

U. Y.
A.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

04-51039

54. TITULO

SISTEMA DE LIMPIEZA QUE INCLUYE UNA COMPOSICION EN POLVO DISPUESTA

EN UN RECIPIENTE SOLUBLE EN AGUA

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

C11D 17/04

71. SOLICITANTE

COLGATE - PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO

NEW YORK, NEW YORK, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

RAMIRO CASTRO DUQUE

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

PETITORIO

AS: 94.134



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 04051039 00000000 Folios: 49
 Fecha (IMP): 2004-06-01 17:50:06
 Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2029 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

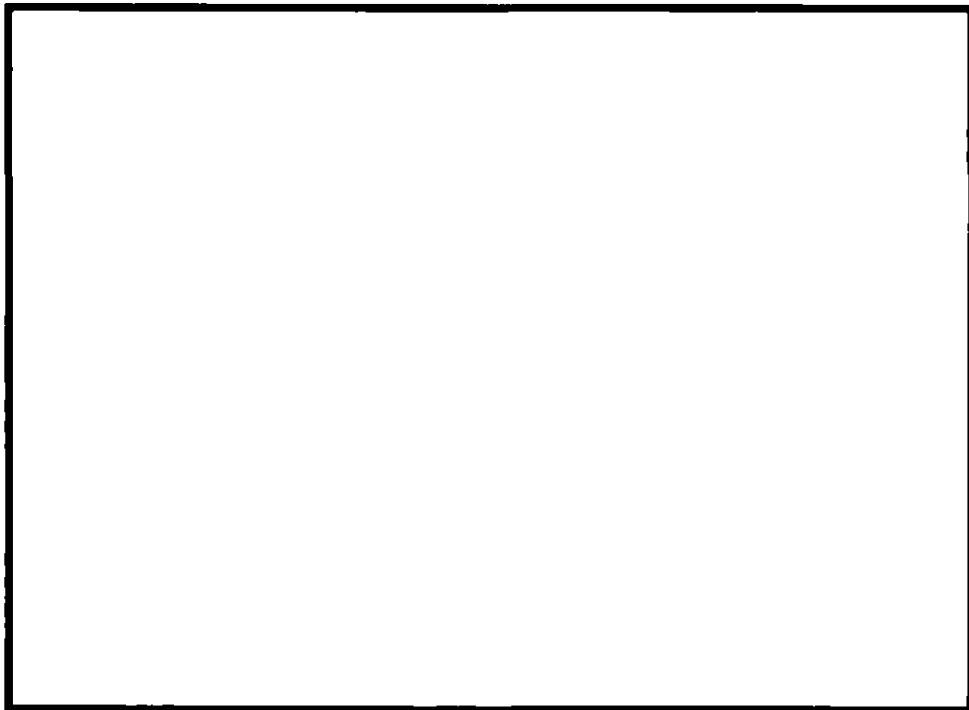
1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad.	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: COLGATE - PALMOLIVE COMPANY Dirección: 300 Park Avenue, New York, NY 10022, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos Lugar de Constitución: Estados Unidos Teléfono: Fax: E-mail:		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: RAMIRO CASTRO DUQUE Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9 Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700 E-mail:		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>170.322</u> TP <u>1003</u>
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Steven Zabarylo Dirección: #10-455 Apache Court, Mississauga, Ontario L4Z 3W8, Canadá Nacionalidad o Domicilio: Canadá		
5 PCT (88) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US02/36658</u> Fecha <u>14-11-2002</u> Publicación Internacional No. <u>WO 03/044154 A1</u> Fecha <u>30-05-2003</u>			
Título (54): <u>SISTEMA DE LIMPIEZA QUE INCLUYE UNA COMPOSICIÓN EN POLVO DISPUESTA EN UN RECIPIENTE SOLUBLE EN AGUA</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C11D 19/04</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	US	16-11-2001	09/683.087
9 Comprobante de pago No. <u>04-31162</u> Fecha <u>junio 1, 2004</u>			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$422.000
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, al fuere el caso. Protocolo No. 131
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros Tarjeta de Propietarios

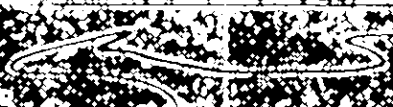
11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

Sobre la concesión de la patente

NOMBRE: RAMIRO CASTRO DUQUE



FRMA: [Illegible]

CO: C-170-322 de Bogotá / TPE 1003 del C.S.J.

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

37

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04051839 00000000 Folios: 49
Fecha (AMD): 2004-06-01 17:58:06
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NNCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 31,627
FECHA : ABRIL 21 DE 2004

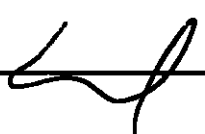
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	21732340	21/04/2004	11,906,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

4

PATENTE ☒ PCT/US02/36658 MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

SOLICITANTES/ S. RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES COLGATE - PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO NEW YORK, NEW YORK, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

APODERADO RAMIRO CASTRO DUQUE

TITULO SISTEMA DE LIMPIEZA QUE INCLUYE UNA COMPOSICION EN POLVO DISPUESTA EN UN RECI-
PIENTE SOLUBLE EN. CLASIFICACION

EXPEDIENTE No. FECHA DE SOLICITUD ROLLO MICROFILM

CERTIFICADO No. FECHA DE CONCESION VIGENCIA DESDE HASTA

PRORROGA CAMBIO DE NOMBRE

TRASPASO A

INVENTOR (ES) STEVEN ZABARYLO

OTROS

OFICINA DE COMUNICACIONES

✓

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
30 May 2003 (30.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/044154 A1

(51) International Patent Classification⁷: C11D 17/04, 1/83, 3/395, 3/39

(21) International Application Number: PCT/US02/36658

(22) International Filing Date:
14 November 2002 (14.11.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/683,087 16 November 2001 (16.11.2001) US

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
[US/US]; 300 Park Avenue, New York, NY 10022 (US).

(72) Inventor: ZABARYLO, Steven; #10-455 Apache Court, Mississauga, Ontario L4Z 3W8 (CA).

(74) Agents: NANFELDT, Richard, E. et al.: Colgate-Palmolive Company, 909 River Road, P.O. Box 1343, Piscataway, NJ 08855-1343 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

Declarations under Rule 4.17:
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: CLEANING SYSTEM INCLUDING A POWDERED CLEANING COMPOSITION DISPOSED IN A WATER SOLUBLE CONTAINER

(57) Abstract: A water soluble container having disposed therein a powdered cleaning composition containing at least one nonionic surfactant, a perfume and an anionic surfactant, a multivalent salt, an alpha hydroxy aliphatic acid, an alkali metal bicarbonate, and a bleach compound, wherein the composition does not contain more than 7% by weight of water.



WO 03/044154 A1

**CLEANING SYSTEM INCLUDING A POWDERED CLEANING COMPOSITION
DISPOSED IN A WATER SOLUBLE CONTAINER**

Field of the Invention

5 This invention relates to a water soluble sachet containing a powdered cleaning composition having excellent foaming properties and excellent grease cutting properties designed in particular for cleaning hard surfaces and which is effective in removing grease soil and/or bath soil and in leaving unrinsed surfaces with a shiny appearance.

10 **Background of the Invention**

 In recent years all-purpose liquid detergents have become widely accepted for cleaning hard surfaces, e.g., painted woodwork and panels, tiled walls, wash bowls, bathtubs, linoleum or tile floors, washable wall paper, etc. Such all-purpose liquids comprise clear and opaque aqueous mixtures of water-soluble synthetic organic
15 detergents and water-soluble detergent builder salts. In order to achieve comparable cleaning efficiency with granular or powdered all-purpose cleaning compositions, use of water-soluble inorganic phosphate builder salts was favored in the prior art all-purpose liquids. For example, such early phosphate-containing compositions are described in U.S. Patent Nos. 2,560,839; 3,234,138; 3,350,319; and British Patent No. 1,223,739.

20 In view of the environmentalist's efforts to reduce phosphate levels in ground water, improved all-purpose liquids containing reduced concentrations of inorganic phosphate builder salts or non-phosphate builder salts have appeared. A particularly useful self-opacified liquid of the latter type is described in U.S. Patent No. 4,244,840.

 However, these prior art all-purpose liquid detergents containing detergent
25 builder salts or other equivalent tend to leave films, spots or streaks on cleaned unrinsed surfaces, particularly shiny surfaces. Thus, such liquids require thorough rinsing of the cleaned surfaces which is a time-consuming chore for the user.

 In order to overcome the foregoing disadvantage of the prior art all-purpose liquid, U.S. Patent No. 4,017,409 teaches that a mixture of paraffin sulfonate and a

reduced concentration of inorganic phosphate builder salt should be employed.

However, such compositions are not completely acceptable from an environmental point of view based upon the phosphate content. On the other hand, another alternative to achieving phosphate-free all-purpose liquids has been to use a major proportion of a mixture of anionic and nonionic detergents with minor amounts of glycol ether solvent and organic amine as shown in U.S. Patent No. 3,935,130. Again, this approach has not been completely satisfactory and the high levels of organic detergents necessary to achieve cleaning cause foaming which, in turn, leads to the need for thorough rinsing which has been found to be undesirable to today's consumers.

Another approach to formulating hard surfaced or all-purpose liquid detergent composition where product homogeneity and clarity are important considerations involves the formation of oil-in-water (o/w) microemulsions which contain one or more surface-active detergent compounds, a water-immiscible solvent (typically a hydrocarbon solvent), water and a "cosurfactant" compound which provides product stability. By definition, an o/w microemulsion is a spontaneously forming colloidal dispersion of "oil" phase particles having a particle size in the range of 25 to 800 Å in a continuous aqueous phase.

In view of the extremely fine particle size of the dispersed oil phase particles, microemulsions are transparent to light and are clear and usually highly stable against phase separation.

Patent disclosures relating to use of grease-removal solvents in o/w microemulsions include, for example, European Patent Applications EP 0137615 and EP 0137616 - Herbots et al; European Patent Application EP 0160762 - Johnston et al; and U.S. Patent No. 4,561,991 - Herbots et al. Each of these patent disclosures also teaches using at least 5% by weight of grease-removal solvent.

