así como derivados amiláceos, en particular, ésteres y éteres de almidón. Materiales de envoltura sintéticos son, por ejemplo, polímeros como poliacrilatos, poliamidas, polivinilalcoholes o polivinilpirrolidona.

Los núcleos de las microcápsulas pueden ser sólidos o líquidos en forma de soluciones, emulsiones o suspensiones y contienen, preferentemente, una o varias sustancias activas. En el sentido de la invención, las sustancias activas preferidas son aceites etéreos, por ejemplo, perfumes, limoneno, geraniol o nerol, componentes de sistemas de blanqueo, por ejemplo, activador de blanqueo, enzimas, así como agentes de conservación y protección para la superficie dura como, por ejemplo, polímeros catiónicos, aceites de silicona (para superficies de Ceran) o de estearilmercaptano como protector de plata. En el sentido de la invención, sustancias activas son también las sustancias antibacterianas como, por ejemplo, los ácidos benzoico, láctico, salicílico, sórbico o sus sales, o mezclas de los mismos. Sustancias activas acordes con la invención para el mejoramiento del aspecto son los colorantes, pigmentos

27
8

coloreados y componentes perlantes. En el sentido de la invención, sustancias activas son también otros componentes usuales en agentes de lavado y agentes de limpieza, así como en cosméticos, entre otras, sustancias con acción dermatológica como vitamina A, vitamina B2, vitamina B12, vitamina C, vitamina E, D-pantenol, sericerina, colágeno parcialmente hidrolizado, diversas proteínas vegetales parcialmente hidrolizadas, condensado de proteínas hidrolizadas y ácidos grasos, liposomas, colesterol, aceites vegetales y animales como, por ejemplo, lecitina, aceite de soja, etc., extractos vegetales como, por ejemplo, aloe vera, azuleno, extracto de hamameli, extracto de algas, etc., alantoína, complejos A.H.A..

En el marco condicionado por su elaboración, las microcápsulas pueden presentar una forma arbitraria, pero están conformadas, preferentemente en forma elipsoidal, ovoidal o aproximadamente esférica. Su diámetro a lo largo de su máxima extensión espacial se encuentra usualmente, según las sustancias activas y su aplicación, entre 10 nm (no apreciable visualmente como cápsula) y 10 mm y, en casos dados, aún más. Se prefieren microcápsulas visibles, con un diámetro en el rango de 0,01 mm a 6 mm, en particular, de 0,05 mm a 4 mm, con mayor preferencia, de 0,1 mm a 2 mm. Las microcápsulas no apreciables a la vista humana poseen, preferentemente, un diámetro de 20 nm a 500 nm,

preferentemente, de 50 nm a 200 nm.

Se puede acceder a las microcápsulas por medio de procedimientos conocidos en el estado de la técnica, de los cuales la coacervación y la polimerización superficial son los de mayor importancia.

A modo de microcápsulas se pueden incorporar todas las cápsulas y materiales para cápsulas ofrecidos en el mercado como, por ejemplo, los productos comerciales Hallcrest (material de envoltura: gelatina, goma arábiga), Coletica Thalasferes (material de envoltura: colágeno marítimo), Lipotec Millicapseln (material de envoltura: ácido algínico, agar agar), Induchem Unispheres (material de envoltura: lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa) y Unicerin C30 (material de envoltura: lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), Kobo Glycospheres (material de envoltura: almidón modificado, ésteres de ácidos grasos, fosfolípidos) y Softspheres (material de envoltura: agar modificado), así como Kuhs Probiol Nanospheres (material de envoltura: fosfolípidos).

La liberación de las sustancias activas de las microcápsulas procede, durante la aplicación, mediante la destrucción de la envoltura por la acción de medios mecánicos, térmicos, químicos o enzimáticos. La liberación procede en los agentes de fregado incorporados, usualmente, sin diluir, preferentemente, mediante una acción mecánica,

en particular, mediante fuerzas mecánicas a las que están sometidas las microcápsulas al salir del envase, por ejemplo, en una válvula de cesión o de atomizado colocada al efecto, por ejemplo, en forma de fuerzas de corte que aplastan a las microcápsulas, o por medio de cuchillas que cortan a las microcápsulas a partir de un diámetro de aproximadamente 1 mm, así como por medio de fuerzas de rozamiento a las que están sometidas las microcápsulas durante la aplicación del agente abrasivo.

En una forma de realización preferida de la invención, los agentes contienen microcápsulas, iguales o distintas, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 8 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,5 % en peso a 6 % en peso.

En el sentido de la enseñanza acorde con la invención, tensoactivos son uno o varios tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. El contenido total de tensoactivos en los agentes acordes con la invención es, usualmente, inferior a 35 % en peso, preferentemente, 0,1 % en peso a 25 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 20 % en peso y, con particular preferencia, de 0,4 % en peso a 15 % en peso.

Tensoactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, ácidos carbónicos C_{6-22} , así como sus sales, alquil(C_{8-16})bencensulfonatos o ácidos alquil(C_{8-16})bencensulfónicos,

alquil(C₆₋₂₂)sulfatos y alquil(C₆₋₂₂)étersulfatos con 1 a 20 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno (grado de alcoxilación medio).

Tensoactivos aniónicos preferidos son ácidos carbónicos C₆₋₂₂ (ácidos grasos) ramificados o no, saturados o insaturados una o varias veces, así como sus sales, por ejemplo, sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular, sales de sodio y de potasio, así como sus sales de amonio o de mono-, di- o trietanolamina, tales como las de monoetanolamonio. Ácidos grasos preferidos son los ácidos oleico (ácido 9-octadecenoico), palmítico (ácido hexadecanoico), esteárico (ácido octadecanoico), así como mezclas de los mismos, en particular, mezclas de los ácidos palmítico/esteárico, preferentemente, en una relación molar de aproximadamente 1 a 1.

En una forma de realización preferida de la invención, los agentes contienen uno o varios tensoactivos aniónicos, en particular, ácidos grasos y/o sus sales, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 8 % en peso y, con mayor preferencia, de 1 % en peso a 6 % en peso.

Tensoactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos C₆₋₂₂ y oxoalcoholes, así como los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos u oxoalcoholes, o alquil(C₆₋

22) poliglicósidos, en particular, alquilpoliglucósidos, con un grado de oligomerización de 1 a 10, preferentemente, de 1,1 a 2,5.

Tensoactivos no iónicos preferidos en acordanza con la invención son alquil(C₆₋₂₂)poliglicoléteres, en particular, alcoholes grasos C₈₋₁₈ alcoxilados con 1 a 20, preferentemente, 2 a 14, en particular, 3 a 10 unidades de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO) (grado de alcoxilación medio), por ejemplo, alcohol graso C₁₀₋₁₄ +1,2PO+6,4EO, alcohol graso C₁₂₋₁₄ de coco +6EO o alcohol graso C₁₂₋₁₄ de coco +4EO,.

En una forma de realización preferida de la invención, los agentes contienen uno o varios tensoactivos no iónicos, en particular, alquilpoliglicoléteres, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 7 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,5 % en peso a 5 % en peso.

Tensoactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, las betaínas que responden a la fórmula (R¹)(R²)(R³)N⁺CH₂COO⁻, en la que R¹ representa un resto alquilo con 8 a 25 átomos de carbono, preferentemente, 10 a 21 átomos de carbono, en casos dados, interrumpido con heteroátomos o grupos de heteroátomos, y R² y R³, iguales o distintos, representan restos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, en particular, alquil(C₁₀₋₁₈)dimetilcarboximetilbetaína y alquil(C₁₁₋₁₇)amido-

propil-dimetilcarboximetilbetaína.

