

(11) *Número de Publicação:* PT 101538 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
C11D001/83 A C11D001/831 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1994.07.01	(73) <i>Titular(es):</i> COLGATE-PALMOLIVE COMPANY 300 PARK AVENUE NEW YORK, 100022-7499 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1993.07.09 US 091511	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1995.05.04	(72) <i>Inventor(es):</i> RITA ERILLI GILBERT S. GOMES STEPHEN REPINEC BE US US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 09/99 1999.09.14	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO MARIA PEREIRA RUA SILVA CARVALHO, 234, 7º AND. 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* DETERGENTE LÍQUIDO, À BASE DE SURFACTANTE NÃO IÓNICO, COM ELEVADA FORMAÇÃO DE ESPUMA.

(57) *Resumo:*

DETERGENTE; LÍQUIDO; SURFACTANTE; NÃO IÓNICO; ESPUMA



DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	1-D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (3)
PAT. No. 101.538			
Requerente (71): COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, norte-americana, industrial, com sede em 300 Park Avenue, New York, N.Y. 10022, Estados Unidos da América do Norte			
Inventores (72): GILBERT S. GOMES, STEPHEN REPINEC, residentes nos Estados Unidos da América do Norte e RITA ERILLI, residente na Bélgica			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
09.07.93	E.U.A.	8/091,511	
Epigrafe: (52) "DETERGENTE LÍQUIDO, À BASE DE SURFACTANTA NÃO IÓNICO, COM ELEVADA FORMAÇÃO DE ESPUMA"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) O presente invento diz respeito a um detergente líquido, de acção ligeira, com elevada formação de espuma e desejáveis propriedades de limpeza e suavidade para a pele humana, que inclui quatro surfactantes essenciais: um surfactante não iónico solúvel em água, um surfactante aniónico de C_8-C_{18} alquil éter-sulfato etoxilado, um surfactante de $C_{10}-C_{20}$ parafino-sulfonato de sódio, um surfactante de sulfato de C_8-C_{18} álcool e água a perfazer. Mais concretamente a composição detergente líquida contém (a) 1% a 10% de um surfactante não iónico solúvel em água; (b) 1% a 8% de um detergente aniónico solúvel em água, que é um sal de metal ou amónio de um C_8-C_{18} alquil éter-sulfato etoxilado; (c) 20% a 40% de um surfactante de parafino-sulfonato solúvel em água; (d) 0,5% a 6% de um surfactante de sulfato de álcool; (e) água a perfazer, como um meio aquoso em que os referidos surfactantes não iónicos são solubilizados na referida água.			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRÉADAS



DESCRIÇÃO

"DETERGENTE LÍQUIDO, À BASE DE SURFACTANTE NÃO IÓNICO,
COM ELEVADA FORMAÇÃO DE ESPUMA"

FUNDAMENTAÇÃO DO INVENTO

O presente invento diz respeito a novas composições detergentes líquidas, de acção ligeira, com propriedades de elevada formação de espuma, contendo um surfactante não iónico, um surfactante de sulfonato, um sulfato de álcool e um surfactante de alquil-éter-sulfato etoxilado, em que os surfactantes são dissolvidos num meio aquoso.

Os surfactantes não iónicos são em geral quimicamente inertes e estáveis relativamente a alteração de pH e são por isso adequados a mistura e formulação com outros materiais. É claramente reconhecido o superior rendimento e actuação dos surfactantes não iónicos na remoção de sujidades oleosas. Os surfactantes não iónicos são também conhecidos pelo facto de serem suaves para a pele humana. No entanto, como uma classe, os surfactantes não iónicos são conhecidos como fracos ou moderados geradores de espuma. Consequentemente, para detergentes que requerem espuma estável e abundante, a aplicação de surfactantes não iónicos fica limitada. Tem havido substanciais esforços e interesse para desenvolver um detergente de elevada formação de espuma tendo surfactantes não iónicos como principal ingrediente activo. Pouco foi contudo conseguido.

A anterior técnica da especialidade está repleta de composições detergentes líquidas de acção leve contendo surfactantes não iónicos em combinação com surfactantes aniónicos e/ou betaína, em que o detergente não iónico não é o principal agente tensio-activo, como revelado na Patente dos E.U. Nº. 3.658.985, onde um "shampoo" à base de

surfactante aniônico contem uma quantidade menor de uma alcanolamida de ácido gordo. A Patente dos E.U. Nº. 3.769.398 revela um "shampoo" à base de betaína contendo quantidades menores de surfactantes não iônicos. Esta patente refere que as fracas propriedades de formação de espuma dos detergentes não iônicos torna desinteressante o seu emprego em composições de "shampoos". A Patente dos E.U. Nº. 4.329.335 tambem revela um "shampoo" contendo um surfactante de betaína como principal ingrediente e quantidades menores de um surfactante não iônico e de um mono- ou di-etanolamida de ácido gordo. A Patente dos E.U. Nº. 4.259.204 revela um "shampoo" constituído por 0,8-20%, em peso, de um éster aniônico de ácido fosfórico e um surfactante adicional que pode ser quer aniônico, quer anfotérico quer não iônico. A Patente dos E.U. Nº. 4.329.334 revela um "shampoo" à base de surfactante aniônico-anfotérico contendo uma quantidade principal de surfactante aniônico e quantidades menores de surfactantes não iônicos e betaína.

A Patente dos E.U. Nº. 3.935.129 revela uma composição líquida de limpeza à base de silicato de metal alcalino e contendo cinco ingredientes básicos, nomeadamente, ureia, glicerina, trietanolamina, um detergente aniônico e um detergente não iônico. O teor em silicato determina a quantidade de detergente aniônico e/ou não iônico na composição líquida de limpeza. No entanto, a propriedade geradora de espuma destas composições detergentes não é aí abordada.

A Patente dos E.U. Nº. 4.129.515 revela um detergente líquido de acção reforçada para lavagem de tecidos, que é constituído por uma mistura de quantidades substancialmente iguais de surfactantes aniônicos e não iônicos, alcanolaminas e sais de magnésio e, eventualmente, surfactantes zwitteriônicos, como modificadores de espuma.