It also is known from British Patent Application GB 2144763A to Herbots et al, published March 13, 1985, that magnesium salts enhance grease-removal performance of organic grease-removal solvents, such as the terpenes, in o/w

microemulsion liquid detergent compositions. The compositions of this invention described by Herbots et al. require at least 5% of the mixture of grease-removal solvent and magnesium salt and preferably at least 5% of solvent (which may be a mixture of water-immiscible non-polar solvent with a sparingly soluble slightly polar solvent) and at least 0.1% magnesium salt.

However, since the amount of water immiscible and sparingly soluble components which can be present in an o/w microemulsion, with low total active ingredients without impairing the stability of the microemulsion is rather limited (for example, up to 18% by weight of the aqueous phase), the presence of such high quantities of grease-removal solvent tend to reduce the total amount of greasy or oily soils which can be taken up by and into the microemulsion without causing phase separation.

U.S. Patent 6,037,319 teaches a water soluble sachet containing a cleaning composition containing an alcohol and hexylene glycol.

U.S. Patent 5,783,541 teaches a dishwashing composition disposed in a water soluble film, wherein the water soluble film is coated with a water dissolvable glue.

UK Patent Application GB2355269A teaches a pouched liquid cleaning composition containing an alkoxyated amine.

U.S. Patent 6,136,776 teaches a pouched liquid cleaning composition containing a quaternary ammonium compound.

U.S. Patent 6,037,319 teaches a pouched liquid cleaning composition containing an alkylene glycol.

Summary of the Invention

The present invention provides a cleaning system comprising a water soluble sachet containing a powdered cleaning composition having excellent high foaming properties and excellent grease cutting property which, when diluted in a bucket, is suitable for cleaning hard surfaces such as plastic, vitreous and metal surfaces having a shiny finish, oil stained floors, automotive engines and other engines. More particularly, the improved cleaning compositions, with excellent high foaming properties

and excellent grease cutting property exhibit good grease soil removal properties due to the improved interfacial tensions, when used diluted and leave the cleaned surfaces shiny without the need of or requiring only minimal additional rinsing or wiping. The latter characteristic is evidenced by little or no visible residues on the unrinsed cleaned surfaces and, accordingly, overcomes one of the disadvantages of prior art products.

In one aspect, the invention generally provides a stable, water soluble sachet made of a water soluble thermoplastic wherein the sachet contains a powdered cleaning composition which comprises approximately by weight:

- (a) 10% to 20% of an anionic surfactant;
- (b) 0.1% to 5% of a nonionic surfactant;
- (c) 5% to 15% of a multivalent salt;
- (d) 15% to 30% of an alpha hydroxy aliphatic acid such as citric acid;
- (e) 0.1% to 1.5% of a perfume;
- (f) 20% to 40% of an alkali metal bicarbonate; and
- (g) 1% to 15% of a bleach compound,

wherein the composition does not contain more than 7 wt. %, more preferably 5 wt. % of water.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a water soluble sachet containing a unit dose of a powdered cleaning composition wherein the water soluble sachet is formed from a single layer of film water soluble thermo plastic such as a polyvinyl alcohol, wherein the inner layer of the film is in contact with the liquid cleaning composition and the external layer of the film does not have a water soluble glue disposed thereon.

The powdered cleaning composition contained in the water soluble sachet comprises approximately by weight:

- (a) 10% to 20%, more preferably 12% to 18% of an anionic surfactant;
- (b) 0.1% to 5%, more preferably 0.2% to 3% of a nonionic surfactant;
- (c) 5% to 15%, more preferably 7% to 13% of a multivalent salt;

(d) 15% to 30%, more preferably 18% to 27% of an alpha hydroxy aliphatic acid such as citric acid;

(e) 0.1% to 1.5%, more preferably 0.3% to 1.3% of a perfume;

(f) 20% to 40%, more preferably 25% to 35% of an alkali metal bicarbonate;

5 and

(g) 1% to 15%, more preferably 4% to 14% of a bleach compound.

As used herein and in the appended claims the term "perfume" is used in its ordinary sense to refer to and include any non-water soluble fragrant substance or mixture of substances including natural (i.e., obtained by extraction of flower, herb, blossom or plant), artificial (i.e., mixture of natural oils or oil constituents) and synthetically produced substance) odoriferous substances. Typically, perfumes are complex mixtures of blends of various organic compounds such as alcohols, aldehydes, ethers, aromatic compounds and varying amounts of essential oils (e.g., terpenes) such as from 0% to 80%, usually from 10% to 70% by weight, the essential oils themselves being volatile odoriferous compounds and also serving to dissolve the other components of the perfume.

In the present invention the precise composition of the perfume is of no particular consequence to cleaning performance so long as it meets the criteria of water immiscibility and having a pleasing odor. Naturally, of course, especially for cleaning compositions intended for use in the home, the perfume, as well as all other ingredients, should be cosmetically acceptable, i.e., non-toxic, hypoallergenic, etc..

The at least one nonionic surfactant used in the instant cleaning composition is selected from the group of an aliphatic ethoxylated nonionic surfactant and an aliphatic ethoxylated/propoxylated nonionic surfactant and mixtures thereof.

25 The water soluble aliphatic ethoxylated nonionic surfactants utilized in this invention are commercially well known and include the primary aliphatic alcohol ethoxylates and secondary aliphatic alcohol ethoxylates. The length of the polyethenoxy chain can be adjusted to achieve the desired balance between the hydrophobic and hydrophilic elements.

The nonionic surfactant class includes the condensation products of a higher alcohol (e.g., an alkanol containing about 8 to 16 carbon atoms in a straight or branched chain configuration) condensed with about 4 to 20 moles of ethylene oxide, for example, lauryl or myristyl alcohol condensed with about 16 moles of ethylene oxide (EO), tridecanol condensed with about 6 to 15 moles of EO, myristyl alcohol condensed with about 10 moles of EO per mole of myristyl alcohol, the condensation product of EO with a cut of coconut fatty alcohol containing a mixture of fatty alcohols with alkyl chains varying from 10 to about 14 carbon atoms in length and wherein the condensate contains either about 6 moles of EO per mole of total alcohol or about 9 moles of EO per mole of alcohol and tallow alcohol ethoxylates containing 6 EO to 11 EO per mole of alcohol.

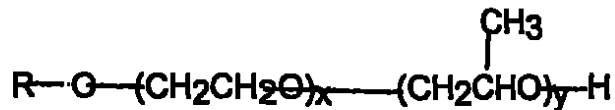
A preferred group of the foregoing nonionic surfactants are the Neodol ethoxylates (Shell Co.), which are higher aliphatic, primary alcohol containing about 9-15 carbon atoms, such as C₉-C₁₁ alkanol condensed with 4 to 10 moles of ethylene oxide (Neodol 91-8 or Neodol 91-5), C₁₂-13 alkanol condensed with 6.5 moles ethylene oxide (Neodol 23-6.5), C₁₂-15 alkanol condensed with 12 moles ethylene oxide (Neodol 25-12), C₁₄-15 alkanol condensed with 13 moles ethylene oxide (Neodol 45-13), and the like. Such ethoxamers have an HLB (hydrophobic lipophilic balance) value of about 8 to 15 and give good O/W emulsification, whereas ethoxamers with HLB values below 7 contain less than 4 ethyleneoxide groups and tend to be poor emulsifiers and poor detergents.

Additional satisfactory water soluble alcohol ethylene oxide condensates are the condensation products of a secondary aliphatic alcohol containing 8 to 18 carbon atoms in a straight or branched chain configuration condensed with 5 to 30 moles of ethylene oxide. Examples of commercially available nonionic detergents of the foregoing type are C₁₁-C₁₅ secondary alkanol condensed with either 9 EO (Tergitol 15-S-9) or 12 EO (Tergitol 15-S-12) marketed by Union Carbide.

One of the water soluble nonionic surfactants which can be utilized in this invention are an aliphatic ethoxylated/propoxylated nonionic surfactants which are depicted by the formula:



5 or



wherein R is a branched chain alkyl group having about 10 to about 16 carbon atoms, preferably an isotridecyl group and x and y are independently numbered from 1 to 20.

10 A preferred ethoxylated/propoxylated nonionic surfactant is Plurafac® 300 manufactured by BASF.

Regarding the anionic surfactant present in the powdered cleaning compositions any of the conventionally used water-soluble anionic surfactants or mixtures of said anionic surfactants and anionic surfactants can be used in this invention. As used
15 herein the term "anionic surfactant" is intended to refer to the class of anionic and mixed anionic-nonionic detergents providing deterative action.

Suitable water-soluble non-soap, anionic surfactants include those surface-active or detergent compounds which contain an organic hydrophobic group containing generally 8 to 26 carbon atoms and preferably 10 to 18 carbon atoms in their molecular
20 structure and at least one water-solubilizing group selected from the group of sulfonate, sulfate and carboxylate so as to form a water-soluble detergent. Usually, the hydrophobic group will include or comprise a C₈-C₂₂ alkyl, alkyl or acyl group. Such surfactants are employed in the form of water-soluble salts and the salt-forming cation usually is selected from the group consisting of sodium, potassium, ammonium,
25 magnesium and mono-, di- or tri-C₂-C₃ alkanolammonium, with the sodium, magnesium and ammonium cations again being preferred.

Examples of suitable sulfonated anionic surfactants are the well known higher alkyl mononuclear aromatic sulfonates such as the higher alkyl benzene sulfonates

containing from 10 to 16 carbon atoms in the higher alkyl group in a straight or branched chain, C₈-C₁₅ alkyl toluene sulfonates and C₈-C₁₅ alkyl phenol sulfonates. 

A preferred sulfonate is linear alkyl benzene sulfonate having a high content of 3- (or higher) phenyl isomers and a correspondingly low content (well below 50%) of 2- (or lower) phenyl isomers, that is, wherein the benzene ring is preferably attached in large part at the 3 or higher (for example, 4, 5, 6 or 7) position of the alkyl group and the content of the isomers in which the benzene ring is attached in the 2 or 1 position is correspondingly low. Particularly preferred materials are set forth in U.S. Patent 3,320,174.