Tensoactivos catiónicos adecuados son, por ejemplo, los compuestos de amonio cuaternario que responden a la fórmula $(R_4N)^+ X^-$, en particular, aquellos en las que el grupo nitrogenado está sustituido con los restos alquilo largos o cortos, por ejemplo, cloruro de dimetildiesterilamonio.

Los agentes acordes con la invención contienen uno o varios materiales abrasivos. El material abrasivo está, con preferencia, finamente dividido, con un tamaño de partícula promedio que se encuentra en el rango de 5 μm a 100 μm , donde un máximo de 10 % de las partículas alcanza un tamaño de partícula superior a 150 μm . El tamaño de partícula medio de las partículas que forman la fase sólida es, con preferencia, de 10 μm a 80 μm y, en particular, de 10 μm a 60 μm , donde el máximo tamaño de partícula es inferior a 200 μm , en particular, inferior a 150 μm . El tamaño de partícula medio se refiere a la distribución volumétrica de las partículas, pudiéndose determinar con métodos conocidos (por ejemplo, por medio del contador Coulter).

A modo de material abrasivo se puede incorporar un material insoluble en agua, poco soluble en agua o soluble en agua. Entre los materiales abrasivos insolubles en agua que se pueden incorporar en el marco de la presente invención se cuentan, por ejemplo, harina de cuarzo, óxido

de aluminio, harina de mármol, tiza, piedra pómez, silicato laminado y/o feldespatos.

Los materiales abrasivos poco solubles en agua son, por ejemplo, las sales poco solubles como la anhidrita, CaSO_4 anhidro. La anhidrita se destaca, en particular, porque no es fácilmente enjuagable o lavable luego de la aplicación del agente de fregado. La anhidrita preferida es incolora, es decir, no es visible al ser mezclada, y presenta un tamaño de partícula medio, determinado analíticamente por tamizado, de aproximadamente $26\ \mu\text{m}$, donde aproximadamente el 10 % posee un tamaño de partícula de hasta $3,5\ \mu\text{m}$ y aproximadamente el 90 % posee un tamaño de partícula de hasta $61\ \mu\text{m}$. Tal anhidrita se obtiene de la firma *Südharzer Gipswerke*, bajo la denominación *Calciumanhydrit B[®]*.

Los materiales abrasivos solubles en agua son generalmente sales solubles seleccionadas del grupo constituido por cloruros, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, boratos o silicatos. Se tratan, preferentemente, de sales de metales alcalinos, con mayor preferencia, de sales de sodio y/o de potasio.

Los materiales abrasivos solubles en agua se incorporan en el agente, preferentemente, con un contenido de agua reducido, dado que la incorporación de materiales abrasivos solubles en agua en medios acuosos requiere que la

cantidad de material abrasivo agregada supere la capacidad solvente del agua en lo que respecta al material abrasivo. En correspondencia, se prefiere cada vez menos la incorporación de materiales abrasivos solubles en agua con cantidades de agua crecientes en el agente o capacidades solventes crecientes con respecto al material abrasivo.

Materiales abrasivos preferidos son carbonato de calcio (por ejemplo, *Durcal*® 15, de la firma *Omya GmbH*), óxido de aluminio (por ejemplo, *Poliertonerde*® P 730, de la firma *Alcoa Chemie*) y tierra silícea con una relación en peso cuarzo:caolinita de 74:26 (por ejemplo, *Sillitin*® Z 86, de la firma *Hoffmann & Söhne*).

Los materiales abrasivos están contenidos en los agentes acordes con la invención en cantidades de 5 % en peso a 80 % en peso, en particular, de 10 % en peso a 70 % en peso, con particular preferencia, de 15 % en peso a 60 % en peso y, con mayor preferencia, de 20 % en peso a 50 % en peso.

Para ajustar la viscosidad, los agentes acordes con la invención contienen uno o varios agentes espesantes.

En el sentido de la invención, espesantes son agentes espesantes orgánicos naturales (agar agar, carrageen, goma tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina guar, harina de semilla de algarrobo, almidón, dextrina, gelatina, caseína), materiales orgánicos

naturales modificados (carboximetilcelulosa y éteres de celulosa, hidroxietil- e hidroxipropilcelulosa y similares, éteres de flor de harina), agentes espesantes orgánicos totalmente sintéticos (compuestos de poliacrilato o polimetacrilato, polímeros vinílicos, ácidos policarbonicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas) y agentes espesantes inorgánicos (ácidos polisilícicos, minerales arcillosos como montmorillonitas, zeolitas, ácidos silícicos).

Agentes espesantes preferidos en acordanza con la invención son goma xántica (por ejemplo, *Keltrol*[®] RD, de la firma Kelco, *Rhodopol*[®] 50 MD, de la firma Rhone Poulenc), copolímero aniónico de ácido metacrílico-acrilato de etilo (por ejemplo, *Rohagit*[®] SD 15, de la firma Röhm GmbH) e hidroxietilcelulosa con hinchamiento retardado (por ejemplo, *Tylose*[®] H 60000 YP 2, de la firma Clariant).

El contenido de los agentes espesantes en los agentes acordes con la invención es, preferentemente, de 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,05 % en peso a 6 % en peso y, con particular preferencia, de 0,1 % en peso a 3 % en peso.

Además, los agentes acordes con la invención pueden contener uno o varios componentes sostén, preferentemente, ácido cítrico (por ejemplo, ácido cítrico.1H₂O) o álcalis, en particular, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y/o amoníaco, en cantidades de

0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,1 % en peso a 5 % en peso.

De acuerdo con el campo de aplicación, los agentes acordes con la invención pueden contener, convenientemente, uno o varios inhibidores de espuma, por ejemplo, aceites y grasas naturales, alcoholes grasos, jabones de cadena larga (por ejemplo, behenato de sodio), antiespumantes basados en siliconas, así como dialquiléteres simétricos o asimétricos (por ejemplo, poliglicoléteres de alcoholes grasos). En el marco de la presente invención, los inhibidores de espuma preferidos son las mezclas de dimetilpolisiloxano (por ejemplo, *Dow Corning*[®] DB 31 E, de la firma *Dow Corning*) y ésteres de ácidos carbónicos (por ejemplo, *Degressal*[®] SD 30, de la firma *BASF AG*). El contenido de inhibidor de espuma en los agentes acordes con la invención no supera generalmente el 5 % en peso y, en particular, está entre 0,0001 % en peso y 3 % en peso.

La fase líquida de los agentes acordes con la invención se basan convencionalmente en agua, donde su contenido de agua se encuentra en aproximadamente 15 % en peso a 90 % en peso, preferentemente, 20 % en peso a 80 % en peso, en particular, 30 % en peso a 70 % en peso. No obstante, el contenido de agua puede ser, en particular, con un mayor contenido de tensoactivos y/o la incorporación de materiales abrasivos solubles en agua, inferior al 15 % en

peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 5 % en peso.