A Patente dos E.U. Nº. 4.224.195 revela uma composição detergente aquosa para lavar peúgas ou meias, que

é constituída por um grupo específico de detergentes não iónicos, nomeadamente, um óxido de etileno de um álcool secundário, um grupo específico de detergentes aniónicos, nomeadamente, um sal éster sulfúrico de um adutor de óxido de etileno de um álcool secundário, e um surfactante anfotérico, que pode ser uma betaína, em que quer o surfactante aniónico quer o não iónico podem ser o ingrediente principal.

A anterior técnica da especialidade também revela composições detergentes contendo todos os surfactantes não iónicos, como revelado nas Patentes dos E.U. Nos. 4.154.706 e 4.329.336, em que as composições do "shampoo" contêm uma série de surfactantes não iónicos específicos para obtenção das desejadas propriedades deterativas e de formação de espuma, independentemente do facto de os surfactantes não iónicos serem usualmente deficientes quanto a essas propriedades.

A Patente dos E. U. Nº. 4.013.787 revela um polímero à base de piperazina em composições de condicionamento e "shampoos", que podem conter somente surfactante não iónico ou somente surfactante aniónico.

A Patente dos E.U. 4.671.895 revela uma composição detergente líquida contendo um surfactante de sulfato de álcool, um surfactante não iónico, um surfactante de parafino-sulfonato, um surfactante de alquil-éter-sulfato e água, mas não faz qualquer revelação quanto a um surfactante alquil-polissacarídeo.

A Patente dos E.U. 4.450.091 revela composições de "shampoos" de elevada viscosidade contendo uma mistura de um surfactante anfotérico de betaína, um detergente não iónico de polioxibutileno polioxietileno, um surfactante aniónico, uma alcanolamida de ácido gordo e um éster gordo de polioxialquilenol glicol. No entanto, nenhuma das

composições exemplificadas contem uma mistura de ingredientes activos, em que o detergente não iónico esteja presente numa proporção maior, provavelmente devido às fracas propriedades de formação de espuma do detergente não iónico de polioxibutileno polioxi-etileno.

A Patente dos E.U. 4.595.526 descreve uma composição constituída por um surfactante não iónico, um surfactante de betaína, um surfactante aniónico e um estabilizador de espuma à base de monoetanolamida de ácido gordo $C_{12}-C_{14}$.

No entanto, nenhuma das patentes anteriormente citadas revela uma composição detergente líquida, de elevada formação de espuma, contendo um surfactante não iónico, um surfactante suplementar de sulfonato aniónico de elevada formação de espuma, um surfactante de sulfato de álcool e um surfactante alquil-éter-sulfato etoxilado, como os quatro ingredientes essenciais e a composição não contem quaisquer HEDTA, óxido de amina, alcanolamidas, argilas, abrasivos, sílicas, espessantes poliméricos ou argilosos, carbonatos de metal alcalino terroso, surfactante de alquil-glicina, surfactante de imidínio cíclico, carbonatos de metal alcalino ou mais do que 3%, em peso de um ácido gordo ou de um seu sal.

SUMÁRIO DO INVENTO

Foi agora descoberto que um detergente líquido com elevada formação de espuma pode ser formulado com um surfactante não iónico, que possui as desejáveis propriedades de limpeza e suavidade para a pele humana.

Um objectivo deste invento é apresentar uma nova composição detergente líquida contendo um surfactante não iónico, um surfactante aniónico de sulfato de álcool, um surfactante de sulfonato e um surfactante alquil-éter-sulfato etoxilado, e a composição não contem quaisquer óxido de

amina, HEDTA, alcanolamidas de ácidos gordos, argilas, abrasivos, sílicas, espessantes poliméricos ou argilosos, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino terroso, surfactante de alquil-glicina, surfactante de imidínio cíclico, ou mais do que 3% em peso de um ácido gordo ou de um seu sal.

Um outro objectivo deste invento é apresentar uma nova composição detergente líquida, com as desejáveis propriedades de formação de espuma e de limpeza, e que é suave para a pele humana.

Outros objectivos, vantagens e novos aspectos do invento serão referidos, por um lado, na memória descritiva que se segue e, por outro, tornar-se-ão evidentes para os peritos na técnica da especialidade após exame do que a seguir é exposto, ou serão aprendidos com a prática do invento. Os objectivos e vantagens do invento podem ser realizados e obtidos através dos meios e combinações particularmente assinalados nas reivindicações anexas.

Para obter os anteriores e outros objectivos e de acordo com a finalidade do presente invento, como aqui enquadrado e genericamente descrito, o novo detergente líquido, de acção ligeira, com elevada formação de espuma deste invento é constituído por quatro surfactantes essenciais: um surfactante não iónico etoxilado solúvel em água, um surfactante aniónico de sulfato de elevada formação de espuma, um surfactante de alquil-éter-sulfato etoxilado e um surfactante aniónico de sulfonato, sendo os surfactantes dissolvidos num veículo aquoso, e a composição não contém quaisquer óxido de amina, HEDTA, alcanolamidas de ácidos gordos, argilas, abrasivos, sílicas, espessantes poliméricos ou argilosos, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino terroso, surfactante de alquil-glicina, surfactante de imidínio cíclico, ou mais do que 3% em peso de um ácido gordo ou de um seu sal.

Mais especificamente, o presente invento diz respeito a um detergente líquido, com elevada formação de espuma, contendo um surfactante não iônico seleccionado de entre o grupo formado por álcool primário-alifático-etoxilatos, álcool secundário-alifático-etoxilatos solúveis em água, alquil-fenol-etoxilatos e condensados de álcool com óxido de etileno - óxido de propileno; um surfactante aniônico de álcool-sulfato, sais de surfactante de sulfonato C_8-C_{16} solúvel em água e um surfactante de alquil-éter-sulfato.

DESCRIÇÃO DETALHADA DO INVENTO

As composições detergentes líquidas de acção ligeira, à base de surfactante não iônico, de elevada formação de espuma do presente invento compreendem, em peso, e em valores aproximados: 1 a 10% de um surfactante não iônico solúvel em água; 0,5 a 6% de um surfactante aniônico de álcool-sulfato solúvel ou dispersível em água; 1 a 8% de um surfactante de alquil-éter-sulfato etoxilado e 20 a 40% de um surfactante aniônico de sulfonato; sendo o resto água, e as composições não contêm quaisquer óxido de amina, alcanolamidas de ácidos gordos (por exemplo, cocodietanol-amida), formato, carbonato de cálcio, espessantes poliméricos ou argilosos, abrasivos, argilas, sílicas, surfactante de alquil-glicina, surfactante de imidínio cíclico, ou mais do que 3% em peso de um ácido gordo ou de um sal de metal do ácido gordo.