Other suitable anionic surfactants are the olefin sulfonates, including long-chain alkene sulfonates, long-chain hydroxyalkane sulfonates or mixtures of alkene sulfonates and hydroxyalkane sulfonates. These olefin sulfonate detergents may be prepared in a known manner by the reaction of sulfur trioxide (SO₃) with long-chain olefins containing 8 to 25, preferably 12 to 21 carbon atoms and having the formula RCH=CHR₁ where R is a higher alkyl group of 6 to 23 carbons and R₁ is an alkyl group of 1 to 17 carbons or hydrogen to form a mixture of sultones and alkene sulfonic acids which is then treated to convert the sultones to sulfonates. Preferred olefin sulfonates contain from 14 to 16 carbon atoms in the R alkyl group and are obtained by sulfonating an α -olefin.

Other examples of suitable anionic sulfonate surfactants are the paraffin sulfonates containing 10 to 20, preferably 13 to 17, carbon atoms. Primary paraffin sulfonates are made by reacting long-chain α olefins and bisulfites and paraffin sulfonates having the sulfonate group distributed along the paraffin chain are shown in U.S. Patents Nos. 2,503,280; 2,507,088; 3,260,744; 3,372,188; and German Patent 735,096.

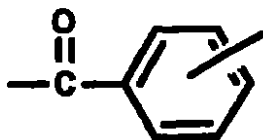
Examples of satisfactory anionic sulfate surfactants are the C₈-C₁₈ alkyl sulfate salts and the C₈-C₁₈ alkyl sulfate salts and the C₈-C₁₈ alkyl ether polyethenoxy sulfate salts having the formula R(OC₂H₄)_n OSO₃M wherein n is 1 to 12, preferably 1 to 5, and M is a solubilizing cation selected from the group consisting of sodium,

potassium, ammonium, magnesium and mono-, di- and triethanol ammonium ions. The alkyl sulfates may be obtained by sulfating the alcohols obtained by reducing glycerides of coconut oil or tallow or mixtures thereof and neutralizing the resultant product.

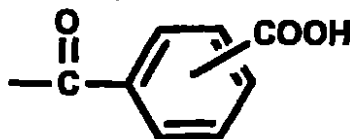
On the other hand, the alkyl ether polyethenoxy sulfates are obtained by sulfating the condensation product of ethylene oxide with a C₈-C₁₈ alkanol and neutralizing the resultant product. The alkyl sulfates may be obtained by sulfating the alcohols obtained by reducing glycerides of coconut oil or tallow or mixtures thereof and neutralizing the resultant product. On the other hand, the alkyl ether polyethenoxy sulfates are obtained by sulfating the condensation product of ethylene oxide with a C₈-C₁₈ alkanol and neutralizing the resultant product. The alkyl ether polyethenoxy sulfates differ from one another in the number of moles of ethylene oxide reacted with one mole of alkanol. Preferred alkyl sulfates and preferred alkyl ether polyethenoxy sulfates contain 10 to 16 carbon atoms in the alkyl group.

The C₈-C₁₂ alkylphenyl ether polyethenoxy sulfates containing from 2 to 6 moles of ethylene oxide in the molecule also are suitable for use in the inventive compositions. These surfactants can be prepared by reacting an alkyl phenol with 2 to 6 moles of ethylene oxide and sulfating and neutralizing the resultant ethoxylated alkylphenol.

Other suitable anionic detergents are the C₉-C₁₅ alkyl ether polyethenoxy carboxylates having the structural formula $R(OC_2H_4)_nOX$ COOH wherein n is a number from 4 to 12, preferably 5 to 10 and X is selected from the group consisting of CH₂, C(O)R₁ and



wherein R₁ is a C₁-C₃ alkylene group. Preferred compounds include C₉-C₁₁ alkyl ether polyethenoxy (7-9) C(O) CH₂CH₂COOH, C₁₃-C₁₅ alkyl ether polyethenoxy (7-9)



and C₁₀-C₁₂ alkyl ether polyethenoxy (5-7) CH₂COOH. These compounds may be prepared by condensing ethylene oxide with appropriate alkanol and reacting this reaction product with chloroacetic acid to make the ether carboxylic acids as shown in US Pat. No. 3,741,911 or with succinic anhydride or phthalic anhydride.

- 5 Obviously, these anionic detergents will be present either in acid form or salt form depending upon the pH of the final composition, with the salt forming cation being the same as for the other anionic detergents.

Of the foregoing non-soap anionic surfactants, the preferred surfactants are the C₉-C₁₅ linear alkylbenzene sulfonates and the C₁₃-C₁₇ paraffin or alkane sulfonates.

- 10 Particularly, preferred compounds are sodium C₁₀-C₁₃ alkylbenzene sulfonate and sodium C₁₃-C₁₇ alkane sulfonate.

The multivalent salt is an inorganic or organic salt of oxide of a multivalent metal cation, particularly Mg⁺⁺. The metal salt or oxide provides several benefits including improved cleaning performance in dilute usage, particularly in soft water areas.

- 15 Magnesium sulfate, either anhydrous or hydrated (e.g., heptahydrate), is especially preferred as the magnesium salt. Good results also have been obtained with magnesium oxide, magnesium chloride, magnesium acetate, magnesium propionate and magnesium hydroxide. These magnesium salts can be used with formulations at neutral or acidic pH since magnesium hydroxide will not precipitate at these pH levels.
- 20 Although magnesium is the preferred multivalent metal from which the salts (inclusive of the oxide and hydroxide) are formed, other polyvalent metal ions also can be used provided that their salts are nontoxic.

- The bleach which is used in the instant composition is selected from the group of chlorine bleach such as sodium dichloroisocyanurate, dichloro-dimethyl hydantoin and chlorinated TSP and mixtures thereof peroxygen bleach such as potassium monopersulfate.
- 25

The powdered cleaning composition of this invention may, if desired, also contain other components either to provide additional effect or to make the product more attractive to the consumer. The following are mentioned by way of example:

Colors or dyes in amounts up to 0.5% by weight; bactericides in amounts up to 1% by weight; preservatives or antioxidizing agents, such as formalin, 5-bromo-5-nitro-dioxan-1,3; 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one, 2,6-di-tert.butyl-p-cresol, etc., in amounts up to 2% by weight.

- 5 In final form, the cleaning compositions which contain less than 7 wt. %, more preferably less than 5 wt. % and most preferably less than 2 wt. % of water exhibit stability at reduced and increased temperatures. Such compositions exhibit a pH, at 1% solution, in the acid or neutral range depending on intended end use.

The compositions are easily prepared simply by combining all the ingredients in
10 a suitable vessel or container. The order of mixing the ingredients is not particularly important and generally the various ingredients can be added sequentially.

The water soluble container which can be in the form of a sachet, a blow molded capsule or other blow molded shapes, an injected molded ampoule or other injection molded shapes, or rotationally molded spheres or capsules are formed from a water
15 soluble thermoplastic resin. Water soluble plastics which may be considered for forming the container include low molecular weight and/or chemically modified polylactides; such polymers have been produced by Chronopol, Inc. and sold under the Heplon trademark. Also included in the water soluble polymer family are melt processable poly(vinyl) alcohol resins (PVA); such resins are produced by Texas Polymer Services,
20 Inc., tradenamed Vinex, and are produced under license from Air Products and Chemicals, Inc. and Monosol film produced by Chris Craft Film. Other suitable resins include poly (ethylene oxide) and cellulose derived water soluble carbohydrates. The former are produced by Union Carbide, Inc. and sold under the tradename Polyox; the latter are produced by Dow Chemical, Inc. and sold under the Methocel trademark.

25 Typically, the cellulose derived water soluble polymers are not readily melt processable. The preferred water soluble thermoplastic resin for this application is Chris Craft Film. Any number or combination of PVA resins can be used. The preferred grade, considering resin processability, container durability, water solubility characteristics, and commercial viability is Monosol film having a weight average

molecular weight range of about 55,000 to 65,000 and a number average molecular weight range of about 27,000 to 33,000.

The sachet may be formed from poly(vinyl) alcohol film. The pelletized, pre-dried, melt processable polyvinyl alcohol (PVA) resin, is feed to a film extruder. The feed material may also contain pre-dried color concentrate which uses a PVA carrier resin. Other additives, similarly prepared, such as antioxidants, UV stabilizers, anti-blocking additives, etc. may also be added to the extruder. The resin and concentrate are melt blended in the extruder. The extruder die may consist of a circular die for producing blown film or a coat hanger die for producing cast film. Circular dies may have rotating die lips and/or mandrels to modify visual appearance and/or properties.

Typical film properties are:

1. Tensile strength (125 mil, break, 50% RH) = 4,700 to 5,700 psi
2. Tensile modulus (125 mil, 50% RH) = 47,000 to 243,000 psi; preferred range is 140,000 to 150,000 psi
3. Tear resistance (mean) (ASTM-D-199gm/ml) = 900-1500
4. Impact strength (mean) (ASTM-D-1709, gm) = 600-1,000
5. 100% Elongation (mean) (ASTM-D-882, psi) = 300-600
6. Oxygen transmission (1.5 mil, 0% RH, 1 atm) = 0.0350 to 0.450 cc/100 sq. in./24 h
7. Oxygen transmission (1.5 mil, 50% RH, 1 atm) = 1.20 to 1.50 cc/100 sq. in./24 h
8. 100% modulus (mean) (ASTM-D-882, psi) = 1000-3000
9. Solubility (sec) (MSTM-205, 75°F) disintegration = 1-15; dissolution = 10-30

Typical resin properties are:

1. Glass Transition Temperature (°C) = 28 to 38; preferred is 28 to 33,
2. Weight Average Molecular Weight (Mw) = 15,000 to 95,000; preferred is 55,000-65,000

3. Number Average Molecular Weight (M_n) = 7,500 to 60,000; preferred is 27,000 to 33,000. Preferred poly(vinyl) alcohol film is formed from Monosol 7030 or Monosol 8630

The extruded film is slit to the appropriate width and wound on cores. Each core holds one reel of film. The reels of slit film are fed to either a vertical form, fill, seal machine (VFFS) or a horizontal form, fill, seal machine (HFFS). The Form, Fill, Seal machine (FFS) makes the appropriate sachet shape (cylinder, square, pillow, oval, etc.) from the film and seals the edges longitudinally (machine direction seal). The FFS machine also makes an end seal (transverse direction seal) and fills the appropriate volume of non-aqueous liquid above the initial transverse seal. The FFS machine then applies another end seal. The liquid is contained in the volume between the two end seals.