Los agentes acuosos acordes con la invención pueden contener, además, uno o varios solventes, por ejemplo, alcoholes (metanol, etanol, propanoles, butanoles, octanoles, ciclohexanol), glicoles (etilenglicol, dietilenglicol), éteres y glicoléteres (dietiléter, dibutiléter, mono-, di-, tri- y polietilenglicoléteres, propilenglicolmonobutiléter). Un solvente preferido es etanol. Tales solventes están contenidos en los agentes acordes con la invención, preferentemente, en cantidades de 0,01 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 0,1 % en peso a 12 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,5 % en peso a 8 % en peso.

La viscosidad de los agentes acordes con la invención se encuentra, preferentemente, a una temperatura de 22 °C y una velocidad de cizalla de 20 min⁻¹, en el rango de 500 mPa.s a 20.000 mPa.s, en particular, de 1.000 mPa.s a 15.000 mPa.s y, con mayor preferencia, de 1.500 mPa.s a 10.000 mPa.s.

Además, los agentes acordes con la invención pueden contener otros aditivos usuales, por ejemplo, fragancias, colorantes, agentes conservadores, inhibidores de corrosión, antiestáticos o microbiocidas.

El valor pH de los agentes acordes con la

invención se selecciona de acuerdo con la respectiva aplicación. En correspondencia, los agentes pueden estar ajustados en el rango ácido, preferentemente, con un valor pH de 1 a 6, en particular de 1,5 a 4, neutro, preferentemente, con un valor pH de 6 a 8, en particular de 6,5 a 7,5, o alcalino, preferentemente, con un valor pH de 8 a 12, en particular de 9 a 11. En tanto el valor pH deseado no se establezca por sí solo mediante el mezclado de los componentes, el ajuste de valor pH se lleva a cabo mediante el agregado de ácidos o bases, por ejemplo, ácido cítrico o hidróxido de sodio.

Con preferencia, para elaborar el agente acorde con la invención se espesa inicialmente el agente espesante en agua y se mezclan luego, agitando, los tensoactivos, así como, en casos dados, otros de los demás componentes mencionados anteriormente, con excepción de los materiales abrasivos. En tanto se incorporen perfumes y/o colorantes, su agregado procede aquí como último. Luego se agrega, mezclando, el componente abrasivo, en casos dados, se ajusta el valor pH como se describió anteriormente y, finalmente, se agregan las microcápsulas.

Ejemplos

Se prepararon los agentes E1 a E3 acordes con la invención y se determinaron su valor pH y su viscosidad.

Las composiciones de los agentes E1 a E3 acordes

con la invención en % en peso, así como las propiedades determinadas, se indican a continuación. El valor pH de los agentes **E1** a **E4** acordes con la invención se ajustó a los valores indicados de 2,5 o 10 con ácido cítrico o solución de hidróxido de sodio. La viscosidad se determinó con un viscosímetro rotativo del tipo *Brookfield RVT Serie 3227*, utilizando el vástago 4, con una velocidad de cizalla de 20 min^{-1} y una temperatura de 22 °C.

Las cápsulas eran estables en los agentes **E1** a **E4** a 40 °C durante más de 3 meses. No se observaron modificaciones en las formas de las cápsulas ni en su distribución espacial en el medio.

En la aplicación manual de los agentes **E1** a **E4** se destruyeron sin dificultades las microcápsulas por medio de las fuerzas de rozamiento abrasivas, con liberación de las sustancias activas.

Ejemplo 1- agente de fregado E1, para superficies duras en el hogar

Composición de **E1** en % en peso

(a)	alcohol graso C_{12-14} de coco +6EO	2
(b)	alcohol graso C_{10-14} +1,2PO+6,4EO	1
(c)	carbonato de calcio	41
(d)	copolímero aniónico ácido metacrílico -acrilato de etilo	0,3
(e)	monoetanolamina	0,2

40
21

(f) mezcla emulsionante-dimetilpolisiloxano	0,0003
(g) fragancia	+
(h) microcápsulas verdes perfumadas Lipotec®	5
(i) agua	ad 100
valor pH	10
viscosidad [mPa.s]	4.000

Las microcápsulas obtenidas a través de la firma Lipotec® presentaban un diámetro medio de 2 mm y contenían, en una envoltura de alginato de sodio y agar, una fragancia en un medio acuoso que contenía polietilenglicol y glicerina.

Luego de un almacenamiento de tres meses, la fragancia era notablemente apreciable por parte del usuario, mientras que los agentes de comparación, que contenían las fragancias en la fase líquida en lugar de en las cápsulas, exhalaban notablemente menos olor en el mismo tiempo.

Ejemplo 2- agente de limpieza E2, para campos de cocción de Ceran®

Composición de E2 en % en peso

(a) alcohol graso C ₁₂₋₁₄ de coco +4EO	3
(b) óxido de aluminio Alcoa® P 730	32,5
(c) goma xántica	0,25
(d) silicato de magnesio y aluminio hidratado	1
(e) etanol	5

(f) éster de ácido carbónico	1
(g) ácido cítrico.1H ₂ O	4,25
(h) fragancia	+
(i) microcápsulas verdes con aceite de silicona	4
<i>Hallcrest D/HC 188</i>	
(i) agua	ad 100
valor pH	2,5
viscosidad [mPa.s]	2.500

Las microcápsulas del tipo *D/HC 188* de la firma Hallcrest presentaban un diámetro de 50 µm a 100 µm y contenían, en una envoltura constituida por aproximadamente 4 % en peso de gelatina y goma arábica, aproximadamente 38 % en peso de agua, así como, a modo de componente de conservación para superficies de Ceran, aproximadamente 58 % en peso de aceite de silicona en forma de mezcla de pentámero de dimetilciclosiloxano y polidimetilsiloxanol, como es distribuido por *Dow Corning* bajo la denominación *Dow Corning® 1401 Fluid*.

Mientras la incorporación del aceite de silicona en la fase líquida del agente hubiera requerido la incorporación de un emulsionante, a los fines de impedir la decantación del aceite de silicona, no presentó inconvenientes la incorporación del componente siliconado en la forma de microcápsulas.

Ejemplo 3- agente de limpieza E3, para superficies

metálicas en el hogar

Composición de E3 en % en peso

(a)	ácido oleico	4,8
(b)	mezcla de ácidos palmítico-esteárico (relación molar 1 : 1)	0,2
(c)	tierra silíceas (cuarzo:caolinita = 74:26) <i>Sillitin</i> [®] Z 86	22,5
(d)	hidroxietilcelulosa con hinchamiento retardado <i>Tylose</i> [®] H 60000YP 2	1
(e)	etanol	1
(f)	ácido cítrico.1H ₂ O	2
(g)	amoníaco	1,5
(h)	microcápsulas rojas con estearilmercaptano	3,5
(i)	microcápsulas azules con fragancia <i>Lipotec</i> [®]	2,5
(j)	agua	ad 100
	valor pH	10
	viscosidad [mPa.s]	2.500

Las microcápsulas (h) presentaban un diámetro medio de 1 mm y contenían, en una envoltura de aproximadamente 5 % en peso de gelatina y goma arábiga, aproximadamente 35 % en peso de agua, así como aproximadamente 60 % en peso de estearilmercaptano.

Las microcápsulas (i) obtenidas a través de la firma *Lipotec*[®] presentaban un diámetro medio de 0,8 mm y

contenían, en una envoltura de alginato de sodio y agar, una fragancia en un medio acuoso que contenía glicerina.

Luego de un almacenamiento de tres meses, la fragancia era notablemente apreciable por parte del usuario, mientras que los agentes de comparación, que contenían las fragancias en la fase líquida en lugar de en las cápsulas, exhalaban notablemente menos olor en el mismo tiempo.