O surfactante não iônico está presente em quantidades de cerca de 1 a 10%, de preferência 2 a 9%, em peso, da composição e fornece um superior rendimento na remoção de sujidades oleosas para além da suavidade para a pele humana.

Os surfactantes não iónicos solúveis em água utilizados neste invento são comercialmente bem conhecidos e incluem álcool primário-alifático-etoxilatos, álcool

secundário-alifático-etoxilatos, alquil-fenol-etoxilatos e condensados de óxido de etileno - óxido de propileno em alcanóis primários, nomeadamente "Plurafacs" (BASF) e condensados de óxido de etileno com ésteres de sorbitano de ácidos gordos, nomeadamente "Tweens" (ICI). Os detergentes orgânicos sintéticos não iônicos são geralmente os produtos de condensação de um composto orgânico alifático ou alquil aromático hidrofóbico e grupos hidrofílicos de óxido de etileno. Praticamente qualquer composto hidrofóbico tendo um grupo carboxi, hidroxí, amido ou amino com um hidrogénio livre ligado ao azoto pode ser condensado com óxido de etileno ou com o seu produto de poli-hidratação, polietileno glicol, para formar um detergente não iónico solúvel em água. Para além disso, o comprimento da cadeia polietenoxi pode ser ajustado para se obter o desejado equilíbrio entre os elementos hidrofóbicos e hidrofílicos.

A classe de detergentes não iônicos inclui os produtos de condensação de um álcool superior (por exemplo, um alanol contendo cerca de 8 a 18 átomos de carbono numa configuração de cadeia linear ou ramificada) condensado com cerca de 5 a 30 mol de óxido de etileno, por exemplo, álcool laurílico ou miristílico condensado com cerca de 16 mol de óxido de etileno (EO), tridecanol condensado com cerca de 6 mol de EO, álcool miristílico condensado com cerca de 10 mol de EO por mol de álcool miristílico, o produto de condensação de EO com um corte de álcool gordo de coco contendo uma mistura de alcoóis gordos com cadeias de alquilo variando de 10 a cerca de 14 átomos de carbono em comprimento e em que o condensado contém ou cerca de 6 mol de EO por mol de álcool total ou cerca de 9 mol de EO por mol de álcool e álcool-etoxilatos de sebo contendo 6 EO a 11 EO por mol de álcool.

Um grupo preferido dos anteriores surfactantes não iônicos é constituído pelos etoxilatos "Neodol" (Shell Co.), que são álcool primário, alifático superior contendo cerca de 9 a 15 átomos de carbono, nomeadamente alanol C_9-C_{11}

condensado com 7 a 10 mol de óxido de etileno ("Neodol 91-8"), alcanol $C_{12}-C_{13}$ condensado com 6,5 mol de óxido de etileno ("Neodol 23-6,5"), alcanol $C_{12}-C_{15}$ condensado com 12 mol de óxido de etileno ("Neodol 25-12"), alcanol $C_{14}-C_{15}$ condensado com 13 mol de óxido de etileno ("Neodol 45-13"), e afins. Tais etoxâmeros têm um EHL (equilíbrio hidrofóbico lipofílico) num valor de cerca de 8 a 15 e têm boa emulsificação o/a, ao passo que etoxâmeros com valores EHL inferiores a 8 contêm menos de 5 grupos de óxido de etileno e tendem a ser emulsificadores pobres e detergentes pobres.

Outros condensados de óxido de etileno e álcool solúveis em água satisfatórios são os produtos de condensação de um álcool secundário alifático contendo 8 a 18 átomos de carbono numa configuração de cadeia linear ou ramificada condensado com 5 a 30 mol de óxido de etileno. São exemplos de detergentes não iônicos do tipo anterior, existentes no mercado, alcanol $C_{11}-C_{15}$ secundário condensado quer com 9 EO ("Tergitol 15-S-9"), quer 12 EO ("Tergitol 15-S-12"), comercializados pela Union Carbide.

Outros detergentes não iônicos adequados incluem os condensados de óxido de polietileno de uma mol de alquil fenol contendo cerca de 8 a 18 átomos de carbono num grupo alquilo de cadeia linear ou ramificada com cerca de 5 a 30 mol de óxido de etileno. Exemplos específicos de alquil-fenol-etoxilatos incluem nonilo condensado com cerca de 9,5 mol de EO por mol de nonil fenol, dinonil fenol condensado com cerca de 12 mol de EO por mol de fenol, dinonil fenol condensado com cerca de 15 mol de EO por mol de fenol e di-isooctil fenol condensado com cerca de 15 mol de EO por mol de fenol. Os surfactantes não iônicos deste tipo existentes no mercado incluem "Igepal CO-630" (nonil-fenol-etoxilato) comercializado por GAF Corporation.

Igualmente entre os detergentes não iônicos satisfatórios, encontram-se os produtos de condensação

solúveis em água de um alcanol C_8-C_{20} com uma mistura hetérica de óxido de etileno e óxido de propileno em que a relação, em peso, de óxido de etileno para óxido de propileno é de 2,5:1 a 4:1, de preferência 2,8:1 a 3,3:1, sendo o total de óxido de etileno e óxido de propileno (incluindo o grupo terminal etanol ou propanol) de 60 a 85%, de preferência 70 a 80%, em peso. Tais detergentes são comercializados por BASF-Wyandotte e um detergente particularmente preferido é um condensado de alcanol $C_{10}-C_{16}$ com óxido de etileno e óxido de propileno sendo a relação, em peso, de óxido de etileno para óxido de propileno de 3:1, sendo o teor total em alcoxi cerca de 75%, em peso.

Condensados de 2 a 30 mol de óxido de etileno com ésteres de sorbitano de ácidos mono- e tri-alcanóicos $C_{10}-C_{20}$ tendo um EHL de 8 a 15 também podem ser utilizados como o ingrediente detergente não iônico na composição descrita. Estes surfactantes são bem conhecidos e são comercializados por Imperial Chemical Industries com a marca registada de "Tween". Os surfactantes adequados incluem monolaurato de polioxietileno (4)-sorbitano, mono-estearato de polioxietileno (4)-sorbitano, tri-oleato de polioxietileno (20)-sorbitano e tri-estearato de polioxietileno (20)-sorbitano.

Outros detergentes não iônicos solúveis em água adequados, mas menos preferidos, são comercializados com a marca registada de "Pluronic". Os compostos são formados por condensação de óxido de etileno com uma base hidrofóbica formada pela condensação de óxido de propileno com propileno glicol. O peso molecular da porção hidrofóbica da molécula é da ordem de 950 a 4000 e, de preferência, 200 a 2500. A adição de radicais polioxietileno à porção hidrofóbica tende a aumentar a solubilidade da molécula, no seu todo, de forma a tornar o surfactante solúvel em água. O peso molecular dos polímeros em bloco varia de 1000 a 15000 e o teor em óxido de polietileno pode constituir 20% a 80%, em peso. De

preferência, estes surfactantes estarão em forma líquida e os surfactantes satisfatórios encontram-se nas classes L62 e L64.

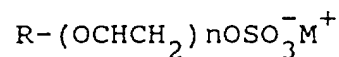
Os surfactantes aniônicos de álcool sulfato e sulfonato, que podem ser utilizados no detergente deste invento são solúveis em água, tais como trietanolamina e incluem os sais de sódio, potássio, amônio e etanolamônio de alquil C_8-C_{18} sulfatos, nomeadamente sulfato laurílico, sulfato miristílico e afins; alquil C_8-C_{16} linear-benzeno-sulfonatos; parafino $C_{10}-C_{20}$ sulfonatos e alfa-olefino-sulfonatos contendo cerca de 10 a 24 átomos de carbono. O surfactante de álcool-sulfato preferido é um álcool C_8 a C_{10} sulfato e está presente na composição numa concentração de cerca de 0,5 a 6%, em peso, e o surfactante aniônico sulfonato preferido é um parafino $C_{10}-20$ sulfonato presente na composição numa concentração de cerca de 20 a 40%, em peso.

Os parafino-sulfonatos podem ser mono-sulfonatos ou di-sulfonatos e normalmente são misturas deles, obtidos por sulfonação de parafinas de 10 a 20 átomos de carbono. Os parafino-sulfonatos preferidos são os de cadeias de átomos de carbono $C_{12}-18$, e mais preferivelmente são de cadeias $C_{14}-17$. Os parafino-sulfonatos que têm o(s) grupo(s) sulfonato distribuídos ao longo da cadeia de parafina são descritos nas Patentes dos E.U. 2.503.280; 2.507.088; 3.260.744 e 3.372.188; e também na Patente Alemã 735.096. Tais compostos podem ser feitos de acordo com as especificações e, de preferência, o teor em parafino-sulfonatos fora da gama $C_{14}-17$ será menor e reduzido ao mínimo, tal como com quaisquer teores em di- ou poli-sulfonatos.

Exemplos de outros detergentes aniônicos sulfonados adequados são os bem conhecidos alquil superior mononuclear aromático-sulfonatos, tais como os alquil superior benzeno-sulfonatos contendo 9 a 18 ou de preferência 9 ou 10 a 15 ou 16 átomos de carbono no grupo alquilo superior numa

cadeia linear ou ramificada, ou alquil C_{8-15} tolueno-sulfonatos. Um alquil-benzeno-sulfonato preferido é um alquil linear benzeno-sulfonato tendo um teor superior de isômeros 3-(ou mais elevado)-fenilo e um teor correspondentemente inferior (bem abaixo de 50%) de isômeros 2-(ou mais baixo)-fenilo, tais como aqueles sulfonatos em que o anel de benzeno está ligado sobretudo na posição 3 ou superior (por exemplo 4, 5, 6 ou 7) do grupo alquilo e o teor em isômeros em que o anel de benzeno está ligado na posição 2 ou 1 é correspondentemente baixo. Os materiais preferidos são indicados na Patente dos E.U. 3.320.174, especialmente aqueles em que os alquilos são de 10 a 13 átomos de carbono.

Os surfactantes de alquil C_{8-18} éter-sulfato etoxilado têm a estrutura



em que n é um número de cerca de 1 a cerca de 22, de preferência 1 a 3 e R é um grupo alquilo tendo cerca de 8 a cerca de 18 átomos de carbono, mais preferivelmente 12 a 15 e cortes naturais, por exemplo, C_{12-14} ; C_{12-15} e M é um catião amônio ou um catião metal, mais preferivelmente sódio. O agente solubilizante está presente na composição numa concentração de cerca de 0,5 a cerca de 8,0%, em peso, mais preferivelmente cerca de 1,0 a cerca de 7,0%, em peso.

O alquil-éter-sulfato etoxilado pode ser feito sulfatando-se o produto de condensação de óxido de etileno e C_{8-10} alcanol, e neutralizando-se o produto resultante. Os alquil-éter-sulfatos etoxilados diferem uns dos outros no número de átomos de carbono nos alcoóis e no número de mol de óxido de etileno reagido com uma mol desse álcool. Os alquil-éter-polietenoxi-sulfatos etoxilados preferidos contêm 12 a 15 átomos de carbono nos alcoóis e nos grupos alquilo respectivos, por exemplo, miristil-sulfato de sódio (3 EO).

Os C_8-C_{18} alquil-fenil-éter-sulfatos etoxilados contendo 2 a 6 mol de óxido de etileno na molécula são também adequados para serem utilizados nas composições do invento. Estes detergentes podem ser preparados fazendo-se reagir um alquil-fenol com 2 a 6 mol de óxido de etileno e procedendo-se à sulfatação e neutralização do alquil-fenol-etoxilado resultante. A concentração do surfactante do alquil éter-sulfato etoxilado é de cerca de 1 a cerca de 8%, em peso.

As presentes composições contêm cerca de 1 a cerca de 4%, em peso, mais preferivelmente cerca de 0,5 a 3%, em peso, de um surfactante de alquil-polissacarídeo, como um promotor de espuma. Os surfactantes de alquil-polissacarídeos, que são utilizados em conjunto com o surfactante anteriormente mencionado têm um grupo hidrofóbico contendo cerca de 8 a cerca de 20 átomos de carbono, de preferência cerca de 10 a cerca de 16 átomos de carbono, mais preferivelmente ainda cerca de 12 a cerca de 14 átomos de carbono, e um grupo hidrofílico de polissacarídeo contendo cerca de 1,5 a cerca de 10, de preferência cerca de 1,5 a cerca de 4, mais preferivelmente ainda cerca de 1,6 a cerca de 2,7 unidades de sacarídeo (p.ex., unidades de galactosídeo, glucosídeo, fructosídeo, glucosilo, fructosilo e/ou galactosilo). Pode utilizar-se misturas de fracções sacarídeo nos surfactantes de alquil-polissacarídeo. O número x indica o número de unidades de sacarídeo num surfactante de alquil-polissacarídeo específico. Para uma molécula de surfactante de alquil-polissacarídeo específico, x pode apenas apresentar valores integrais. Em qualquer amostra física de surfactantes de alquil-polissacarídeo, haverá em geral moléculas tendo diferentes valores de x. A amostra física pode ser caracterizada pelo valor médio de x e este valor médio pode adoptar valores não integrais. Nesta memória descritiva, os valores de x devem ser entendidos como sendo valores médios. O grupo hidrofóbico (R) pode ser ligado às posições 2, 3 ou 4, de preferência em vez da posição 1, (dando assim, por

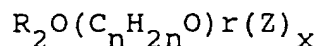
exemplo, um glucosilo ou galactosilo em oposição a um glucosídeo ou galactosídeo). No entanto, é preferida a ligação através da posição 1, isto é, glucosídeos, galactosídeos, fructosídeos, etc.). No produto preferido, as unidades de sacarídeo adicionais estão predominantemente ligadas à posição 2 da anterior unidade de sacarídeo. Pode também ocorrer ligação através das posições 3, 4 e 6. Eventualmente, embora menos desejável, poderá haver uma cadeia de polialcóxido a ligar a fracção hidrofóbica (R) e a cadeia de polissacarídeo. A fracção alcóxido preferida é etóxido.

Os grupos hidrofóbicos típicos incluem grupos alquilo, quer saturados quer insaturados, ramificados ou não ramificados, contendo cerca de 8 a cerca de 20, de preferência cerca de 10 a cerca de 18 átomos de carbono. De preferência, o grupo alquilo é um grupo alquilo saturado de cadeia linear. O grupo alquilo pode conter até 3 grupos hidroxil e/ou a cadeia de polialcóxido pode conter até cerca de 30, de preferência menos de 10, fracções alcóxido.

São alquil-polissacarídeos adequados decil-, dodecil-, tetradecil-, pentadecil-, hexadecil- e octadecil-, di-, tri-, tetra-, penta- e hexaglucosídeos, galactosídeos, lactosídeos, fructosídeos, fructosilos, lactosilos, glucosilos e /ou galactosilos e suas misturas.

Os alquil-monossacarídeos são relativamente menos solúveis em água do que os alquil-superior-polissacarídeos. Quando utilizados em mistura com alquil-polissacarídeos, os alquil-monossacarídeos são solubilizados numa certa extensão. O uso de alquil-monossacarídeos em mistura com alquil-polissacarídeos é um modo preferido de realizar o invento. Misturas adequadas incluem alquil-, di-, tri-, tetra- e pentaglucosídeos de coco e alquil- tetra-, penta- e hexaglucosídeos de sebo.

Os alquil-polissacarídeos preferidos são alquil-poliglucosídeos tendo a fórmula



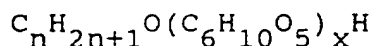
em que Z é um derivado de glucose, R é um grupo hidrofóbico seleccionado de entre o grupo formado por alquilo, alquil-fenilo, hidroxí-alquil-fenilo, e suas misturas, contendo os referidos grupos alquilo cerca de 10 a cerca de 18, de preferência cerca de 12 a cerca de 14 átomos de carbono; n é 2 ou 3, de preferência 2, r é de 0 a 10, de preferência 0; e x é de 1,5 a 8, de preferência de 1,5 a 4, mais preferivelmente ainda de 1,6 a 2,7. Para preparar estes compostos, pode ser feito reagir um álcool de cadeia longa (R_2OH) com glucose, na presença de um catalisador ácido para formar o desejado glucosídeo. Em alternativa, os alquil-poliglucosídeos podem ser preparados por um processo de dois passos, em que um álcool de cadeia curta (R_1OH) pode ser feito reagir com glucose, na presença de um catalisador ácido para formar o desejado glucosídeo. Em alternativa, os alquil-poliglucosídeos podem ser preparados por um processo de dois passos, em que um álcool de cadeia curta (C_{1-6}) é feito reagir com glucose ou um poliglucosídeo ($x=2$ a 4) para produzir um alquil-glucosídeo de cadeia curta ($x=1$ a 4), que, por sua vez, pode ser feito reagir com um álcool de cadeia mais longa (R_2OH), para substituir o álcool de cadeia curta, obtendo-se o desejado alquil-poliglucosídeo. Se se utiliza este processo de dois passos, o teor em alquil-glucosídeo de cadeia curta no material final de alquil-poliglucosídeo deve ser inferior a 50%, de preferência inferior a 10%, mais preferivelmente inferior a 5% e mais preferivelmente ainda 0% de alquil-poliglucosídeo.

A quantidade de álcool não reagido (o teor em álcool gordo livre) no desejado surfactante de alquil-polissacarídeo é de preferência inferior a cerca de 2%, mais preferivelmente inferior a cerca de 0,5%, em peso, do

alquil-polissacarídeo total. Para algumas utilizações, é desejável ter um teor em alquil-monossacarídeo inferior a cerca de 10%.

Como aqui empregue, "surfactante de alquil-polissacarídeo" pretende significar tanto os surfactantes preferidos derivados de glucose e galactose como os surfactantes menos preferidos de alquil-polissacarídeo. Em toda esta memória descritiva, o termo "alquil-poliglucosídeo" é utilizado incluindo "alquil-poliglicosídeos" porque a estereoquímica da fracção sacarídeo é alterada durante a reacção de preparação.

Um surfactante de glicosídeo APG especialmente preferido é o glicosídeo "APG 625" fabricado pela Henkel Corporation de Ambler, PA. "APG 625" é um alquil-poliglicosídeo não iónico caracterizado pela fórmula:



em que n=10 (2%); n=122 (65%); n=14 (21-23%); n=16 (4-8%) e n=18 (0,5%) e x (grau de polimerização) = 1,6. "APG 625" tem: um pH de 6 a 10 (10% de "APG 625" em água destilada); uma gravidade específica a 25°C de 1,1 g/ml; uma densidade a 25°C de 9,1 lbs/galão; um EHL calculado de 12,1 e uma viscosidade Brookfield a 35°C, fuso 21, 5-10 RPM de 3000 a 7000 cps.

As presentes composições podem conter derivados de seda, que formam parte da composição e geralmente contituem cerca de 0,01 a 3,0%, em peso, de preferência cerca de 0,1 a 3,0%, em peso, mais preferivelmente ainda 0,2 a 2,5%, em peso, da composição detergente líquida.

Entre os derivados de seda encontram-se fibras de seda e hidrolisato de fibras de seda. As fibras de seda podem ser utilizadas na forma de pó na preparação do

detergente líquido ou como um pó de um produto obtido por lavagem e tratamento das fibras de seda com um ácido. De preferência, as fibras de seda são utilizadas como um produto obtido por hidrólise com um ácido, alcali ou enzima, como revelado na Patente dos E. U. No. 4.839.168 de Yoshiaki Abe et al.; Patente dos E. U. No. 5.009.813 de Taichi Watanube et al.; Patente dos E. U. No. 5.069.898 de Marvin E. Goldberg, todas aqui incorporadas como referência.

Um outro derivado de seda que pode ser utilizado na composição do presente invento é proteína obtida da desgomificação de seda crua, como revelado, por exemplo, na Patente dos E. U. No. 4.839.165 de Udo Hoppe et al., aqui incorporada como referência. A principal proteína obtida da seda crua é sericina, que tem uma fórmula empírica de $C_{15}H_{25}O_3N_5$ e um peso molecular de 323,5.

Um outro exemplo de um derivado de seda para utilização na composição detergente líquida do presente invento é um pó fino de fibroína de seda em forma não fibrosa ou em forma de partículas, como revelado, por exemplo, na Patente dos E. U. No. 4.233.212 de Kiyoshi Otoi et al., aqui incorporada como referência.

O pó fino é produzido dissolvendo-se um material de seda desgomificada em pelo menos um solvente seleccionado de, por exemplo, uma solução aquosa de cuprietileno-diamina, uma solução amoniaca aquosa de hidróxido cúprico, uma solução alcalina aquosa de hidróxido cúprico e glicerol, uma solução aquosa de brometo de lítio, uma solução aquosa de cloreto, nitrato ou tiocianato de cálcio, magnésio ou zinco e uma solução aquosa de tiocianato de sódio. A solução de fibroína resultante é a seguir dialisada. A solução aquosa dialisada de fibroína de seda, tendo uma concentração de fibroína de seda de cerca de 3 a 20%, em peso, é sujeita a pelo menos um tratamento para coagular e precipitar a fibroína de seda, nomeadamente, por exemplo, pela adição de

um sal coagulante, por aeração, por coagulação no ponto iso-eléctrico, por exposição a ondas ultrassónicas, por agitação a uma elevada velocidade de corte e outros processos semelhantes.

O produto resultante é um gel de fibroína de seda que pode ser incorporado directamente na composição detergente líquida ou que pode ser desidratado e seco para formar um pó, que é a seguir dissolvido na composição detergente líquida.

O material sedoso que pode ser utilizado para formar a fibroína de seda inclui casulos, seda crua, casulos de refugo, refugo de seda crua, refugo de tecidos de seda e afins. O material sedoso é desgomificado ou libertado de sericina por um processo convencional como, por exemplo, por lavagem em água quente contendo um agente tensio-activo ou uma enzima, e a seguir seco. O material desgomificado é dissolvido no solvente e pré-aquecido a uma temperatura de 60 a 95°C, de preferência 70 a 85°C. Outros detalhes do processo de obtenção de fibroína de seda são referidos na Patente dos E.U. No. 4.233.212.

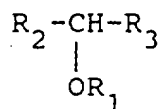
Um derivado de seda preferido é uma mistura de dois ou mais aminoácidos individuais que se podem produzir naturalmente na seda. Os principais aminoácidos da seda são glicina, alanina, serina e tirosina.

Uma mistura de aminoácidos da seda, resultante da hidrólise de seda de baixo peso molecular e tendo uma gravidade específica de pelo menos 1, é produzida por Croda, Inc. e vendida com a marca registada de "CROSILK LIQUID", que, tipicamente, tem um teor em sólidos na gama de cerca de 27 a 31%, em peso. Mais detalhes sobre a mistura dos aminoácidos da seda podem ser encontrados na Patente dos E.U. No. 4.906.460 de Wendy W. Kim et al., aqui incorporada como

referência. Uma composição de aminoácidos típica de "CROSILK LIQUID" é apresentada no Quadro seguinte.

AMINO ÁCIDO	PERCENTAGEM EM PESO
Alanina	28,4
Glicina	34,7
Valina	2,0
Leucina	1,2
Prolina	1,2
Tirosina	0,6
Fenilalanina	0,9
Serina	15,4
Treonina	1,9
Arginina	1,5
Ácido Aspártico	4,7
Ácido Glutâmico	4,1
Isoleucina	0,8
Lisina	1,4
Histidina	0,8
Cistina	0,1
Metionina	0,2
TOTAL	99,9

As presentes composições podem conter um solvente modificador da viscosidade numa concentração de cerca de 0,1 a 5,0%, em peso, mais preferivelmente cerca de 0,5 a 4,0%, em peso. O agente modificador da viscosidade é um álcool da fórmula



em que $R_1 = CH_3, CH_2CH_3$
 $R_2 = CH_3, CH_2CH_3$
 $R_3 = CH_2OH, CH_2CH_2OH;$

que é, de preferência, 3-metil-3-metoxi-butanol.

O 3-metil-3-metoxi-butanol é comercializado por Sattva Chemical Company de Stamford, Connecticut e Kuraray Co., Ltd., Osaka, Japão.

A presente composição pode conter cerca de 0,1 a 4,0% de uma proteína seleccionada de entre o grupo formado por proteína de colagénio animal hidrolisada obtida por uma hidrólise enzimática, proteína vegetal e proteína de trigo hidralisada e suas misturas.

Todos os quatro ingredientes atrás referidos neste detergente líquido de acção ligeira são solúveis em água ou dispersíveis em água e permanecem assim durante o armazenamento.

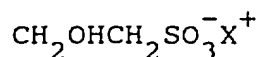
Esta combinação específica de surfactante aniónico de sulfato de álcool, surfactante aniónico de parafino-sulfonato e um surfactante aniónico que é um sal de metal alcalino ou amónio de um surfactante de C_8-C_{18} alquil éter-sulfato etoxilado produz um sistema detergente que reage com o surfactante não iónico para produzir uma composição detergente líquida com as desejáveis propriedades deterativas, de formação de espuma, estabilidade de espuma e suavidade para a pele humana. De forma surpreendente, o resultante detergente líquido homogéneo apresenta igual ou melhor rendimento de formação de espuma, tanto no que concerne ao volume inicial de espuma como estabilidade de espuma na presença de sujidades, e eficácia de limpeza como um detergente líquido de acção ligeira de base aniónica (DLAL), como mostrado nos exemplos seguintes.

Os ingredientes essenciais anteriormente referidos são solubilizados num meio aquoso constituído por água e, facultativamente, ingredientes solubilizantes tais como C_2-C_3 mono- e di-hidroxi-alcanóis,, por exemplo, etanol, isopropanol e propileno glicol. Os sais hidrotrópicos solúveis em água adequados incluem sais de sódio, potássio,

amônio e mono-, di- e trietanolamônio. Enquanto que o meio aquoso é principalmente água, de preferência os referidos agentes solubilizantes são incluídos com o objectivo de controlar a viscosidade da composição líquida e bem como o de controlar a turvação a baixas temperaturas, para manutenção das propriedades de limpidez.

Usualmente é desejável manter a limpidez até uma temperatura na gama de 5°C a 10°C. Por conseguinte, a proporção de solubilizador será geralmente de cerca de 1% a 15%, de preferência 2% a 12%, mais preferivelmente ainda 3% a 8%, em peso, da composição detergente, sendo a proporção de etanol, quando presente, de 5%, em peso, ou menos, com vista à obtenção de uma composição tendo um ponto de inflamação superior a cerca de 46°C. De preferência, o ingrediente solubilizante será uma mistura de etanol e ou xileno-sulfonato de sódio ou cumeno-sulfonato de sódio, ou uma mistura dos referidos sulfonatos ou etanol e ureia. Os sais inorgânicos tais como sulfato de sódio, sulfato de magnésio, cloreto de sódio e citrato de sódio podem ser adicionados a concentrações de 0,5 a 8,0%, em peso, de preferência 1 a 6%, em peso, para modificar o ponto de turvação do surfactante não iónico e, desse modo, controlar a opacidade da solução resultante.

Podem ser utilizados como agentes solubilizantes vários outros ingredientes tais como ureia, numa concentração de cerca de 0,5 a 4,0%, em peso, ou ureia na mesma concentração em combinação com etanol numa concentração de cerca de 0,5 a 4,0%, em peso. Um outro agente solubilizante ou co-solubilizante extremamente eficaz utilizado numa concentração de cerca de 0,1 a 5%, em peso, mais preferivelmente cerca de 0,5 a 4,0%, em peso, é ácido isetiónico ou um sal de metal alcalino de ácido isetiónico tendo a fórmula:



em que X é hidrogênio ou um catião metal alcalino, de preferência sódio. Outros ingredientes que têm sido adicionados às composições em concentrações de cerca de 0,1 a 4,0%, em peso, são perfumes, bisulfito de sódio, ETDA, isoetiônico e proteínas, nomeadamente proteína lexeína.

Os anteriores ingredientes solubilizantes também facilitam o fabrico das composições do invento porque tendem a inibir a formação de gel.

Para além dos constituintes essenciais e facultativos anteriormente mencionados do detergente líquido de acção ligeira, pode-se também utilizar adjuvantes normais e convencionais, desde que não afectem prejudicialmente as propriedades do detergente. Assim, podem ser utilizados vários agentes corantes e perfumes; absorventes de luz ultravioleta, nomeadamente "Uvinuls", que são produtos de GAF Corporation; agentes sequestrantes, nomeadamente tetra-acetatos de etilenodiamina; hepta-hidrato de sulfato de magnésio; agentes perlescentes e opacificantes; modificadores de pH; etc., A proporção desses materiais adjuvantes será, no total, cerca de 1% a 15%, em peso, da composição detergente, e as percentagens da maioria desses componentes individuais constituirão um máximo de 5%, em peso, e, de preferência, menos de cerca de 2%, em peso. Formato de sódio pode ser incluído na fórmula como um conservante numa concentração de 0,1 a 4,0%. Outros conservantes são dibromodicianobutano, ácido cítrico, álcool benzílico e hidrocloreto de poli (Hexametileno) biguanídio e suas misturas. O bisulfito de sódio pode ser utilizado como um estabilizante da cor numa concentração de cerca de 0,01 a 0,2%, em peso.

Os presentes detergentes líquidos de acção ligeira, nomeadamente líquidos para lavagem de louça, são facilmente preparados por simples métodos de mistura de componentes facilmente encontrados no mercado que, em armazém, não afectam prejudicialmente a composição inteira. No entanto, é

preferível que o surfactante não iônico seja misturado com os ingredientes solubilizantes, por exemplo, etanol e, se presente, antes da adição da água para prevenir a possível gelificação. O sistema surfactante de base não iônica é preparado adicionando-se sequencialmente, com agitação, o sal de metal alcalino de C_8-C_{18} alquil éter-sulfato etoxilado, e a seguir o surfactante de sulfato de álcool e o surfactante de parafino-sulfonato ao surfactante não iônico, que foi previa e facultativamente misturado com um agente solubilizante tal como álcool etílico e/ou xileno-sulfonato de sódio para ajudar a solubilizar os referidos surfactantes, e adicionando-se a seguir, com agitação, a quantidade da fórmula de água, para obter uma solução aquosa da composição detergente. O emprego de aquecimento suave (até $100^{\circ}C$) contribui para a solubilização dos surfactantes. As viscosidades são ajustáveis alterando-se a percentagem total de ingredientes activos. Não se adiciona qualquer agente polimérico ou espessante à base de argila. Em todos estes casos, o produto feito será derramável a partir de uma garrafa de boca relativamente estreita (1,5 cm de diâmetro) ou abertura, e a viscosidade da formulação detergente não será tão baixa que seja como água. A viscosidade do detergente será, de preferência, pelo menos 100 centipoises (cps) à temperatura ambiente, embora possa ir até cerca de 1000 centipoises, conforme medição com um viscosímetro Brookfield, utilizando-se um fuso número 2 rodando a 30 rpm. A sua viscosidade pode aproximar-se daquelas dos detergentes comercialmente aceitáveis existentes agora no mercado. A viscosidade do detergente e o próprio detergente permanecem estáveis em armazém por longos períodos de tempo, sem alterações de cor ou sedimentação de quaisquer materiais insolúveis. O pH desta formação é substancialmente neutro para a pele, por exemplo, cerca de 4,5 a 8 e, de preferências, cerca de 7,0.

Estes produtos apresentam propriedades inesperadamente desejáveis. Por exemplo, a qualidade de espuma e

propriedades deterativas são iguais ou melhores do que as dos detergentes líquidos de acção ligeira padrão, enquanto que se se usar um surfactante não iónico como principal surfactante e quantidades mínimas de surfactante aniónico, se obtem assim um detergente líquido menos irritante do que o detergente líquido de acção ligeira padrão.

Os exemplos seguintes são meramente ilustrativos do invento e não devem ser entendidos como limitativos.

DESCRIÇÃO DOS MODELOS DE REALIZAÇÃO PREFERIDOS

Exemplo 1

As fórmulas seguintes foram preparadas à temperatura ambiente por processos de simples mistura de líquidos, como anteriormente descrito.

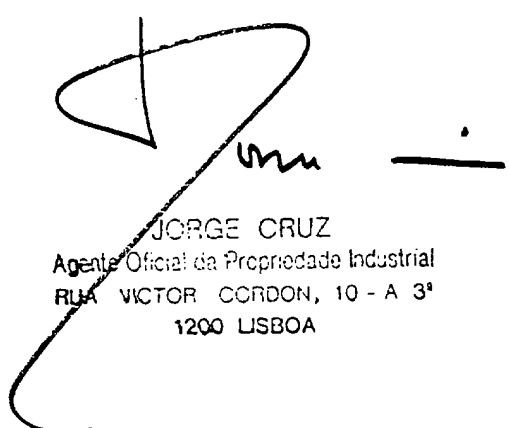
A

"Neodol 1-9" não iônico	5,7
Lauril-éter-sulfato de sódio (AEOS) (2,0 EO)	2,85
C ₈ -C ₁₀ Álcool sulfato de sódio	0,95
Perfume	0,25
Conservante "KKM 446"	0,06
Parafino-sulfonato de sódio	28,5
Proteína de Trigo	
Lecitina "Mactan FLC (Norte)	0,5
"APG600"	1,15
Água	A perfazer
Aparência	Límpida
Ponto de limpidez inferior a	13°C
Ponto de turvação inferior a	0°C
Viscosidade Brookfield fuso # 2, 30 rpm cps	250

Foi feita uma comparação da fórmula A com o detergente líquido de acção ligeira existente no mercado "Palmolive"tm. A Fórmula A apresentou resultados iguais ao "Palmolive" quer num teste de minipratos quer num teste de lavagem manual de louça. A Fórmula A apresentou uma formação de espuma superior relativamente ao produto "Palmolive" comercial.

Lisboa, 1 de Julho de 1994

O ADJUNTO



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3ª
1200 LISBOA

101.538

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Detergente líquido, de acção ligeira, com elevada formação de espuma, caracterizado por compreender, em peso, em valores aproximados:

(a) 1% a 10% de um surfactante não iónico solúvel em água, seleccionado de entre o grupo formado por condensados de C_8-C_{18} alcanol primário e secundário com 5 a 30 mol de óxido de etileno, condensados de C_8-C_{18} alquil-fenol com 5 a 30 mol de óxido de etileno, condensados de C_8-C_{20} alcanol com uma mistura hetérica de óxido de etileno e óxido de propileno tendo uma relação, em peso, de óxido de etileno para óxido de propileno de 2,5:1 a 4:1 e um teor total em óxido de alquilenos de 60% a 85%, em peso, e condensados de 2 a 30 mol de óxido de etileno com ésteres de sorbitano de ácidos mono- e tri-alcanóicos $C_{10}-C_{20}$ tendo um EHL de 8 a 15;

(b) 1% a 8% de um detergente aniónico solúvel em água, que é um sal de metal ou amónio de um C_8-C_{18} alquil éter-sulfato etoxilado;

(c) 20% a 40% de um surfactante de parafino-sulfonato solúvel em água;

(d) 0,5% a 6% de um surfactante de sulfato de álcool;

(e) água a perfazer, como um meio aquoso em que os referidos surfactantes não iónicos são solubilizados na referida água.

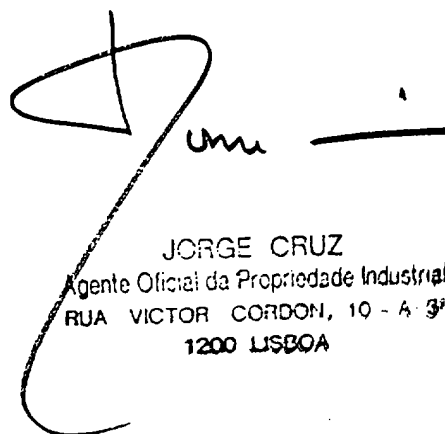
2ª. - Composição detergente líquida de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o referido surfactante

10ª. - Composição detergente líquida de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por incluir ainda um surfactante de alquil-polissacarídeo.

11ª. - Composição detergente líquida de acordo com a reivindicação 10, caracterizada por incluir ainda uma proteína.

Lisboa, 1 de Julho de 1994

O ADJUNTO



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10 - A-3º
1200 LISBOA