Blow molded capsules are formed from the poly(vinyl) alcohol resin having a molecular weight of about 50,000 to about 70,000 and a glass transition temperature of about 28 to 33°C. Pelletized resin and concentrate(s) are feed into an extruder. The extruder into which they are fed has a circular, oval, square or rectangular die and an appropriate mandrel. The molten polymer mass exits the die and assumes the shape of the die/mandrel combination.. Air is blown into the interior volume of the extrudate (parison) while the extrudate contacts a pair of split molds. The molds control the final shape of the package. While in the mold, the package is filled with the appropriate volume of liquid. The mold quenches the plastic. The powder is contained within the interior volume of the blow molded package.

An injection molded ampoule or capsule is formed from the poly(vinyl) alcohol resin having a molecular weight of about 50,000 to about 70,000 and a glass transition temperature of about 28 to 38°C. Pelletized resin and concentrate(s) are fed to the throat of an reciprocating screw, injection molding machine. The rotation of the screw pushes the pelletized mass forward while the increasing diameter of the screw compresses the pellets and forces them to contact the machine's heated barrel. The combination of heat, conducted to the pellets by the barrel and frictional heat,

generated by the contact of the pellets with the rotating screw, melts the pellets as they are pushed forward. The molten polymer mass collects in front of the screw as the screw rotates and begins to retract to the rear of the machine. At the appropriate time, the screw moves forward forcing the melt through the nozzle at the tip of the machine and into a mold or hot runner system which feeds several molds. The molds control the shape of the finished package. The package may be filled with liquid either while in the mold or after ejection from the mold. The filling port of the package is heat sealed after filling is completed. This process may be conducted either in-line or off-line.

A rotationally molded sphere or capsule is formed from the poly(vinyl) alcohol resin having a molecular weight of about 50,000 to about 70,000 and a glass transition temperature of about 28 to 38°C. Pelletized resin and concentrate are pulverized to an appropriate mesh size, typically 35 mesh. A specific weight of the pulverized resin is fed to a cold mold having the desired shape and volume. The mold is sealed and heated while simultaneously rotating in three directions. The powder melts and coats the entire inside surface of the mold. While continuously rotating, the mold is cooled so that the resin solidifies into a shape which replicates the size and texture of the mold. After rejection of the finished package, the liquid is injected into the hollow package using a heated needle or probe after filling, the injection port of the package is heat sealed.

The following examples illustrate the powdered cleaning compositions of the described invention. Unless otherwise specified, the proportions in the film and elsewhere in the specification are by weight.

Example 1

The following formula was prepared in wt. % by simple mixing:

	A
NaDCC (56% AvCl ₂)	20.00
Sodium bicarbonate	29.00
Citric acid	23.15
NaLAS	16.50
Dobanol 91-8	0.40
Perfume	1.00
Pigment blue	0.05
Softened water	0.40
Magnesium sulfate	9.50

The above formula was filed at a dosage of 7.5 g by the previously described method into a polyvinyl alcohol sachet having a film thickness of about 0.25 to 5 mls, more preferably 1 to 3 mls.

- 5 The sachet containing the above formulas were dissolved in one to two minutes in 500 ml of water in a vessel.

What Is Claimed:

12

1. A cleaning system which comprises approximately by weight:

(a) a water soluble container;

(b) a powdered cleaning composition disposed in said water soluble

5 container, wherein said powdered cleaning composition comprises approximately by weight:

(i) 10% to 20% of an anionic surfactant;

(ii) 0.1% to 5% of a nonionic surfactant;

(iii) 5% to 15% of a multivalent salt;

10 (iv) 15% to 30% of an alpha hydroxy aliphatic acid such as citric acid;

(v) 0.1% to 1.5% of a perfume;

(vi) 20% to 40% of an alkali metal bicarbonate; and

(vii) 1% to 15% of a bleach compound,

15 2. The system according to Claim 1 wherein said container is formed from a water soluble, melt processable polymer.

3. The system according to Claim 1 wherein said container is formed from a polyvinyl alcohol polymer.

4. The system according to Claim 2 wherein said container is a sachet, ampoule, capsule or sphere.

20 5. The system according to Claim 4 wherein said nonionic surfactant is selected from the group consisting of ethoxylated nonionic surfactants and ethoxylated/propoxylated nonionic surfactants.

6. The cleaning system according to Claim 1, wherein said anionic surfactant is a linear alkyl benzene sulfonate.

25 7. The cleaning system according to Claim 6, wherein said multivalent salt is magnesium sulfate.

8. The cleaning system according to Claim 7, wherein said bleach compound is a chlorine bleach.

9. The cleaning system according to Claim 8, wherein said alkali metal bicarbonate is sodium bicarbonate.

10. The cleaning system according to Claim 1, wherein said bleach compound is a peroxygen bleach.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/36658

23

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11D17/04 C11D1/83 C11D3/395 C11D3/39		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
G. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 198 740 A (DUNLOP JR HENRY A ET AL) 3 August 1965 (1965-08-03) the whole document	1-4
A	EP 0 414 462 A (UNILEVER PLC (GB); UNILEVER NV (NL)) 27 February 1991 (1991-02-27) the whole document	1-10
A	US 3 634 260 A (PICKIN JOHN HARLAN) 11 January 1972 (1972-01-11) the whole document	1-10
A	FR 2 666 348 A (NLN S.A. (FR)) 6 March 1992 (1992-03-06) the whole document	1-10
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box G. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
A document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 February 2003		Date of mailing of the international search report 11/03/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Diebold, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 02/36658

24

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 666 349 A (NLN S.A. (FR)) 6 March 1992 (1992-03-06) the whole document	1-10
A	US 5 622 646 A (PRETTY ALASTAIR J ET AL) 22 April 1997 (1997-04-22) example II	1-10
A	EP 0 866 118 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 23 September 1998 (1998-09-23) example 2	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2002)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/36658

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3198740	A	03-08-1965	BE 605277 A	
			DE 1130547 B	30-05-1962
			FR 1311798 A	14-12-1962
			GB 944053 A	11-12-1963
			NL 266245 A	
EP 0414462	A	27-02-1991	AU 628627 B2	17-09-1992
			AU 6115990 A	28-02-1991
			AU 625911 B2	16-07-1992
			AU 6116290 A	28-02-1991
			BR 9004151 A	03-09-1991
			BR 9004152 A	03-09-1991
			CA 2023613 A1	24-02-1991
			CA 2023614 A1	24-02-1991
			DE 69024561 D1	15-02-1996
			DE 69024561 T2	15-05-1996
			DE 69025012 D1	07-03-1996
			DE 69025012 T2	20-06-1996
			EP 0414462 A2	27-02-1991
			EP 0414463 A2	27-02-1991
			ES 2082829 T3	01-04-1996
			ES 2081937 T3	16-03-1996
			JP 3119174 A	21-05-1991
			JP 1855859 C	07-07-1994
			JP 3119175 A	21-05-1991
			JP 5071699 B	07-10-1993
			KR 9308484 B1	07-09-1993
			KR 9308479 B1	07-09-1993
			TR 24867 A	01-07-1992
			US 5160654 A	03-11-1992
			US 5132036 A	21-07-1992
			ZA 9006715 A	29-04-1992
			ZA 9006717 A	29-04-1992
US 3634260	A	11-01-1972	BE 623266 A	
			CH 451871 A	15-05-1968
			DE 1460861 A1	04-03-1971
			FR 1356936 A	03-04-1964
			GB 955896 A	22-04-1964
			NL 288374 A	
FR 2666348	A	06-03-1992	FR 2666348 A1	06-03-1992
FR 2666349	A	06-03-1992	FR 2666349 A1	06-03-1992
US 5622646	A	22-04-1997	AT 170553 T	15-09-1998
			CA 2187175 A1	19-10-1995
			DE 69504489 D1	08-10-1998
			DE 69504489 T2	20-05-1999
			EP 0754218 A1	22-01-1997
			JP 3009471 B2	14-02-2000
			JP 9511774 T	25-11-1997
			WO 9527774 A1	19-10-1995
EP 0866118	A	23-09-1998	GB 2323384 A	23-09-1998
			CA 2232205 A1	20-09-1998
			EP 0866118 A2	23-09-1998

26

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual

Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación Internacional

30 de Mayo de 2003 (30.05.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional

WO 03/044154 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes: C11D

17/04, 1/83, 3/395, 3/39

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/US02/36858

(22) Fecha de Entrega Internacional: 14 de Noviembre

de 2002 (14.11.2002)

(25) Lenguaje de entrega: Inglés

(26) Lenguaje de Publicación: Inglés

(30) Fecha de Prioridad:

09/683,087 16 de Noviembre de 2001

(16.11.2001) US

(71) Solicitante: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

[US/US]: 300 Park Avenue, New York, NY 10022

(US)

(72) Inventor: ZABARYLO, Steven; #10-455 Apache

Court, Mississauga, Ontario L4Z 3W8 (CA).

(74) Apoderado: NANFELDT, Richard, E. y

colaboradores; Colgate-Palmolive Company, 909

River Road, P.O Box 1343, Piscataway, NJ 08855-

1343 (US)

(81) Estados Designados (nacional): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,

FIM GB, GD, GE, GH, GM, HR, HY, ID, IL, IN, IS,

JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT

LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,

SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UAM UG, UZ, VN, YU,

ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (regional): patente

ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,

UG, ZM, ZW), Patente Euroasiática (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT,

BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), Patente

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones bajo la Regla 4.17

en cuanto al derecho del solicitante de solicitar y que se le conceda una patente (Regla 4.17(II)) para todas las designaciones.

en cuanto al derecho del solicitante de reivindicar la prioridad de la solicitud más temprana (Regla 4.17(III)) para todas las designaciones.

Publicado:

con el informe de búsqueda.

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, referirse a las "Notas de Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta del PCT.