REIVINDICACIONES

1- Agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras, **caracterizado porque** contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agentes espesantes, así como microcápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.

2- Agente acorde con la reivindicación 1, **caracterizado porque** contiene microcápsulas en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

3- Agente acorde con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** contiene microcápsulas con un diámetro a lo largo de su máxima extensión espacial de 10 nm a 10 mm, preferentemente, de 0,05 mm a 4 mm.

4- Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** contiene uno o varios tensoactivos aniónicos y/o no iónicos.

5- Agente acorde con la reivindicación 4, **caracterizado porque** contiene tensoactivos no iónicos, en particular, uno o varios alquil(C₆₋₂₂)poliglicoléteres con 1 a 20 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

6- Agente acorde con la reivindicación 4, **caracterizado porque** contiene tensoactivos aniónicos, en particular, uno o varios ácidos carbónicos C₆₋₂₂ y/o sus sales, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

7- Agente acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** contiene uno o varios materiales abrasivos solubles y/o insolubles en agua, en particular, del grupo constituido por carbonato de calcio, óxido de aluminio y tierra silíceas, en cantidades de 5 % en peso a 80 % en peso.

8- Agente acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** contiene uno o varios agentes espesantes del grupo constituido por agentes espesantes orgánicos naturales, materiales orgánicos naturales modificados, agentes espesantes orgánicos completamente sintéticos y agentes espesantes inorgánicos, en cantidades de 0,01 % en peso a 10 % en peso.

9- Agente acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** contiene adicionalmente uno o varios solventes, preferentemente, alcoholes, glicoles, éteres, glicoléteres, en particular, etanol, en cantidades de 0,01 % en peso a 20 % en peso.

10- Agente acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** contiene, además, uno o varios componentes sostén, en cantidades de 0,01 % en peso a 10 % en peso.

11- Agente acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** presenta una viscosidad, medida a una temperatura de 22 °C y una velocidad de cizalla

de 20 min^{-1} , de 500 mPa.s a 20.000 mPa.s.

12- Agente acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** presenta un valor pH de 1 a 6 o un valor pH de 8 a 12.

R E S U M E N

Un agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agentes espesantes, así como microcápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.

Agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado
para superficies duras

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

La invención se refiere a agentes de fregado con microcápsulas, líquidos, espesados y que contienen abrasivos y tensoactivos, para la limpieza de superficies duras.

Los agentes de fregado son agentes de limpieza en forma de polvo, líquida o pastosa con un elevado contenido de componentes abrasivos mayormente insolubles en agua como harina de cuarzo, harina de mármol, a veces también tiza, feldespatos y piedra pómez finamente divididos. Para la protección de las superficies a ser tratados, el abrasivo debe poseer un granulado muy fino y uniforme. Para mejorar la capacidad de limpieza, la mayoría de los agentes de fregado contienen tensoactivos, fosfatos, soda y, en casos dados, también sustancias activas blanqueadoras, desinfectantes o desodorantes. Los agentes de fregado son adecuados para limpiar superficies duras como madera, metal, vajilla, esmalte o piedras en el hogar y en la industria. Los agentes de fregado comerciales contienen mayormente mármol a modo de material abrasivo, el que, debido a su escasa dureza, no deja rastros de rayaduras sobre superficies también mecánicamente sensibles como, por ejemplo, azulejos, vidrios, esmaltes.

Luego de su almacenamiento y su transporte, el agente de limpieza debe desarrollar óptimamente, en el instante indicado para su aplicación, su acción sobre el objeto a ser limpiado. Esto requiere que los componentes no

estén antes precipitados, descompuestos o volatilizados. Se puede contrarrestar la pérdida de componentes volátiles mediante envases complicados y costosos, así como proteger al agente del ingreso de humedad. Los componentes químicamente incompatibles se pueden conservar en agentes separados, por ejemplo, mediante una confección incómoda que luego debe ser reunida con un esfuerzo adicional para su aplicación. Los componentes sensibles a la luz no permiten la presentación en envases transparentes, los que posibilitan al consumidor la visualización correcta del aspecto y la cantidad del agente de limpieza.

Un método elegante para incorporar componentes sensibles, química- o físicamente incompatibles, así como volátiles, consiste en el empleo de microcápsulas en las cuales estos componentes están encerrados en forma estable al almacenamiento y al transporte y de las cuales son liberados mecánica-, química-, térmica- o enzimáticamente para o durante su aplicación.

Las microcápsulas son fases líquidas o sólidas finamente dispersadas y envueltas con polímeros formadores de película, en cuya elaboración se depositan los polímeros sobre el material (sustancia activa) a ser envuelto luego de su emulsificación, coacervación o polimerización superficial. Las pequeñas cápsulas, microscópicas, también denominadas nanocápsulas, se pueden secar como los polvos. De esta manera se pueden transformar, por ejemplo, nafta, agua, alcohol, fármacos, solventes, vitaminas, enzimas, cristales líquidos, aromas de alimentos y perfumes en una masa seca

50
2

que no se puede deshidratar. Los microencapsulados se emplean, por ejemplo, para polvos de perfume, siendo más manipulables y con acción más duradera en la forma de microcápsulas.

La EP 0 763 595 se refiere a agentes de lavado líquidos estructurados que contienen tensoactivos, con una cantidad adecuada de electrolitos salificadores para estructurar los tensoactivos, en los cuales es posible lograr una suspensión estable, "en forma de agujas", de partículas sólidas de 3 μm a 25 μm en a lo menos una dirección espacial, en partes mayores, de 200 μm a 1.000 μm , por ejemplo, activadores de blanqueo o enzimas encapsulados. Aquí, el contenido total de los tensoactivos es, preferentemente, superior al 20 % en peso, y el electrolito está contenido en una cantidad de 7 % en peso a 45 % en peso. Las partículas sólidas, por ejemplo, citrato de calcio, sulfato de calcio dihidratado, así como cloruro de calcio o de magnesio, no son materiales abrasivos.

La EP 0 328 176 se refiere a agentes de limpieza acuosos estructurados que contienen tensoactivos y electrolitos, con una fase suspendida constituida por partículas sólidas que contienen tensoactivos y/o gotas no encapsuladas y que pueden contener, a modo de otra fase suspendida, partículas minerales abrasivas. La fase suspendida exhibe aquí una mayor concentración en peso de tensoactivos que la fase acuosa. El contenido total de tensoactivos es, preferentemente, de a lo menos 15 % en peso, la viscosidad es, con una velocidad de cizalla de 21

51
4

s⁻¹, preferentemente, inferior a 2.500 mPa.s, en particular, inferior a 1.000 mPa.s.

Por medio de la EP 0 397 246 se conoce un agente de fregado en forma de polvo con 85 % en peso de materiales abrasivos que contiene cápsulas de perfume con un diámetro de hasta 100 µm, con una envoltura quebradiza insoluble en agua.

El objetivo de la invención era poner a disposición agentes de fregado fuertemente limpiadores, en los cuales los componentes física- o químicamente incompatibles o sensibles son incorporados en una forma estable a la temperatura, al almacenamiento y al transporte, más manipulable y más atractiva ópticamente.

El objeto de la invención es un agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras, que contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agentes espesantes, así como microcápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.

Las indicaciones de cantidades en porcentaje en peso (% en peso) se refieren siempre, en tanto no se indique otra cosa, a todo el agente.

Las microcápsulas son estables química- y física-, en particular, dimensionalmente en los agentes acordes con la invención, es decir, en el agente no se producen ni una descomposición ni una precipitación de las microcápsulas.

Las microcápsulas contienen a lo menos un núcleo, sólido o líquido, rodeado por a lo menos una envoltura continua. En correspondencia, en las microcápsulas multi-

núcleo, también denominadas microesferas, están distribuidos dos o más núcleos en el material envolvente continuo, pudiendo las microcápsulas mono- o multinúcleo estar rodeadas por una segunda, tercera, etc. envoltura adicional. Se prefieren microcápsulas mononúcleo con una envoltura continua.

La envoltura puede estar constituida por materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Materiales de envoltura naturales son, por ejemplo, goma arábiga, agar, agarosa, maltodextrina, ácido algínico o sus sales, por ejemplo, alginato de sodio o de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos como almidón o dextrano, sucrosa y ceras. Materiales de envoltura semisintéticos son, entre otros, celulosas modificadas químicamente, en particular, ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa, así como derivados amiláceos, en particular, ésteres y éteres de almidón. Materiales de envoltura sintéticos son, por ejemplo, polímeros como poliacrilatos, poliamidas, polivinilalcoholes o polivinilpirrolidona.

Los núcleos de las microcápsulas pueden ser sólidos o líquidos en forma de soluciones, emulsiones o suspensiones y contienen, preferentemente, una o varias sustancias activas. En el sentido de la invención, las sustancias activas preferidas son aceites etéreos, por ejemplo, perfumes, limoneno, geraniol o nerol, componentes de sistemas de blanqueo, por ejemplo, activador de blanqueo,

enzimas, así como agentes de conservación y protección para la superficie dura como, por ejemplo, polímeros catiónicos, aceites de silicona (para superficies de Ceran) o de estearilmercaptano como protector de plata. En el sentido de la invención, sustancias activas son también las sustancias antibacterianas como, por ejemplo, los ácidos benzoico, láctico, salicílico, sórbico o sus sales, o mezclas de los mismos. Sustancias activas acordes con la invención para el mejoramiento del aspecto son los colorantes, pigmentos coloreados y componentes perlantes. En el sentido de la invención, sustancias activas son también otros componentes usuales en agentes de lavado y agentes de limpieza, así como en cosméticos, entre otras, sustancias con acción dermatológica como vitamina A, vitamina B2, vitamina B12, vitamina C, vitamina E, D-pantenol, sericerina, colágeno parcialmente hidrolizado, diversas proteínas vegetales parcialmente hidrolizadas, condensado de proteínas hidrolizadas y ácidos grasos, liposomas, colesterol, aceites vegetales y animales como, por ejemplo, lecitina, aceite de soja, etc., extractos vegetales como, por ejemplo, aloe vera, azuleno, extracto de hamameli, extracto de algas, etc., alantoína, complejos A.H.A..

En el marco condicionado por su elaboración, las microcápsulas pueden presentar una forma arbitraria, pero están conformadas, preferentemente en forma elipsoidal, ovoidal o aproximadamente esférica. Su diámetro a lo largo de su máxima extensión espacial se encuentra usualmente, según las sustancias activas y su aplicación, entre 10 nm

(no apreciable visualmente como cápsula) y 10 mm y, en casos dados, aún más. Se prefieren microcápsulas visibles, con un diámetro en el rango de 0,01 mm a 6 mm, en particular, de 0,05 mm a 4 mm, con mayor preferencia, de 0,1 mm a 2 mm. Las microcápsulas no apreciables a la vista humana poseen, preferentemente, un diámetro de 20 nm a 500 nm, preferentemente, de 50 nm a 200 nm.

Se puede acceder a las microcápsulas por medio de procedimientos conocidos en el estado de la técnica, de los cuales la coacervación y la polimerización superficial son los de mayor importancia.

A modo de microcápsulas se pueden incorporar todas las cápsulas y materiales para cápsulas ofrecidos en el mercado como, por ejemplo, los productos comerciales Hallcrest (material de envoltura: gelatina, goma arábiga) de la firma Hallcrest, Inc. (US), Coletica Thalasspheres (material de envoltura: colágeno marítimo) de la firma Coletica (FR), Lipotec Millicapseln (material de envoltura: ácido algínico, agar agar) de la firma Lipotec (ES), Induchem Unispheres (material de envoltura: lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa) y Unicerin C30 (material de envoltura: lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa) de la firma Induchem AG (CH), Kobo Glycospheres (material de envoltura: almidón modificado, ésteres de ácidos grasos, fosfolípidos) y Softspheres (material de envoltura: agar modificado) de la firma Kobo (US), así como Kuhs Probiol Nanospheres (material de envoltura: fosfolípidos) de la firma Kuhs (DE).

La liberación de las sustancias activas de las microcápsulas procede, durante la aplicación, mediante la destrucción de la envoltura por la acción de medios mecánicos, térmicos, químicos o enzimáticos. La liberación procede en los agentes de fregado incorporados, usualmente, sin diluir, preferentemente, mediante una acción mecánica, en particular, mediante fuerzas mecánicas a las que están sometidas las microcápsulas al salir del envase, por ejemplo, en una válvula de cesión o de atomizado colocada al efecto, por ejemplo, en forma de fuerzas de corte que aplastan a las microcápsulas, o por medio de cuchillas que cortan a las microcápsulas a partir de un diámetro de aproximadamente 1 mm, así como por medio de fuerzas de rozamiento a las que están sometidas las microcápsulas durante la aplicación del agente abrasivo.

En una forma de realización preferida de la invención, los agentes contienen microcápsulas, iguales o distintas, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 8 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,5 % en peso a 6 % en peso.

En el sentido de la enseñanaza acorde con la invención, tensoactivos son uno o varios tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, en particular, uno o varios tensoactivos aniónicos y/o no iónicos. El contenido total de tensoactivos en los agentes acordes con la invención es, usualmente, inferior a 35 % en peso, preferentemente, 0,1 % en peso a 25 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 20 % en peso y, con

particular preferencia, de 0,4 % en peso a 15 % en peso.

Tensoactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, ácidos carbónicos C_{6-22} , así como sus sales, alquil(C_{8-16})bencensulfonatos o ácidos alquil(C_{8-16})bencensulfónicos, alquil(C_{6-22})sulfatos y alquil(C_{6-22})étersulfatos con 1 a 20 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno (grado de alcoxilación medio).

Tensoactivos aniónicos preferidos son ácidos carbónicos C_{6-22} (ácidos grasos) ramificados o no, saturados o insaturados una o varias veces, así como sus sales, por ejemplo, sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular, sales de sodio y de potasio, así como sus sales de amonio o de mono-, di- o trietanolamina, tales como las de monoetanolamonio. Ácidos grasos preferidos son los ácidos oleico (ácido 9-octadecenoico), palmítico (ácido hexadecanoico), esteárico (ácido octadecanoico), así como mezclas de los mismos, en particular, mezclas de los ácidos palmítico/esteárico, preferentemente, en una relación molar de aproximadamente 1 a 1.

En una forma de realización preferida de la invención, los agentes contienen uno o varios tensoactivos aniónicos, en particular, ácidos grasos y/o sus sales, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 8 % en peso y, con mayor preferencia, de 1 % en peso a 6 % en peso.

Tensoactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos C_{6-22} y oxoalcoholes, así como los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de

propileno a alcoholes grasos u oxoalcoholes, o alquil(C₆₋₂₂)poliglicósidos, en particular, alquilpoliglucósidos, con un grado de oligomerización de 1 a 10, preferentemente, de 1,1 a 2,5.

Tensoactivos no iónicos preferidos en acordanza con la invención son alquil(C₆₋₂₂)poliglicoléteres, en particular, alcoholes grasos C₈₋₁₈ alcoxilados con 1 a 20, preferentemente, 2 a 14, en particular, 3 a 10 unidades de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO) (grado de alcoxilación medio), por ejemplo, alcohol graso C₁₀₋₁₄ +1,2PO+6,4EO, alcohol graso C₁₂₋₁₄ de coco +6EO o alcohol graso C₁₂₋₁₄ de coco +4EO,.

En una forma de realización preferida de la invención, los agentes contienen uno o varios tensoactivos no iónicos, en particular, alquilpoliglicoléteres, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 7 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,5 % en peso a 5 % en peso.

Tensoactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, las betaínas que responden a la fórmula (R¹)(R²)(R³)N⁺CH₂COO⁻, en la que R¹ representa un resto alquilo con 8 a 25 átomos de carbono, preferentemente, 10 a 21 átomos de carbono, en casos dados, interrumpido con heteroátomos o grupos de heteroátomos, y R² y R³, iguales o distintos, representan restos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, en particular, alquil(C₁₀₋₁₈)dimetilcarboximetilbetaína y alquil(C₁₁₋₁₇)amido-propil-dimetilcarboximetilbetaína.

Tensoactivos catiónicos adecuados son, por

ejemplo, los compuestos de amonio cuaternario que responden a la fórmula $(R_4N)^+ X^-$, en particular, aquellos en las que el grupo nitrogenado está sustituido con los restos alquilo largos o cortos, por ejemplo, cloruro de dimetildiestearilamonio.

Los agentes acordes con la invención contienen uno o varios materiales abrasivos. El material abrasivo está, con preferencia, finamente dividido, con un tamaño de partícula promedio que se encuentra en el rango de 5 μm a 100 μm , donde un máximo de 10 % de las partículas alcanza un tamaño de partícula superior a 150 μm . El tamaño de partícula medio de las partículas que forman la fase sólida es, con preferencia, de 10 μm a 80 μm y, en particular, de 10 μm a 60 μm , donde el máximo tamaño de partícula es inferior a 200 μm , en particular, inferior a 150 μm . El tamaño de partícula medio se refiere a la distribución volumétrica de las partículas, pudiéndose determinar con métodos conocidos (por ejemplo, por medio del contador Coulter).

A modo de material abrasivo se puede incorporar un material insoluble en agua, poco soluble en agua o soluble en agua. Entre los materiales abrasivos insolubles en agua que se pueden incorporar en el marco de la presente invención se cuentan, por ejemplo, harina de cuarzo, óxido de aluminio, harina de mármol, tiza, piedra pómez, silicato laminado y/o feldespato.

Los materiales abrasivos poco solubles en agua son, por ejemplo, las sales poco solubles como la anhidrita, $CaSO_4$ anhidro. La anhidrita se destaca, en particular,

porque no es fácilmente enjuagable o lavable luego de la aplicación del agente de fregado. La anhidrita preferida es incolora, es decir, no es visible al ser mezclada, y presenta un tamaño de partícula medio, determinado analíticamente por tamizado, de aproximadamente 26 μm , donde aproximadamente el 10 % posee un tamaño de partícula de hasta 3,5 μm y aproximadamente el 90 % posee un tamaño de partícula de hasta 61 μm . Tal anhidrita se obtiene de la firma *Südharzer Gipswerke*, bajo la denominación *Calciumanhydrit B[®]*.

Los materiales abrasivos solubles en agua son generalmente sales solubles seleccionadas del grupo constituido por cloruros, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, boratos o silicatos. Se tratan, preferentemente, de sales de metales alcalinos, con mayor preferencia, de sales de sodio y/o de potasio.

Los materiales abrasivos solubles en agua se incorporan en el agente, preferentemente, con un contenido de agua reducido, dado que la incorporación de materiales abrasivos solubles en agua en medios acuosos requiere que la cantidad de material abrasivo agregada supere la capacidad solvente del agua en lo que respecta al material abrasivo. En correspondencia, se prefiere cada vez menos la incorporación de materiales abrasivos solubles en agua con cantidades de agua crecientes en el agente o capacidades solventes crecientes con respecto al material abrasivo.

El agente preferido contiene, preferentemente, uno o varios materiales abrasivos solubles y/o insolubles en

agua, en particular, del grupo de los carbonatos (por ejemplo, *Durcal*[®] 15, de la firma *Omya GmbH*), óxido de aluminio (por ejemplo, *Poliertonerde*[®] P 730, de la firma *Alcoa Chemie*) y tierra silíceas con una relación en peso cuarzo:caolinita de 74:26 (por ejemplo, *Sillitin*[®] Z 86, de la firma *Hoffmann & Söhne*).

Los materiales abrasivos están contenidos en los agentes acordes con la invención en cantidades de 5 % en peso a 80 % en peso, en particular, de 10 % en peso a 70 % en peso, con particular preferencia, de 15 % en peso a 60 % en peso y, con mayor preferencia, de 20 % en peso a 50 % en peso.

Para ajustar la viscosidad, los agentes acordes con la invención contienen uno o varios agentes espesantes.

En el sentido de la invención, espesantes son agentes espesantes orgánicos naturales (agar agar, carrageen, goma tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina guar, harina de semilla de algarrobo, almidón, dextrina, gelatina, caseína), materiales orgánicos naturales modificados (carboximetilcelulosa y éteres de celulosa, hidroxietil- e hidroxipropilcelulosa y similares, éteres de flor de harina), agentes espesantes orgánicos totalmente sintéticos (compuestos de poliacrilato o polimetacrilato, polímeros vinílicos, ácidos policarbónicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas) y agentes espesantes inorgánicos (ácidos polisilícicos, minerales arcillosos como montmorillonitas, zeolitas, ácidos silícicos).

Agentes espesantes preferidos en concordancia con la

invención son goma xántica (por ejemplo, *Keltrol*[®] RD, de la firma Kelco, *Rhodopol*[®] 50 MD, de la firma Rhone Poulenc), copolímero aniónico de ácido metacrílico-acrilato de etilo (por ejemplo, *Rohagit*[®] SD 15, de la firma Röhm GmbH) e hidroxietilcelulosa con hinchamiento retardado (por ejemplo, *Tylose*[®] H 60000 YP 2, de la firma Clariant).

El contenido de los agentes espesantes en los agentes acordes con la invención es, preferentemente, de 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,05 % en peso a 6 % en peso y, con particular preferencia, de 0,1 % en peso a 3 % en peso.

Además, los agentes acordes con la invención pueden contener uno o varios componentes sostén, preferentemente, ácido cítrico (por ejemplo, ácido cítrico.1H₂O) o álcalis, en particular, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y/o amoníaco, en cantidades de 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,1 % en peso a 5 % en peso.