(54) Título: SISTEMA DE LIMPIEZA QUE INCLUYE UNA COMPOSICIÓN EN POLVO DISPUESTA EN UN RECIPIENTE SOLUBLE EN AGUA

(57) Resumen: Un recipiente soluble en agua que tiene dispuesto en su interior una composición de limpieza en polvo que contiene al menos un tensoactivo ni iónico, un perfume y un tensoactivo aniónico, una sal multivalente, un ácido alfa-hidroxi alifático, un bicarbonato de metal alcalino, y un compuesto blanqueador, donde la composición no contiene más de 7% en peso de agua.

**UN SISTEMA LIMPIADOR QUE INCLUYE UNA
COMPOSICIÓN LIMPIADORA EN POLVO DISPUESTA
EN UN RECIPIENTE SOLUBLE EN AGUA**

27
f

RESUMEN

Un recipiente soluble en agua que tiene allí dispuesto una composición limpiadora en polvo contentiva de por lo menos un agente tensoactivo no iónico, un perfume y un agente tensoactivo aniónico.

UN SISTEMA LIMPIADOR QUE INCLUYE UNA COMPOSICIÓN LIMPIADORA EN POLVO DISPUESTA EN UN RECIPIENTE SOLUBLE EN AGUA

28
28

Campo de la Invención

Esta invención se refiere a un sachet soluble en agua que contiene una composición limpiadora en polvo, la cual tiene excelentes propiedades de formación de espuma así como excelentes propiedades de cortar la grasa, diseñado en particular para limpiar superficies duras y que resulta efectivo en eliminar las manchas de grasa y/o las manchas del baño y en dejar las superficies no enjuagadas con un aspecto brillante.

Antecedentes de la Invención

En los años recientes los detergentes líquidos todo-propósito se han hecho ampliamente aceptados para la limpieza de superficies duras, por ejemplo, maderamen y paneles pintados, paredes de azulejos, tazas de baño, bañeras, pisos de linóleo o baldosas, papel de empapelar paredes lavables, etc. Dichos líquidos todo-propósito comprenden mezclas acuosas claras y opacas de detergentes orgánicos sintéticos solubles en agua y sales mejoradoras detergentes solubles en agua. A fin de lograr una eficiencia limpiadora comparable con las composiciones limpiadoras granulares o en polvo para todo-propósito se favoreció el uso de sales inorgánicas mejoradoras de fosfato solubles en agua en los líquidos todo-propósito del arte precedente. Por ejemplo, dichas composiciones previas contentivas de fosfato son descritas en las Patentes EE.UU. Nos. 2.560.839; 3.234.138; 3.350.319 así como en la Patente británica No. 1.223.739.

En vistas de los esfuerzos ambientales por reducir los niveles de fosfato en el agua del suelo han aparecido líquidos todo-propósito mejorados contentivos de con entraciones reducidas de sales inorgánicas mejoradoras de fosfato o sales mejoradoras no-fosfato. Un líquido útil auto-opacado del tipo antes descrito es descrito por la Patente EE.UU. No. 4.244.840.

29
12

Sin embargo, estos detergentes líquidos para todo-propósito contentivos de sales detergentes mejoradoras u otros equivalentes tienden a dejar películas, puntos o vetas sobre las superficies limpias no enjuagadas, particularmente sobre las superficies brillantes. De esta manera, dichos líquidos requieren de un enjuague cuidadoso de las superficies lavadas que resulta en mayor consumo del tiempo empleado por el usuario.

A fin de solucionar la anterior desventaja del líquido todo-propósito del arte precedente, la Patente EE.UU. No. 4.017.409 enseña que se debería emplear una mezcla de sulfonato de parafina y una concentración reducida de sal mejoradora inorgánica de fosfato. Sin embargo, dichas composiciones no son completamente aceptables desde el punto de vista ambiental basado en el contenido de fosfato. Por otro lado, otra alternativa para lograr líquidos libres de fosfato todo-propósito ha sido utilizar una proporción mayor de una mezcla de detergentes aniónicos y no iónicos con cantidades menores de disolvente glicol éter y amina orgánica, como se muestra en la Patente EE.UU. No. 3.935.130. Nuevamente, este enfoque no ha sido completamente satisfactorio y los altos niveles de detergentes orgánicos necesarios para lograr la limpieza producen espuma que, a su vez, conlleva a la necesidad de un enjuague cuidadoso, que es sabido resulta indeseable para los consumidores de hoy en día.

Otro enfoque de la formulación de composiciones detergentes líquidas todo-propósito o para superficies duras en las cuales la homogeneidad y la claridad son consideraciones importantes comprende la formación de microemulsiones aceite-en-agua (o/w, siglas en inglés por oil-in-water) que contienen uno o más compuestos detergentes superficie-activos, un disolvente inmiscible en agua (característicamente un disolvente hidrocarburo), agua y un compuesto "co-agente tensoactivo" que proporciona estabilidad al producto. Por definición, una microemulsión o/w es una dispersión coloidal, que se forma espontáneamente de partículas de fase "aceite" que tienen un tamaño de partícula en el rango desde 25 hasta 800 Å en una fase acuosa continua.

En vistas del tamaño de partícula extremadamente fino de las partículas dispersas en la fase aceite, las microemulsiones son transparentes a la luz y son claras y usualmente estables contra la separación de fase.

Las revelaciones de Patente que se refieren al uso de disolventes que eliminan la grasa en las microemulsiones o/w incluyen, por ejemplo, las Solicitudes de Patente europeas EP 0137615 y EP 0137616 – Herbots y colaboradores; La Solicitud de Patente europea EP 0160762 – Johnston y colaboradores; y la Patente EE.UU. No. 4.561.991 – Herbots y colaboradores. Cada una de estas revelaciones de Patente también enseña la utilización de por lo menos 5% en peso de disolvente para eliminación de la grasa.

También se conoce a partir de la Solicitud de Patente británica GB 2144763 A a Herbots y colaboradores, publicada a 13 de marzo de 1985, que las sales de magnesio mejoran el rendimiento de eliminación de grasa de los disolventes orgánicos que eliminan la grasa, tales como terpenos, en las composiciones detergentes líquidas en microemulsión o/w. Las composiciones de esta invención descritas por Herbots y colaboradores requieren por lo menos 5% de la mezcla de disolvente de eliminación de grasa y sal de magnesio y, preferiblemente, por lo menos 5% de disolvente (que puede ser una mezcla de disolvente no-polar inmiscible en agua con un disolvente ligeramente polar escasamente soluble) y por lo menos 0,1% sal de magnesio.

Sin embargo, dado que la cantidad de componentes inmiscibles en agua y escasamente solubles que pueden estar presentes en una microemulsión o/w, con pocos ingredientes activos totales sin perjudicar la estabilidad de la microemulsión, es bastante limitado (por ejemplo, hasta 18% en peso de la fase acuosa), la presencia de dichas altas cantidades de disolvente de eliminación de grasa tiende a reducir la cantidad total de manchas de grasa o aceite que pueden ser absorbidas por la microemulsión sin causar la separación de fase.

La Patente EE.UU. No. 6.037.319 enseña un sachet soluble en agua que contiene una composición limpiadora contentiva de un alcohol y hexilenglicol.

La Patente EE.UU. No. 5.783.541 enseña una composición lavaplatos dispuesta en una película soluble en agua, donde la película soluble en agua es revestida con una cola que se disuelven en el agua.

La Solicitud de Patente UK GB2355269 A enseña una composición limpiadora líquida en bolsa que tiene una amina alcoxilada.

La Patente EE.UU. No. 6.136.776 enseña una composición limpiadora líquida en bolsa que contiene un compuesto de amonio cuaternario.

La Patente EE.UU. No. 6.037.319 enseña una composición limpiadora líquida en bolsa que contiene un alquilenglicol.

Resumen de la Invención

La presente invención proporciona un sistema limpiador que comprende un sachet soluble en agua contentivo de una composición limpiadora en polvo que tiene propiedades excelentes de alta formación de espuma y excelentes propiedades de corte de grasa el cual, cuando se diluye en una cubeta, es adecuado para la limpieza de superficies duras tales como superficies plásticas, vítreas y metálicas que tienen un acabado brillante, pisos manchados de aceite, motores automotrices y otros motores. Más particularmente, las composiciones limpiadoras mejoradas, con excelentes propiedades de formación de alta espuma y excelentes propiedades de corte de grasa, muestran buenas propiedades de eliminación de las manchas de grasa debido a las tensiones interfaciales mejoradas, cuando se utilizan diluidas y dejan las superficies limpias brillantes sin necesidad de, o requiriendo únicamente una cantidad mínima de, enjuague o restregado adicional. La última característica está evidenciada por residuos escasos o no visibles sobre las superficies limpias no enjuagadas y, de acuerdo con ello, soluciona una de las desventajas de los productos del arte precedente.

En un aspecto, la invención proporciona de manera general un sachet soluble en agua, estable, elaborado de material termoplástico soluble en agua, donde el sachet contiene una composición limpiadora en polvo que comprende, aproximadamente en peso:

- 
- (a) 10% hasta 20% de un agente tensoactivo aniónico;
 - (b) 0,1% hasta 5% de un agente tensoactivo no iónico;
 - (c) 5% hasta 15% de una sal multivalente;
 - (d) 15% hasta 30% de un ácido alfa hidroxil alifático tal como el ácido cítrico;
 - (e) 0,1% hasta 1,5% de un perfume;
 - (f) 20% hasta 40% de un bicarbonato de metal alcalino; y
 - (g) 1% hasta 15% de un compuesto blanqueador,
- donde la composición no contiene más de 7% en peso, más preferiblemente 5% en peso de agua.

Descripción Detallada de la Invención

La presente invención se refiere a un sachet soluble en agua contentivo de una dosis unitaria de una composición limpiadora en polvo, donde el sachet soluble en agua es formado a partir de una sola capa de una película termoplástica soluble en agua, tal como alcohol polivinílico, donde la capa interna de la película está en contacto con la composición limpiadora líquida y la capa externa de la película no tiene cola soluble en agua allí dispuesta.

La composición limpiadora en polvo contenida en el sachet soluble en agua comprende, aproximadamente en peso:

- (a) 10% hasta 20%, más preferiblemente 12% hasta 18% de un agente tensoactivo aniónico;
- (b) 0,1% hasta 5%, más preferiblemente 0,2% hasta 3%, de un agente tensoactivo no iónico;
- (c) 5% hasta 15%, más preferiblemente 7% hasta 13%, de una sal multivalente;
- (d) 15% hasta 30%, más preferiblemente 18% hasta 27%, de un ácido alfa hidroxil alifático tal como el ácido cítrico;
- (e) 0,1% hasta 1,5%, más preferiblemente 0,3% hasta 1,3%, de un perfume;
- (f) 20% hasta 40%, más preferiblemente 25% hasta 35%, de un bicarbonato de metal alcalino; y

(g) 1% hasta 15%, más preferiblemente 4% hasta 14%, de un compuesto blanqueador.

Conforme se emplea en la presente así como en las reivindicaciones anexas, el término "perfume" se utiliza en su sentido ordinario para referirse e incluyendo cualquier sustancia fragante no soluble en agua o mezcla de sustancias incluyendo sustancias naturales (es decir, aquellas obtenidas por extracción de flores, hierbas, capullos o plantas), artificiales (es decir, mezclas de aceites naturales o constituyentes de aceites) y sustancias odoríferas producidas sintéticamente. Característicamente, los perfumes son mezclas complejas de combinaciones de varios compuestos orgánicos, tales como alcoholes, aldehídos, éteres, compuestos aromáticos y cantidades variables de aceites esenciales (por ejemplo, terpenos), tales como desde 0% hasta 80%, usualmente desde 10% hasta 70% en peso, siendo los aceites esenciales ellos mismos compuestos odoríferos volátiles y sirviendo también para disolver los otros componentes del perfume.

En la presente invención, la composición precisa del perfume no es de consecuencia particular para el rendimiento limpiador siempre y cuando cumpla con los criterios de inmiscibilidad en agua y tenga un olor agradable. Por supuesto que, especialmente para las composiciones limpiadoras ideadas para uso en el hogar, el perfume así como los demás ingredientes deberán ser cosméticamente aceptables, es decir, no tóxicos, hipoalergénicos, etc.

Dicho por lo menos un agente tensoactivo no iónico utilizado en la composición limpiadora actual es seleccionado a partir del grupo compuesto por un agente tensoactivo no iónico etoxilado alifático y un agente tensoactivo alifático etoxilado / no iónico propoxilado y las mezclas de los mismos.

Los agentes tensoactivos etoxilados alifáticos solubles en agua utilizados en esta invención son comercialmente bien conocidos e incluyen etoxilados primarios de alcohol alifático y etoxilados secundarios de alcohol alifático. La extensión de la cadena polietenoxi puede ser ajustada para lograr el equilibrio deseado entre los elementos hidrofóbicos e hidrofílicos.

La clase de agente tensoactivo no iónico incluye los productos de condensación de un alcohol superior (es decir, un alcohol contentivo de aproximadamente 8 hasta 16 átomos de carbono en una configuración de cadena recta o ramificada) condensado con aproximadamente 4 hasta 20 moles de óxido de etileno, por ejemplo, alcohol laurílico o miristílico condensado con aproximadamente 16 moles de óxido de etileno (EO), tridecanol condensado con aproximadamente 6 hasta 15 moles de EO, alcohol miristílico condensado con aproximadamente 10 moles de EO por mol de alcohol miristílico, el producto de condensación de EO con un corte de alcohol graso de nuez de coco contentivo de una mezcla de alcoholes grasos con cadenas alquilo que varían desde 10 hasta aproximadamente 14 átomos de carbono de extensión y donde el condensado contiene tanto aproximadamente 6 moles de EO por mol de alcohol total o aproximadamente 9 moles de EO por mol de alcohol y etoxilatos de alcohol de sebo contentivos de 6 EO hasta 11 EO por mol de alcohol.

Un grupo preferido de los agentes tensoactivos no iónicos anteriormente mencionados son los etoxilatos Neodol (Shell Co.), que son alcoholes primarios alifáticos superiores, los cuales contienen aproximadamente 9 hasta 15 átomos de carbono, tales como C_9 - C_{11} alcohol condensado con 4 hasta 10 moles de óxido de etileno (Neodol 91-8 o Neodol 91-5), C_{12-13} alcohol condensado con 6,5 moles de óxido de etileno (Neodol 23-6,5), C_{12-15} alcohol condensado con 12 moles de óxido de etileno (Neodol 25-12), C_{14-15} alcohol condensado con 13 moles de óxido de etileno (Neodol 45-13) y similares. Dichos etoxámeros tienen un valor HLB (balance hidrofóbico lipofílico) de aproximadamente 8 hasta 15 y dan una buena emulsión O/W, mientras los etoxámeros con valores HLB por debajo de 7 contienen menos que 4 grupos de óxido de etileno y tienden a ser emulsionantes pobres y detergentes pobres.

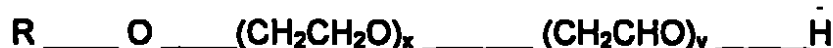
Los condensados alcohol óxido de etileno solubles en agua adicionales satisfactorios son los productos de condensación de un alcohol alifático secundario que contiene desde 8 hasta 18 átomos de carbono en una configuración de cadena recta o ramificada condensados con 5 hasta 30 moles de óxido de etileno. Ejemplos

de detergentes no iónicos comercialmente disponibles del tipo anterior son el alcohol secundario C₁₁-C₁₅ condensado con 9 EO (Tergitol 15-S-9) ó 12 EO (Tergitol 15-S-12) comercializado por Union Carbide.

Uno de los agentes tensoactivos no iónicos solubles en agua que pueden ser utilizados en esta invención son los agentes tensoactivos no iónicos alifáticos etoxilados / no iónicos propoxilados que son trazados por la fórmula:



o



donde R es un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene aproximadamente 10 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, preferiblemente un grupo isotridecilo y donde x así como y son independientemente numerados desde 1 hasta 20. Un agente tensoactivo no iónico etoxilado / propoxilado preferido es PlurafacR 300 manufacturado por BASF.

En relación con el agente tensoactivo aniónico presente en las composiciones limpiadoras en polvo, en la presente invención se puede utilizar cualquiera de los agentes tensoactivos aniónicos solubles en agua convencionalmente utilizados o mezclas de dichos agentes tensoactivos aniónicos y agentes tensoactivos aniónicos. Conforme se emplea en el presente, el término "agente tensoactivo aniónico" trata de referirse a la clase de detergentes aniónicos y mezclados aniónicos – no iónicos que proporcionan acción detergente.

Los agentes tensoactivos aniónicos, sin jabón, solubles en agua incluyen aquellos compuestos detergentes o de superficie-activos que contienen un grupo hidrofóbico orgánico contentivo, en general, desde 8 hasta 26 átomos de carbono y, de preferencia, desde 10 hasta 18 átomos de carbono en su estructura molecular y por lo menos un grupo que solubiliza en agua seleccionado a partir del grupo de sulfonato, sulfato y carboxilato de modo de formar un detergente soluble en agua. Usualmente, el grupo hidrofóbico incluirá o comprenderá un grupo C₈-C₂₂ alquilo, alquilo o acilo. Dichos agentes tensoactivos son empleados en la forma de sales

solubles en agua y el catión de formación de sal usualmente es seleccionado a partir del grupo que consiste de sodio, potasio, amonio, magnesio y mono-, di- o tri-C₂-C₃ alcanolamonio, siendo los cationes sodio, magnesio y amonio los preferidos.

Ejemplos de los agentes tensoactivos aniónicos sulfonados adecuados son los sulfonatos aromáticos mononucleares alquilo superior bien conocidos, tales como los alquil benceno sulfonatos superiores contentivos desde 10 hasta 16 átomos de carbono en el grupo alquilo superior en una cadena recta o ramificada, C₈-C₁₅ alquil toluen sulfonatos y C₈-C₁₅ alquil fenol sulfonatos.

Un sulfonato preferido es el alquil benceno sulfonato lineal que tiene un alto contenido de isómeros 3- (o superior) fenilo y un bajo contenido correspondiente (por debajo del 50%) de isómeros 2- (o inferior) fenilo, o sea, donde el anillo benceno es preferiblemente unido en gran parte en la posición 3 ó superior (por ejemplo, 4, 5, 6 ó 7) del grupo alquilo y el contenido de los isómeros en el cual el anillo benceno se une en la posición 2 ó 1 es correspondientemente bajo. Los materiales particularmente preferidos son aquellos especificados en la Patente EE.UU. NO. 3.320.174.

Otros agentes tensoactivos aniónicos adecuados son los sulfonatos de olefina, incluyendo los alqueno sulfonatos de cadena extensa, los hidroxialcano sulfonatos de cadena extensa o las mezclas de alqueno sulfonatos e hidroxialcano sulfonatos. Estos detergentes de sulfonato de olefina pueden ser preparados de una manera conocida mediante la reacción de trióxido de azufre (SO₃) con olefinas de cadena extensa que contienen desde 8 hasta 25, preferiblemente 12 hasta 21 átomos de carbono y que tienen la fórmula RCH = CHR₁, donde R es un grupo alquilo superior de 6 hasta 23 carbonos y R₁ es un grupo alquilo de 1 hasta 17 carbonos o hidrógeno, para formar una mezcla de sulfonas y ácidos alqueno sulfónicos que luego es tratado para convertir las sulfonas en sulfonatos. Los sulfonatos de olefina preferidos contienen desde 14 hasta 16 átomos de carbono en el grupo R alquilo y se obtienen sulfonando una α -olefina.

Otros ejemplos de agentes tensoactivos de sulfonato aniónico adecuados son los sulfonatos de parafina contentivos desde 10 hasta 20, preferiblemente 13 hasta

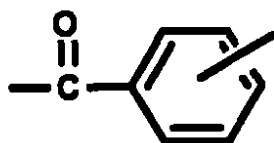
17, átomos de carbono. Los sulfonatos de parafina primarios son elaborados mediante la reacción de las alfa olefinas de cadena extensa y bisulfitos; los sulfonatos de parafina que tienen el grupo sulfonato distribuido a lo largo de la cadena parafina se muestran en las Patentes EE.UU. Nos. 2.503.280, 2.507.088, 3.260.744, 3.372.188 y la Patente alemana No. 735.096.

Ejemplos de agentes tensoactivos aniónicos satisfactorios son las sales de C_8-C_{18} alquil sulfato y las sales de C_8-C_{18} alquil sulfato y las sales de C_8-C_{18} alquil éter polietenoxi sulfato que tienen la fórmula $R(OC_2H_4)_n OSO_3M$, donde n es 1 hasta 12, preferiblemente 1 hasta 5, y M es un catión de solubilidad seleccionado a partir del grupo que consiste de iones sodio, potasio, amonio, magnesio y mono-, di- y trietanol amonio. Los alquil sulfatos pueden ser obtenidos sulfatando los alcoholes obtenidos reduciendo los glicéridos a aceite de nuez de coco o sebo o mezclas de los mismos, y neutralizando el producto resultante.

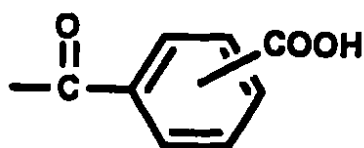
Por otro lado, los sulfatos alquil éter polietenoxi son obtenidos sulfatando el producto de condensación de óxido de etileno con un C_8-C_{18} alcohol y neutralizando el producto resultante. Los alquil sulfatos pueden ser obtenidos sulfatando los alcoholes obtenidos reduciendo los glicéridos de aceite de nuez de coco o sebo o las mezclas de los mismos y neutralizando el producto resultante. Por otro lado, los alquil éter polietenoxi sulfatos son obtenidos sulfatando el producto de condensación de óxido de etileno con un C_8-C_{18} alcohol y neutralizando el producto resultante. Los alquil éter polietenoxi sulfatos difieren entre si en el número de moles de óxido de etileno que se hace reaccionar con un mol de alcohol. Los alquil sulfatos preferidos y los alquil éter polietenoxi sulfatos contienen 10 hasta 16 átomos de carbono en el grupo alquilo.

Los C_8-C_{12} alquilfenil éter polietenoxi sulfonatos contentivos desde 2 hasta 6 moles de óxido de etileno en la molécula también son adecuados para utilizarse en las composiciones de la invención. Estos agentes tensoactivos pueden ser preparados reaccionando un alquil fenol con 2 hasta 6 moles de óxido de etileno y sulfatando y neutralizando el alquilfenol etoxilado resultante.

Otros detergentes aniónicos adecuados son los C₈-C₁₅ alquil éter polietenoxil carboxilatos que tienen la fórmula estructural R(OC₂H₄)_nOX COOH donde n es un número que alcanza desde 4 hasta 12, preferiblemente 5 hasta 10 y X es seleccionado a partir del grupo que consiste de CH₂, C(O)R₁ y



donde R₁ es un grupo C₁-C₃ alquileo. Los compuestos preferidos incluyen C₈-C₁₁ alquil éter polietenoxi (7-9) C(O)CH₂ CH₂COOH, C₁₃-C₁₅ alquil éter polietenoxi (7-9)



y C₁₀-C₁₂ alquil éter polietenoxi (5-7) CH₂COOH. Estos compuestos pueden ser preparados condensando óxido de etileno con el alcohol adecuado y reaccionando este producto de reacción con ácido cloroacético para elaborar los ácidos éter carboxílicos, tal como se demuestra en la Patente EE.UU. NO. 3.741.911, o con anhídrido succínico o anhídrido ftálico.

Obviamente, estos detergentes aniónicos estarán presentes en forma ácida o en forma sal, dependiendo del pH de la composición final, siendo la sal que forma el catión la misma que para los demás detergentes aniónicos.

De los anteriores agentes tensoactivos aniónicos sin-jabón mencionados, los agentes tensoactivos preferidos son los alquilbenceno sulfonatos C₈-C₁₅ lineales y los C₁₃-C₁₇ parafina o alcano sulfonatos. Los compuestos particularmente preferidos son el C₁₀-C₁₃ alquilbenceno sulfonato de sodio y el C₁₃-C₁₇ alcano sulfonato de sodio.

La sal multivalente es una sal de óxido inorgánica u orgánica de un catión de metal multivalente, particularmente Mg⁺⁺. La sal metálica u óxido proporciona varios beneficios incluyendo un rendimiento limpiador mejorado en uso diluido,

particularmente en las áreas de aguas dulces. El sulfato de magnesio, sea anhidro o hidratado (es decir, heptahidrato), resulta especialmente preferido como la sal de magnesio. Se han obtenido buenos resultados con óxido de magnesio, cloruro de magnesio, acetato de magnesio, propionato de magnesio y el hidróxido de magnesio. Estas sales de magnesio puede emplearse con formulaciones de pH neutro o ácido dado que el hidróxido de magnesio no se precipitará a estos niveles de pH. Aunque el magnesio es el metal multivalente preferido a partir del cual se forman las sales (inclusive de óxido e hidróxido), otros iones de metal polivalente pueden ser utilizados a condición que sus sales no sean tóxicas.

El blanqueador que se utiliza en la presente composición es seleccionado a partir del grupo de blanqueadores de cloro, tales como dicloroisocianurato de sodio, dicloro - dimetil hidantoina y TSP clorado y las mezclas de los mismos con blanqueador peroxígeno, tal como monopersulfato de potasio.

La composición limpiadora en polvo de esta invención puede, si se desea, contener también otros componentes sea par suplir un efecto adicional o hacer que el producto sea más atractivo para el consumidor. Los especificados a continuación se mencionan a modo de ejemplo:

Colores o tintes en cantidades de hasta 0,5% en peso; bactericidas en cantidades de hasta 1% en peso; preservativos o agentes antioxidantes, tales como formalina, 5-bromo-5-nitro-dioxan-1,3; 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 2,6-di-tert.butil-p-cresol, etc., en cantidades de hasta 2% en peso.

En la forma final, las composiciones limpiadoras que contienen menos del 7% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso, y todavía más preferiblemente menos del 2% en peso de agua muestran estabilidad ante las temperaturas reducidas e incrementadas. Dichas composiciones muestran un pH, en una solución al 1%, en el rango ácido o neutro, dependiendo del uso final que se les habrá de dar.

Las composiciones son fácilmente preparadas simplemente combinando todos los ingredientes en un recipiente adecuado. El orden de mezcla de los

ingredientes no resulta particularmente importante y, en general, los diferentes ingredientes pueden ser agregados en secuencia.

El recipiente soluble en agua puede ser en forma de un sachet, una cápsula moldeada por soplado u otras formas moldeadas por soplado, una ampolla moldeada inyectada u otras formas moldeadas por inyección, o se forman esferas o cápsulas moldeadas por rotación a partir de una resina termoplástica soluble en agua. Los plásticos solubles en agua que pueden ser considerados para la formación del recipiente incluyen los poliláctidos de bajo peso molecular y/o químicamente modificados; dichos polímeros han sido producidos por Chronopol, Inc. y vendidos bajo la Marca de Fábrica Heplon. También incluidos en la familia polímeros solubles en agua se encuentran las resinas de alcohol poli(vinílico) (PVA) capaces de ser procesadas por fusión; dichas resinas son producidas por Texas Polymer Services, Inc., bajo la marca Vinex y son producidas bajo licencia de Air Products and Chemicals, Inc. y la película Monosol producida por Chris Craft Film. Las otras resinas adecuadas incluyen el poli(etilen óxido) y la celulosa derivada de carbohidratos solubles en agua. Las primeras son producidas por Union Carbide, Inc. y vendidas bajo el nombre comercial Polyox; las últimas son producidas por Dow Chemical, Inc. y vendidas bajo la marca de fábrica Methocel. Característicamente, los polímeros solubles en agua derivados de celulosa no son procesables por fusión rápidamente. La resina termoplástica soluble en agua preferida para esta aplicación es Chris Craft Film. Se puede emplear cualquier cantidad o combinación de resinas PVA. El grado preferido, tomando en consideración la capacidad de procesamiento de la resina, la durabilidad del recipiente, las características de solubilidad en agua y la viabilidad comercial, es la película Monosol que tiene un peso molecular promedio en el rango desde aproximadamente 55.000 hasta 65.000 y un número molecular promedio en el rango desde aproximadamente 27.000 hasta 33.000.

El sachet puede ser formado a partir de una película de alcohol poli(vinílico). La resina de alcohol polivinílico (PVA) procesable por fusión, en gránulos, presecada, es alimentada a una extrusora de película. El material alimentado

también puede contener concentrado de color previamente secado que utiliza una resina vehículo PVA. Otros aditivos preparados de manera similar, tales como los antioxidantes, estabilizadores UV, aditivos antibloqueo, etc. también pueden ser agregados a la extrusora. La resina y el concentrado se mezclan fundidos en la extrusora. La matriz de la extrusora puede consistir de una matriz circular para producir una película soplada o una matriz de revestimiento para producir la película fundida. Las matrices circulares pueden tener rebordes de matriz giratorios y/o mandriles para modificar el aspecto visual y/o las propiedades.

Las propiedades típicas de la película son:

1. Resistencia de tensión (125 mil, rotura, 50% RH) = 4.700 hasta 5.700 psi.
2. Módulo de tensión (125 mil, rotura, 50% RH) = 47.000 hasta 243.000 psi; el rango preferido es 140.000 hasta 150.000 psi.
3. Resistencia a romperse (media) (ASTM-D-199 gm/ml) = 900-1500.
4. Resistencia al impacto (media) ASTM-D-1709, gm) = 600-1.000.
5. Elongación 100% (media) (ASTM-D-882, psi) = 300-600.
6. Transmisión de oxígeno (1,5 mil, 0% RH, 1 atm) = 0,0350 hasta 0,450 cc/100 pulgadas cuadradas / 24 h.
7. Transmisión de oxígeno (1,5 mil, 50% RH, 1 atm) = 1,20 hasta 1,50 cc/100 pulgadas cuadradas / 24 h.
8. Módulo 100% (media) (ASTM-D-882, psi) = 1000-3000.
9. Solubilidad (sec) (MSTM-205, 75° F) desintegración = 1-15; disolución = 10-30.

Las propiedades típicas de la resina son:

1. Temperatura de Transición a Vidrio (°C) = 28 hasta 38; preferido es 28 hasta 33.
2. Peso Molecular Promedio en Peso (Mw) = 15.000 hasta 95.000; preferido es 55.000 – 65.000.
3. Peso Molecular Promedio en Número (Mn) = 7.500 hasta 80.000; el preferido es 27.000 hasta 33.000. La película de alcohol poli(vinílico) prefrida es formada de Monosol 7030 o Monosol 8630.

La película extrusionada es hendida al ancho adecuado y envuelta sobre núcleos. Cada núcleo mantiene un carrete de película. Los carretes de la película

hendida son alimentados a una máquina de sellado, relleno, de forma vertical (VFFS) o un máquina de sellado, relleno de forma horizontal (HFFS). La máquina de Formado, Relleno, Sellado (FFS) hace la forma adecuada del sachet (sello en dirección a la máquina). La máquina FFS también hace un sello final (sello en dirección transversal) y llena el volumen adecuado de líquido no acuoso por encima del sello inicial transversal. Luego, la máquina FFS aplica otro sello final. El líquido está contenido en el volumen entre los dos sellos de extremo.

Las cápsulas moldeadas por soplado son formadas a partir de la resina de alcohol poli(vinílico) que tienen un peso molecular de aproximadamente 50.000 hasta aproximadamente 70.000 y una temperatura de transición de vidrio de aproximadamente 28 hasta 33° C. La resina granulada y el (los) concentrado(s) es (son) alimentado(s) a la extrusora. La extrusora hacia la cual son alimentados tiene una matriz circular, oval, cuadrada o rectangular y un mandril adecuado. La masa de polímero fundida sale de la matriz y asume la forma de la combinación matriz / mandril. Se sopla aire hacia el volumen interior del extrudato (parison) mientras el extrusionado contacta un par de moldes hendidos. Los moldes controlan la forma final del envase. Mientras está en el molde, el envase se llena con el volumen de líquido adecuado. El molde templea el plástico. El polvo está contenido dentro del volumen interior del envase moldeado por soplado.

Se forma una ampolla o cápsula moldeada por inyección a partir de la resina de alcohol poli(vinílico) que tiene un peso molecular de aproximadamente 50.000 hasta aproximadamente 70.000 y una temperatura de transición de vidrio de aproximadamente 28 hasta 38° C. La resina granulada y el (los) concentrado(s) son alimentados hacia el gollete de una máquina de moldeo por inyección de tornillo de vaivén. La rotación del tornillo empuja la masa granulada hacia fuera mientras el diámetro que se incrementa del tornillo comprime los gránulos y los obliga a hacer contacto con el barril calentado de la máquina. La combinación de calor, conducida a los gránulos mediante el tambor y el calor de la fricción, generada por el contacto de los gránulos con el tornillo giratorio, funde los gránulos a medida que son empujados hacia fuera. La masa de polímero fundido se recoge en el frente del tornillo a

medida que el tornillo gira y comienza a retraerse al fondo de la máquina. En el momento adecuado, el tornillo se mueve hacia delante forzando la fusión a través de la boquilla en la unta de la máquina y hacia un molde o sistema de corrida en caliente que alimenta varios moldes. Los moldes controlan la forma del envase terminado. El envase puede llenarse con líquido sea mientras están en el molde o después de la eyección del molde. El puerto de llenado del paquete o envase es sellado caliente después de haberse completado el llenado. Este proceso puede ser conducido en-línea o fuera de línea.

Una esfera o cápsula moldeada por rotación es formada a partir de resina de alcohol poli(vinílico) que tiene un peso molecular de aproximadamente 50.000 hasta aproximadamente 70.000 y una temperatura de transición de vidrio de aproximadamente 28 hasta 38° C. La resina granulada y el concentrado son pulverizados a un tamaño de mesh adecuado, característicamente 35 mesh. Un peso específico de la resina pulverizada es alimentado a un molde frío que tiene la forma y el volumen deseados. El molde es sellado y calentado mientras gira simultáneamente en tres direcciones. El polvo se funde y reviste la superficie interna completa del molde. Mientras gira de manera continua, el molde es enfriado de modo que la resina se solidifique en una forma que replica el tamaño y la textura del molde. Después del rechazo del envase terminado, el líquido es inyectado hacia el envase hueco utilizando una aguja calentada o sonda después del llenado, el puerto de inyección del envase es sellado en caliente.

Los ejemplos presentados a continuación ilustran las composiciones limpiadoras en polvo de la invención descrita. Salvo que se especifique de otro modo, las proporciones en la película y otras partes de la especificación son en peso.

Ejemplo 1

Se preparó la siguiente fórmula en % en peso por mezcla simple:

	A
NaDCC (56% AvCl ₂)	20,00
Bicarbonato de sodio	29,00
Acido cítrico	23,15
NaLAS	16,50
Dobanol 91-8	0,40
Perfume	1,00
Pigmento azul	0,05
Agua ablandada	0,40
Sulfato de magnesio	9,50

La fórmula anterior se llenó en una dosis de 7,5 g, mediante el método anteriormente descrito, en un sachet de alcohol polivinílico que tiene un espesor de película de aproximadamente 0,25 hasta 5 mls, más preferiblemente 1 hasta 3 mls.

El sachet contentivo de las fórmulas anteriores se disolvió en uno a dos minutos en 500 ml de agua en un recipiente.

45
✓

REIVINDICACIONES

1. Un sistema limpiador que comprende, aproximadamente en peso:
 - (a) un recipiente soluble en agua;
 - (b) una composición limpiadora en polvo dispuesta en dicho recipiente soluble en agua, donde dicha composición limpiadora en polvo comprende, aproximadamente en peso:
 - (i) 10% hasta 20% de un agente tensoactivo aniónico;
 - (ii) 0,1% hasta 5% de un agente tensoactivo no iónico;
 - (iii) 5% hasta 15% de una sal multivalente;
 - (iv) 15% hasta 30% de un ácido alfa hidroxil alifático tal como el ácido cítrico;
 - (v) 0,1% hasta 1,5% de un perfume;
 - (vi) 20% hasta 40% de un bicarbonato de metal alcalino; y
 - (vii) 1% hasta 15% de un compuesto blanqueador.
2. El sistema de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho recipiente está formado de un polímero soluble en agua, procesable fundido.
3. El sistema de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho recipiente es formado a partir de un polímero de alcohol polivinílico.
4. El sistema de acuerdo con la reivindicación 2, donde dicho recipiente es un sachet, ampolla, cápsula o esfera.
5. El sistema de acuerdo con la reivindicación 4, donde dicho agente tensoactivo no iónico es seleccionado a partir del grupo que consiste de agentes tensoactivos no iónicos etoxilados y agentes tensoactivos no iónicos etoxilados / propoxilados.
6. El sistema limpiador de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo aniónico es un alquil benceno sulfonato lineal.
7. El sistema limpiador de acuerdo con la reivindicación 6, donde dicha sal multivalente es sulfato de magnesio.

8. El sistema limpiador de acuerdo con la reivindicación 7, donde dicho compuesto blanqueador es un blanqueador cloro.

9. El sistema limpiador de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicho bicarbonato de metal alcalino es bicarbonato de sodio.

10. El sistema limpiador de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho compuesto blanqueador es un blanqueador peroxígeno.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

NANFELDT, Richard E.
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
909 River Road
P.O. Box 1343
Piscataway, New Jersey 08855-1343
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year) 07/07/2003

Applicant's or agent's file reference
IR 6785-00

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US 02/ 36658

International filing date (day/month/year)
14/11/2002

Priority date (day/month/year)
16/11/2001

Applicant

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices)(Article 39(1))(see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

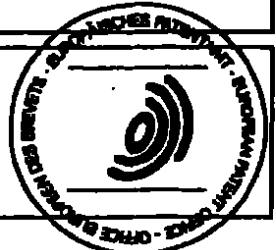
Name and mailing address of the IPEA/



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. (+49-89) 2399-0, Tlx 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Authorized officer

FERRO VASCONCELOS M
Tel. (+49-89) 2399 2828



Form PCT/IPEA/416 (August 2002) P20473

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

(Rationalised Report according to the Notice of the President of the EPO published in the OJ11/2001)

Applicant's or agent's file reference IR 6785-00	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/US 02/ 36658	International filing date (day/month/year) 14/11/2002	Priority date (day/month/year) 16/11/2001
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D17/04		
Applicant COLGATE-PAIMOLIVE COMPANY		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 2 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consists of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:
- I ☒ Basis of the report
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - VI ☐ Certain documents cited
 - VII ☐ Certain defects in the international application
 - VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13/06/2003	Date of completion of this report 02/07/2003
Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4463	Authorized officer BARTHL-WAGNER J C R Tel. (+49-89) 2399 2828

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) P20476 (October 2002)



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No PCT/ US 02/ 36658

49

I. Basis of the report

The basis of this international preliminary examination is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, Inventive step or Industrial applicability

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in the claims meets the criteria mentioned in Article 33 (1) PCT, i.e. it appears to be novel, to involve an inventive step and to be industrially applicable.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	INDICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
Descripción de la invención	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () **INCOMPLETA** ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

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

COMPLETA () **INCOMPLETA** ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

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

COMPLETA () **INCOMPLETA** ()

Firma Responsable

Fecha

-----+
|ACCION: Consultar Siguiente Anterior Ir al detalle Primero ...
Seleccionar un(os) Registros

|SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO SISTEMA DE REGISTRO
Fecha 15/07/2004

|MANTENIMIENTO DE PROTOCOLOS
|Numero : 131
|Fecha : 02/08/1972
Conferido: COLGATE PALMOLIVE COMPANY

|País : US ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
|Ciudad : 2 NEW YORK, NEW YORK
|Represent: S Sustituir: S Desistir: S
No. Radicacion : Clase: Seev: Seac:

scencia			Codigo	Ctr	Nombre
	1	340	A		CASTRO DUQUE RAMIRO
	2	340	B		BERNAL SALAMANCA RAFAEL

|Encontrados (1/1) registro(s)
-----+

2020
Bogotá D C

Doctor(a)
RAMIRO CASTRO DUQUE.
Apoderado(a)

Oficio N° 06881

ASUNTO:	Radicación N°	04-51039
	Solicitud internacional	PCT/US02/36658
	Fecha inicio fase nacional	16/04/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio N°	
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene copia del documento en que consta la cesión del derecho de patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k) Decisión 486).

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

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.



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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 23 JUL 2004
202051