De acuerdo con el campo de aplicación, los agentes acordes con la invención pueden contener, convenientemente, uno o varios inhibidores de espuma, por ejemplo, aceites y grasas naturales, alcoholes grasos, jabones de cadena larga (por ejemplo, behenato de sodio), antiespumantes basados en siliconas, así como dialquiléteres simétricos o asimétricos (por ejemplo, poliglicoléteres de alcoholes grasos). En el marco de la presente invención, los inhibidores de espuma preferidos son las mezclas de dimetilpolisiloxano (por ejemplo, *Dow Corning*[®] DB 31 E, de la firma Dow Corning) y

ésteres de ácidos carbónicos (por ejemplo, *Degressal*[®] SD 30, de la firma BASF AG). El contenido de inhibidor de espuma en los agentes acordes con la invención no supera generalmente el 5 % en peso y, en particular, está entre 0,0001 % en peso y 3 % en peso.

La fase líquida de los agentes acordes con la invención se basan convencionalmente en agua, donde su contenido de agua se encuentra en aproximadamente 15 % en peso a 90 % en peso, preferentemente, 20 % en peso a 80 % en peso, en particular, 30 % en peso a 70 % en peso. No obstante, el contenido de agua puede ser, en particular, con un mayor contenido de tensoactivos y/o la incorporación de materiales abrasivos solubles en agua, inferior al 15 % en peso, preferentemente, de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular, de 0,2 % en peso a 5 % en peso.

Los agentes acuosos acordes con la invención pueden contener, además, uno o varios solventes, por ejemplo, alcoholes (metanol, etanol, propanoles, butanoles, octanoles, ciclohexanol), glicoles (etilenglicol, dietilenglicol), éteres y glicoléteres (dietiléter, dibutiléter, mono-, di-, tri- y polietilenglicoléteres, propilenglicol-monobutiléter). Un solvente preferido es etanol. Tales solventes están contenidos en los agentes acordes con la invención, preferentemente, en cantidades de 0,01 % en peso a 20 % en peso, en particular, de 0,1 % en peso a 12 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,5 % en peso a 8 % en peso.

La viscosidad de los agentes acordes con la invención se encuentra, preferentemente, a una temperatura de

22 °C y una velocidad de cizalla de 20 min^{-1} , en el rango de 500 mPa.s a 20.000 mPa.s, en particular, de 1.000 mPa.s a 15.000 mPa.s y, con mayor preferencia, de 1.500 mPa.s a 10.000 mPa.s.

Además, los agentes acordes con la invención pueden contener otros aditivos usuales, por ejemplo, fragancias, colorantes, agentes conservadores, inhibidores de corrosión, antiestáticos o microbiocidas.

El valor pH de los agentes acordes con la invención se selecciona de acuerdo con la respectiva aplicación. En correspondencia, los agentes pueden estar ajustados en el rango ácido, preferentemente, con un valor pH de 1 a 6, en particular de 1,5 a 4, neutro, preferentemente, con un valor pH de 6 a 8, en particular de 6,5 a 7,5, o alcalino, preferentemente, con un valor pH de 8 a 12, en particular de 9 a 11. En tanto el valor pH deseado no se establezca por sí solo mediante el mezclado de los componentes, el ajuste de valor pH se lleva a cabo mediante el agregado de ácidos o bases, por ejemplo, ácido cítrico o hidróxido de sodio.

Con preferencia, para elaborar el agente acorde con la invención se espesa inicialmente el agente espesante en agua y se mezclan luego, agitando, los tensoactivos, así como, en casos dados, otros de los demás componentes mencionados anteriormente, con excepción de los materiales abrasivos. En tanto se incorporen perfumes y/o colorantes, su agregado procede aquí como último. Luego se agrega, mezclando, el componente abrasivo, en casos dados, se ajusta el valor pH como se describió anteriormente y, finalmente,

se agregan las microcápsulas.

Ejemplos

Se prepararon los agentes E1 a E3 acordes con la invención y se determinaron su valor pH y su viscosidad.

Las composiciones de los agentes E1 a E3 acordes con la invención en % en peso, así como las propiedades determinadas, se indican a continuación. El valor pH de los agentes E1 a E3 acordes con la invención se ajustó a los valores indicados de 2,5 o 10 con ácido cítrico o solución de hidróxido de sodio. La viscosidad se determinó con un viscosímetro rotativo del tipo Brookfield RVT Serie 3227, utilizando el vástago 4, con una velocidad de cizalla de 20 min⁻¹ y una temperatura de 22 °C.

Las cápsulas eran estables en los agentes E1 a E3 a 40 °C durante más de 3 meses. No se observaron modificaciones en las formas de las cápsulas ni en su distribución espacial en el medio.

En la aplicación manual de los agentes E1 a E3 se destruyeron sin dificultades las microcápsulas por medio de las fuerzas de rozamiento abrasivas, con liberación de las sustancias activas.

Ejemplo 1- agente de fregado E1, para superficies duras en el hogar

Composición de E1 en % en peso

(a)	alcohol graso C ₁₂₋₁₄ de coco +6EO	2
(b)	alcohol graso C ₁₀₋₁₄ +1,2PO+6,4EO	1
(c)	carbonato de calcio	41
(d)	copolímero aniónico ácido metacrílico	0,3

-acrilato de etilo

(e) monoetanolamina	0,2
(f) mezcla emulsionante-dimetilpolisiloxano	0,0003
(g) fragancia	+
(h) microcápsulas verdes perfumadas	5

Lipotec[®]

(i) agua	ad 100
valor pH	10
viscosidad [mPa.s]	4.000

Las microcápsulas obtenidas a través de la firma *Lipotec*[®] presentaban un diámetro medio de 2 mm y contenían, en una envoltura de alginato de sodio y agar, una fragancia en un medio acuoso que contenía polietilenglicol y glicerina.

Luego de un almacenamiento de tres meses, la fragancia era notablemente apreciable por parte del usuario, mientras que los agentes de comparación, que contenían las fragancias en la fase líquida en lugar de en las cápsulas, exhalaban notablemente menos olor en el mismo tiempo.

Ejemplo 2- agente de limpieza E2, para campos de cocción de Ceran[®]

Composición de E2 en % en peso

(a) alcohol graso C ₁₂₋₁₄ de coco +4EO	3
(b) óxido de aluminio <i>Alcoa</i> [®] P 730	32,5
(c) goma xántica	0,25
(d) silicato de magnesio y aluminio hidratado	1
(e) etanol	5
(f) éster de ácido carbónico	1

(g) ácido cítrico.1H ₂ O	4,25
(h) fragancia	+
(i) microcápsulas verdes con aceite de silicona	4

Hallcrest D/HC 188

(i) agua	ad 100
valor pH	2,5
viscosidad [mPa.s]	2.500

Las microcápsulas del tipo D/HC 188 de la firma Hallcrest presentaban un diámetro de 50 µm a 100 µm y contenían, en una envoltura constituida por aproximadamente 4 % en peso de gelatina y goma arábica, aproximadamente 38 % en peso de agua, así como, a modo de componente de conservación para superficies de Ceran, aproximadamente 58 % en peso de aceite de silicona en forma de mezcla de pentámero de dimetilciclosiloxano y polidimetilsiloxanol, como es distribuido por Dow Corning bajo la denominación Dow Corning® 1401 Fluid.

Mientras la incorporación del aceite de silicona en la fase líquida del agente hubiera requerido la incorporación de un emulsionante, a los fines de impedir la decantación del aceite de silicona, no presentó inconvenientes la incorporación del componente siliconado en la forma de microcápsulas.

Ejemplo 3- agente de limpieza E3, para superficies metálicas en el hogar

Composición de E3 en % en peso

(a) ácido oleico	4,8
(b) mezcla de ácidos palmítico-esteárico	0,2

(relación molar 1 : 1)

(c)	tierra silícea (cuarzo:caolinita = 74:26)	22,5
	<i>Sillitin</i> [®] Z 86	
(d)	hidroxietilcelulosa con hinchamiento	1
	retardado <i>Tylose</i> [®] H 60000YP 2	
(e)	etanol	1
(f)	ácido cítrico.1H ₂ O	2
(g)	amoníaco	1,5
(h)	microcápsulas rojas con estearilmercaptano	3,5
(i)	microcápsulas azules con fragancia	2,5
	<i>Lipotec</i> [®]	
(j)	agua	ad 100
	valor pH	10
	viscosidad [mPa.s]	2.500

Las microcápsulas (h) presentaban un diámetro medio de 1 mm y contenían, en una envoltura de aproximadamente 5 % en peso de gelatina y goma arábica, aproximadamente 35 % en peso de agua, así como aproximadamente 60 % en peso de estearilmercaptano.

Las microcápsulas (i) obtenidas a través de la firma *Lipotec*[®] presentaban un diámetro medio de 0,8 mm y contenían, en una envoltura de alginato de sodio y agar, una fragancia en un medio acuoso que contenía glicerina.

Luego de un almacenamiento de tres meses, la fragancia era notablemente apreciable por parte del usuario, mientras que los agentes de comparación, que contenían las fragancias en la fase líquida en lugar de en las cápsulas, exhalaban notablemente menos olor en el mismo tiempo.

REIVINDICACIONES

1- Agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras, **caracterizado porque** contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agentes espesantes, así como microcápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.

2- Agente acorde con la reivindicación 1, **caracterizado porque** contiene microcápsulas en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

3- Agente acorde con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** contiene microcápsulas con un diámetro a lo largo de su máxima extensión espacial de 10 nm a 10 mm, preferentemente, de 0,05 mm a 4 mm.

4- Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** contiene uno o varios tensoactivos aniónicos y/o no iónicos.

5- Agente acorde con la reivindicación 4, **caracterizado porque** contiene tensoactivos no iónicos, en particular, uno o varios alquil(C₆₋₂₂)poliglicoléteres con 1 a 20 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

6- Agente acorde con la reivindicación 4, **caracterizado porque** contiene tensoactivos aniónicos, en particular, uno o varios ácidos carbónicos C₆₋₂₂ y/o sus sales, en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

7- Agente acorde con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** contiene uno o varios materiales abrasivos solubles y/o insolubles en agua, en

Título: Agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras

R E S U M E N

Un agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agentes espesantes, así como microcápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.

**EXTRACTO PARA PUBLICACION
 SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION**

(21) No.SOLICITUD:	(51) INT.CL: C 11
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN:	(71) SOLICITANTE: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, domiciliado en Düsseldorf, Alemania.
(30) PRIORIDAD: SI	Hermann Jonke(Düsseldorf, Alemania), Daniela Poethkow(Krefeld, Alemania) y R. Alexander Ditze(Düsseldorf, Alemania).
(31) No.DE SOLICITUD: 199 18 265.5	(72) INVENTOR(ES):
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: Abril 22, 1999	
(33) PAÍS: Alemania	(74) APODERADO: GUSTAVO HOLLMANN RESIREPO

(54) TÍTULO: "AGENTE DE LIMPIEZA ABRASIVO, ACUOSO, LIQUIDO, ESPESADO PARA SUPERFICIES DURAS".

(57) RESUMEN:

Un agente de limpieza abrasivo, acuoso, líquido, espesado para superficies duras contiene tensoactivos, materiales abrasivos, agenestes espesantes, así como micro-cápsulas en las cuales están encerrados parcial o totalmente uno o varios componentes.



72

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA A*

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Folios: 73

Radicacion : 00026624 00000000

Fecha (AMD): 2000-04-18 16:30:07

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [✓]

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante 1 []
- Nombre e identificación del Inventor 1 []
- Título o nombre de la Invención 1 []
- Descripción 48 a 67 []
- Reivindicaciones 68 y 69 []
- Resumen 70 []
- Comprobante de Pago 1 []

COMPLETA [✓]

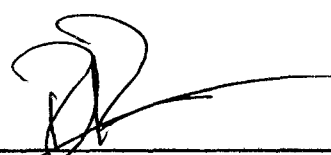
INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []


 Firma Responsable

Fecha: _____

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

75

73

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-028624

Fecha: 25 de abril del 2000

Se certifica que:

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

domiciliado(a) en Dusseldorf - Alemania

al doctor GUSTAVO HOLMANN RESTREPO

Representante en Santafé de Bogotá D.C. El
mismo

Facultad para desistir si.

Revisado

Carrera 13 N° 27-00 Pisos 5° y 10°
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

2000-04-25
430

EXPEDIENTE 00-028624

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

- SI** [x] **NO** [] **NO APLICABLE** [] Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).
- SI** [x] **NO** [] **NO APLICABLE** [] Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).
- SI** [x] **NO** [] **NO APLICABLE** [] Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000).
- SI** [x] **NO** [] **EXTEMPORANEAMENTE** [] Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de París.
- SI** [x] **NO** [] **NO APLICABLE** [] Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.
- SI** [x] **NO** [] **NO APLICABLE** [] Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).
- SI** [x] **NO** [] **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS:

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- SI** [x] **NO** [] Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,
- SI** [x] **NO** [] Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 25 de abril del 2000.



EXAMINADOR JURIDICO

PRIMER EXAMEN DE FORMA

2000-05-25
430

Radicación no 00-28624

Concepto Técnico no 773 Clasificación Internacional de Patentes C11D 3/14 3/37

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

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

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

Santa Fe de Bogotá, D.C., 25- Y- 00

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

78
28

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

1er examen de forma

CONCEPTO TÉCNICO No. 773

EXPEDIENTE No. 0-28624

IPC: C11D3/14, 3/37

Se debe complementar el título indicando que se trata de un agente acuoso espesado que contiene microcápsulas.

La reivindicación 1 tal como se presenta es muy general ya que se debe indicar el tipo de componente que se encuentra encerrado en las microcápsulas y la proporción en que se encuentran cada uno de los componentes del agente de limpieza.

La reivindicación 4 debe indicar la relación en que se encuentra el tensoactivo aniónico a no iónico.

De acuerdo con las observaciones realizar las correcciones necesarias presentando NUEVO CAPÍTULO REIVINDICATORIO COMPLETO, de tal forma que sea claro y preciso.

Anexar nuevas tarjetas de archivo temático y de propietario y el extracto para publicación.

202001

Examinador Técnico de Patentes

Santa Fe de Bogotá, D.C. 25 de mayo de 2000

79
77

EXPEDIENTE 00-28624

2000 06-01
430

AUTO 1170

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor Gustavo Hollman Restrepo, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

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

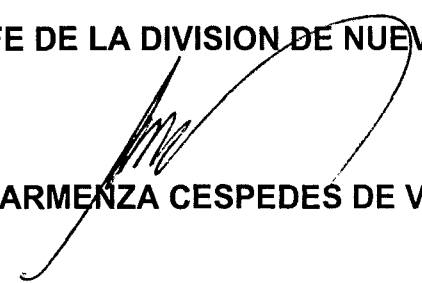
ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

30 MAY 2000

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los _____

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., **01 JUN 2000** notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA