

(11) **Número de Publicação:** PT 101540 B

(51) **Classificação Internacional:** (Ed. 7 )  
C11D001/94 A

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) <b>Data de depósito:</b> 1994.07.01	(73) <b>Titular(es):</b> COLGATE-PALMOLIVE COMPANY 300 PARK AVENUE NEW YORK, 100022-7499	US
(30) <b>Prioridade:</b> 1993.07.09 US 091514 1993.07.09 US 091517		
(43) <b>Data de publicação do pedido:</b> 1995.05.04	(72) <b>Inventor(es):</b> RITA ERILLI STEPHEN REPINEC GILBER S. GOMES RONALD KERN	BE US US US
(45) <b>Data e BPI da concessão:</b> 09/99 1999.09.13	(74) <b>Mandatário(s):</b> ANTÓNIO MARIA PEREIRA RUA SILVA CARVALHO, 234, 7º AND. 1250 LISBOA	PT

(54) **Epígrafe:** DETERGENTE LÍQUIDO À BASE DE UM AGENTE TENSIO-ACTIVO MÃO IÓNICO DE ALTO PODER ESPUMANTE.

(57) **Resumo:**

DETERGENTE; LÍQUIDO; TENSIO-ACTIVO; ESPUMANTE; NÃO IÓNICO



# 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)	EP	Data do pedido: (22)	18.07.93
PAT. No.101.540			
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): RITA ERILLI, residente na Bélgica GILBERT S. GOMES, STEPHEN REPINEC e RONALD KERN, residentes nos Estados Unidos da América do Norte			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	Pais de Origem	N.º de pedido	
09.07.93	E.U.A.	8/091,514	
09.07.93	E.U.A.	8/091,517	
Epígrafe: (54) "DETERGENTE LÍQUIDO, À BASE DE UM AGENTE TENSIO-ACTIVO NÃO IÓNICO, DE ALTO PODER ESPUMANTE"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57)			
<p>O presente invento diz respeito a um detergente líquido suave, à base de um agente tensio-activo não iónico, de alto poder espumante, o qual possui propriedades de limpeza desejáveis, ao mesmo tempo que é suave para a pele humana, e que compreende: um agente tensio-activo não iónico solúvel em água; um agente tensio-activo aniónico, espumante, solúvel ou dispersível em água; um agente tensio-activo zwiteriónico de betaina e um éster de sulfosuccinato de dialquilo. Mais concretamente a composição detergente líquida contem (a) 10% a 30% de um agente tensio-activo não iónico solúvel em água; (b) 1% a 10% de pelo menos um agente tensio-activo aniónico solúvel ou dispersível em água; (c) 0,5% a 8% de uma betaina solúvel em água; (d) 0,5% a 8% de um éster de sulfosuccinato de dialquilo; e (e) água a perfazer, como meio aquoso no qual o referido agente tensio-activo não iónico, o referido detergente aniónico, o referido éster de sulfosuccinato de dialquilo e a referida betaina são solubilizados na referida água.</p>			

NAO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

~~4~~

DESCRÍÇÃO

**"DETERGENTE LÍQUIDO À BASE DE UM AGENTE TENSIO-ACTIVO NÃO IÓNICO DE ALTO PODER ESPUMANTE"**

Antecedentes do Invenção

O presente invenção diz respeito a novas composições detergentes líquidas suaves com boas propriedades espumantes, as quais contêm um agente tensio-activo não iónico, pelo menos um agente tensio-activo aniónico, um agente tensio-activo de betaina zwitteriónico e um sulfosuccinato de dialquilo, os quais são todos dissolvidos num meio aquoso.

Agentes tensio-activos não iónicos são de uma maneira geral quimicamente inertes e estáveis relativamente às variações do pH e são por isso adequados para mistura e formulação com outros materiais. É reconhecido o elevado rendimento dos agentes tensio-activos não iónicos na remoção da sujidade oleosa. Os agentes tensio-activos não iónicos são também conhecidos como sendo suaves. Contudo, como classe, os agentes tensio-activos não iónicos são conhecidos como espumantes fracos e moderados. Consequentemente, para detergentes que requeiram uma espuma abundante e estável, a aplicação de agentes tensio-activos não iónicos é limitada. Tem havido um interesse especial e têm sido desenvolvidos esforços no sentido de se obter um detergente de elevado poder espumante com agentes tensio-activos não iónicos como ingredientes principais. Foram encontrados muito poucos.

A técnica anterior está cheia de composições de detergentes líquidos suaves que contêm agentes tensio-activos não iónicos em combinação com agentes tensio-activos aniónicos e/ou de betaina, em que o detergente não iônico

não é o agente tensio-activo mais importante, como mostrado na Patente Norte Americana Nº 3.658.985, em que um champô aniónico contém um quantidade não importante de uma alanol-amida de ácido gordo. A Patente Norte Americana Nº 3.769.398 divulga um champô à base de betaina que contém quantidades insignificantes de agentes tensio-activos não iónicos. Esta patente estabelece que as fracas propriedades espumantes dos detergentes não iónicos torna a sua utilização em composições para champôs indesejáveis. A Patente Norte Americana Nº 4.329.335 divulga um champô que contém um agente tensio-activo de betaina como ingrediente mais importante e quantidades menos importantes de um agente tensio-activo não iónico e de uma mono- ou di-etanolamida de ácido gordo. A Patente Norte Americana Nº 4.259.204 divulga um champô que compreende de 0,8-20% em peso de um éster de ácido fosfórico aniónico e um agente tensio-activo adicional que pode ser aniónico, anfotérico ou não iónico. A Patente Norte Americana Nº 4.329.334 divulga um champô aniónico-anfotérico que contém uma quantidade mais importante de um agente tensio-activo aniónico e quantidades menos importantes de betaina e de agentes tensio-activos não iónicos.

A Patente Norte Americana Nº 3.935.129 divulga uma composição de limpeza líquida baseada num conteúdo de silicato de metal alcalino e contendo cinco ingredientes básicos, nomeadamente, ureia, glicerina, trietanolamina, um detergente aniónico e um detergente não iónico. O conteúdo de silicatos determina a quantidade de detergente aniónico e/ou não iónico na composição de limpeza líquida. Contudo, a propriedade espumante destas composições detergentes não é aqui analisada.

A Patente Norte Americana Nº 4.129.515 divulga um detergente líquido forte para a lavagem de tecidos, o qual compreende uma mistura de quantidades praticamente iguais de agentes tensio-activos aniónicos e não iónicos, alanolaminas e sais de magnésio, e, facultativamente, agentes

tensio-activos zwiteriónicos (de ião bipolar), como modificadores de espumas.

A Patente Norte Americana Nº 4.224.195 divulga uma composição detergente aquosa para lavagem de peúgas, a qual compreende 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 de éster sulfúrico de um aduto de óxido de etileno de um álcool secundário, e um agente tensio-activo anfotérico que pode ser uma betaina, em que o ingrediente mais importante pode ser o agente tensio-activo aniónico ou não iónico.

A técnica anterior também divulga composições detergentes que contêm todos os agentes tensio-activos não iónicos, como mostrado na Patente Norte Americana Nos. 4.154.706 e 4.329.336, em que as composições para champô contêm uma pluralidade de agentes tensio-activos não iónicos particulares, a fim de proporcionarem as propriedades espumantes e deterativas desejáveis, apesar do facto dos agentes tensio-activos não iónicos serem normalmente deficientes nestas propriedades.

A Patente Norte Americana Nº 4.013.787 divulga um polímero à base de piperazina para composições de condicionamento e para champôs que podem conter agentes tensio-activos todos não iónicos ou agentes tensio-activos todos aniónicos.

A Patente Norte Americana Nº 4.450.091 divulga composições de alta viscosidade para champô que contêm uma mistura de um agente tensio-activo de betaina anfotérico, um detergente não iônico de polioxibutilenopolioxietileno, um agente tensio-activo aniónico, uma alanolamida de ácido gordo e um éster gordo de polioxialquileno glicol.

A Patente Norte Americana Nº 4.595.526 descreve uma composição que compreende um agente tensio-activo não iónico, um agente tensio-activo de betaina, um agente tensio-activo aniónico e um estabilizador de espuma de monoetanolamida de ácido gordo  $C_{12}-C_{14}$ .

Contudo, nenhuma das patentes atrás referidas divulga uma composição detergente líquida, não iônica, de alto poder espumante que contenha um agente tensio-activo não iónico, pelo menos um agente tensio-activo aniónico, um sulfossuccinato de dialquilo e um agente tensio-activo zwiteriónico (de ião bipolar), espumante e seleccionado entre agentes tensio-activos do tipo betaina, em que a composição não contém qualquer óxido de amina, carbonato de cálcio, carbonato de metal alcalino, espessantes poliméricos ou de argila, materiais abrasivos, argilas, sílicas, alcanol amidas, (por exemplo cocodietanol amida), agente tensio-activo de alquil glicina, agente tensio-activo de imidínio cíclico, ou mais do que 3,0% em peso de um ácido gordo ou de um sal metálico dos compostos de ácido gordo.

#### Sumário do Invento

Descobriu-se que um detergente líquido de alto poder espumante pode ser formulado com um agente tensio-activo não iónico que possua propriedades de limpeza desejáveis, ao mesmo tempo que seja suave para a pele humana.

Um outro objectivo deste invento é o de proporcionar novas composições detergentes aquosas líquidas que contenham um agente tensio-activo não iónico, pelo menos um agente tensio-activo aniónico, um sulfossuccinato de dialquilo e um agente tensio-activo de betaina zwiteriónico, em que a composição não contém óxido de amina, estabilizador de espuma de alcanolamida de ácido gordo, carbonato de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso, espessantes poliméricos e de argila, argilas, materiais abrasivos, agentes

tensio-activos de alquil glicina, agentes tensio-activos de imidínio cílicos, sílicas, ou mais do que 3% em peso de um ácido gordo ou de um sal metálico de um ácido gordo.

Ainda um outro objectivo deste invento é o de proporcionar um novo detergente líquido com fortes características espumantes e de limpeza, desejáveis, que seja ao mesmo tempo suave para a pele humana.

Objectivos, vantagens e caracterísiticas adicionais do presente invento serão apresentados na descrição que se segue, e em parte, tornar-se-ão evidentes para os especialistas da técnica após análise da mesma, ou então poderão ser apreendidos pela prática do invento. Os objectivos e vantagens do invento podem realizados e obtidos por intermédio das combinações referidas em particular nas reivindicações anexas.

Para se atingirem os objectivos anteriores, e outros, e de acordo com os propósitos do presente invento, conforme modelo de realização e amplamente descrito nesta memória descriptiva, o novo detergente líquido, suave e de alto poder espumante, do presente invento comprehende quattro agentes tensio-activos essenciais: um agente tensio-activo não iónico, etoxilado e solúvel em água; pelo menos um agente tensio activo aniónico espumante seleccionado dentro do grupo que consiste em sulfatos orgânicos solúveis em água, um sulfato de éter alquílico etoxilado e sulfonatos orgânicos; um agente tensio-activo zwiteriónico, solúvel em água e espumante, seleccionado dentro da classe das betaínas e um sulfossuccinato de dialquilo, em que os ingredientes são dissolvidos num veículo aquoso, e em que a composição não contém quaisquer ingredientes de óxido de amina, argilas, sílicas, sais formadores, e materiais abrasivos.

Mais concretamente, o presente invento refere-se a um detergente líquido, não iónico, de alto poder espumante,

o qual comprehende: um agente tensio-activo não iónico seleccionado dentro do grupo que consiste em etoxilatos de álcool alifático primário solúvel em água, etoxilatos de álcool alifático secundário, etoxilatos de alquil fenol e condensados de álcool óxido de etileno óxido de propileno; e além disso quantidades de pelo menos um agente tensio-activo aniónico seleccionado dentro do grupo que consiste em sais solúveis em água de alquil  $C_8-C_{18}$ -sulfatos, alquil  $C_8-C_{16}$ -benzeno-sulfonatos, parafino  $C_{10}-C_{20}$ -sulfonatos, olefino  $C_{10}-C_{24}$ -sulfonatos, um alquil etoxilado  $C_8-C_{18}$ -éter-sulfato, e tauratos de acilo  $C_8-C_{18}$  e um agente tensio-activo de betaina zwiteriónico solúvel em água, em que os agentes tensio-activos são dissolvidos num veículo aquoso.

A quantidade total de agentes tensio-activos pode constituir 10%-55%, de preferência 20%-40%, mais preferivelmente 25%-35% do peso da composição líquida.

#### Descrição Detalhada do Invenio

As composições detergentes líquidas suaves, não iónicas, de alto poder espumante do presente invento comprehendem aproximadamente em peso: 10 a 30% em peso de um agente tensio-activo não iónico solúvel em água; 1 a 10% de pelo menos um agente tensio-activo aniónico dispersível ou solúvel em água; 0,5 a 8 % em peso de um agente tensio-activo de éster de sulfossuccinato de dialquilo; 0,5 a 8,0 % em peso de um agente tensio-activo de betaina; e 44 a 87% em peso de água, em que as composições não contêm quaisquer óxidos de amina, amidas de de alanol de ácido gordo (por exemplo cocodietanolamida), carbonato de metal alcalino ou de metal alcalino terroso, espessantes poliméricos ou de argila, materiais abrasivos, argilas, sílicas, agentes tensio-activos de alquil glicina, agentes tensio-activos de imidínio cílicos, ou mais do que 3% em peso de um ácido gordo ou de um sal metálico do ácido gordo.

O agente tensio-activo não iônico que constitui o ingrediente mais importante da composição detergente líquida está presente em quantidades de 10 a 30%, de preferência de 12 a 25% em peso da composição e proporciona um desempenho elevado na remoção de sujidade oleosa, ao mesmo tempo que é suave para a pele humana.

Os agentes tensio-activos não iônicos solúveis em água utilizados neste invento são comercialmente bem conhecidos e incluem os etoxilatos de álcool alifático primário, etoxilatos de álcool alifático secundário, etoxilatos de alquilfenol e condensados de óxido de etileno-óxido de propileno em alcanois primários, tais como Plurafacs (BASF) e condensados de óxido de etileno com ésteres de ácido gordo de sorbitano tais como Tweens (ICI). Os detergentes orgânicos sintéticos não iônicos são geralmente os produtos de condensação de um composto hidrofóbico alifático orgânico ou aromático alquílico e grupos de óxido de etileno hidrofílicos. Na prática, qualquer composto que possua um grupo carboxi, hidroxi, amido, ou amino, com um hidrogénio livre ligado ao azoto, pode ser condensado com óxido de etileno ou com o seu produto de poliidratação, polietileno glicol, para formar um detergente não iônico solúvel em água. Além disso, o comprimento dos elementos hidrofóbicos ou hidrofílicos de polietenoxi.

A classe de detergentes não iônicos inclui os produtos de condensação de um álcool superior (p.e., um alanol contendo 8 a 18 átomos de carbono com uma configuração de cadeia linear ou ramificada) condensado com 5 a 30 moles de óxido de etileno, por exemplo álcool laurílico ou miristílico condensado com 16 moles de óxido de etileno (OE), tridecanol condensado com 6 moles de OE, álcool miristílico condensado com 10 moles de OE por mole de álcool miristílico, o produto de condensação de OE com uma fração de álcool gordo de coco contendo uma mistura de álcoois gordos com cadeias de alquilo com um comprimento que varia

entre 10 e 14 átomos de carbono e em que o condensado contém quer 6 moles de OE por mole do álcool total, quer 9 moles de OE por mole de álcool e etoxilatos de álcool de sebo contendo 6 OE a 11 OE por mole de álcool.

Um grupo preferido dos agentes tensio-activos não iónicos anteriores são os etoxilatos de Neodol (Shell Co.), que são álcoois primários e alifáticos superiores contendo 9-15 átomos de carbono, tais como alanol  $C_9-C_{11}$  condensado com 8 moles de óxido de etileno (Neodol 91-8), alanol  $C_{12}-C_{13}$  condensado com 6,5 moles de óxido de etileno (Neodol 23-6,5), alanol  $C_{12}-C_{15}$  condensado com 12 moles de óxido de etileno (Neodol 25-12), alanol  $C_{14}-C_{15}$  condensado com 13 moles de óxido de etileno (Neodol 45-13), etc. Estes etoxâmeros possuem um valor de ELH (HLB) (equilíbrio lipofílico hidrofóbico) de 8 a 15 e proporcionam uma boa emulsificação O/W, em que os etoxâmeros com valores de ELH abaixo de 8 contêm menos do que 5 grupos de óxido de etileno e tendem a ser emulsionadores fracos e detergentes fracos.

Outros condensados de óxido de etileno de álcool solúvel em água satisfatórios são os produtos de condensação de um álcool alifático secundário contendo 8 a 18 átomos de carbono segundo uma configuração de cadeia linear ou ramificada condensados com 5 a 30 moles de óxido de etileno. Exemplos de detergentes não iónicos comercialmente adquiríveis do tipo anterior são alcanóis secundários  $C_{11}-C_{15}$  condensados ou com 9OE (Tergitol 15-S-9) ou com 12 OE (Tergitol 15-S-12) comercializado pela Union Carbide.

Outros detergentes não iónicos adequados incluem os condensados de óxido de polietileno de uma mole de alquilfenol contendo 8 a 18 átomos de carbono num grupo de alquilo de cadeia linear ou ramificada com 5 a 30 moles de óxido de etileno. Exemplos específicos de etoxilatos de alquilfenol incluem nonilfenol condensado com 9,5 moles de OE por mole de nonilfenol, dinonilfenol condensado com 12

moles de OE por mole de dinonilfenol, dinonilfenol condensado com 15 moles de OE por mole de fenol e di-isoctilfenol condensado com 15 moles de OE por mole de fenol. Agentes tensio-activos não iônicos comercialmente disponíveis deste tipo incluem Igepal CO-630 (etoxilato de nonilfenol) comercializao pela Corporação GAF.

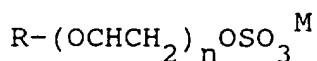
Condensados de 2 a 30 moles de óxido de etileno com ésteres de sorbitano de ácido mono- e tri-alcanóico  $C_1-C_{20}$ , com um ELH de 8 a 15 podem também ser empregues como o ingrediente detergente não iônico no champô descrito. Estes agentes tensio-activos são bem conhecidos e estão disponíveis na Imperial Chemical Industries sob a marca registada Tween. Agentes tensio-activos adequados podem ser monolaurato de polioxietileno (4)-sorbitano, monoestearato de polioxietileno (4)-sorbitano, trioleato de polioxietileno (20)-sorbitano e triestearato de polioxietileno (20)-sorbitano.

O agente tensio-activo aniónico utilizado na composição detergente líquida constitui 1% a 10%, de preferência 2% a 9% em peso e proporciona boas propriedades espumantes. Contudo, utilizam-se com preferência quantidades reduzidas, a fim de se aumentar a propriedade desejada de suavidade para a pele das composições do invento.

Pelo menos um dos agentes tensio-activos que pode ser empregue no detergente líquido do invento é solúvel em água, tal como o sal de trietanolamina, e inclui os sais de sódio, potássio, amónio e etanolamónio de: alquil  $C_8-C_{18}$ -sulfatos, tais como laurilsulfato, miristilsulfato, etc; alquil  $C_8-C_{16}$ -benzeno-sulfonato; parafino  $C_{10}-C_{20}$ -sulfonato; alfa-olefino-sulfonatos contendo cerca de 10-24 átomos de carbono e alquil etoxilado  $C_8-C_{18}$ -éter-sulfato. Os agentes tensio-activos aniónicos preferidos alquil  $C_{12}-C_{16}$ -sulfatos solúveis em água, alquil  $C_{10}-C_{15}$ -benzeno-sulfonatos,

parafino  $C_{12}$ - $C_{17}$ -sulfonatos, alquil etoxilado  $C_8$ - $C_{18}$ -éter-sulfatos e olefino  $C_{12}$ - $C_{18}$ -sulfonatos.

Um dos agentes tensio-activos é um sal metálico de um alquil-éter-sulfato etoxilado com a fórmula:



em que n é 1 a 22, mais preferivelmente 1 a 3 e R é um grupo alquilo com 8 a 18 átomos de carbono, mais preferivelmente 12 a 15 e fracções naturais, por exemplo,  $C_{12}$ - $C_{14}$ ;  $C_{12}$ - $C_{15}$  e M é um catião metálico, de preferência sódio, e n é de 1 a 3. O agente solubilizante está presente na composição com uma concentração de 0,5 a 8,0%, com maior preferência de 1,0 a 7,0 % em peso.

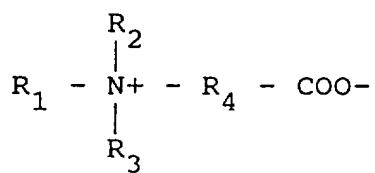
O alquil-éter-sulfato etoxilado pode ser feito por sulfonação do produto de condensação de óxido de etileno e alanol  $C_8$ - $C_{10}$ , e neutralização do produto resultante. Os sulfatos de éter de alquilo etoxilados diferem uns dos outros pelo número de átomos de carbono nos álcoois e pelo número de moles de óxido de etileno reagidas com uma mole do tal álcool. Os sulfatos de polietenóxi de éter de alquilo etoxilado contêm 12 a 15 átomos de carbono nos álcoois e nos seus grupos de alquilo, por exemplo misistilsulfato de sódio (3 EO).

Os parafino-sulfonatos podem ser monossulfonatos ou di-sulfonatos e normalmente são misturas dos mesmos, e são obtidos por sulfonação de parafinas de 10 a 20 átomos de carbono. Os sulfonatos de parafina preferidos são aqueles de cadeias de átomos de carbono  $C_{12}$ - $C_{18}$ , e com maior preferência eles são de cadeias  $C_{14}$ - $C_{17}$ . Os sulfonatos de parafina que possuem grupos de sulfonato distribuídos ao longo da cadeia de parafina são descritos nas Patentes Norte Americanas 2.503.280; 2.507.088; 3.260.744; e 3.372.188; e também na Patente Alemã 735.096. Estes compostos podem ser

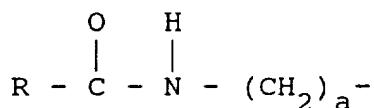
feitos de acordo com especificações e desejavelmente o conteúdo em parafino-sulfonatos fora da gama de C<sub>14-17</sub> será menor e será minimizada, assim como o serão quaisquer conteúdos em di- ou poli-sulfonatos.

Exemplos de outros detergentes aniónicos sulfonados adequados são os bem conhecidos alquil superior-aromático mononuclear-sulfonatos, tais como alquil superior-benzeno-sulfonato 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<sub>8-15</sub>-tolueno-sulfonatos. Um alquilbenzeno-sulfonato preferido é um alquil linear-benzeno sulfonato com um conteúdo mais elevado de isómeros 3-fenilo (ou superior) e um conteúdo correspondente mais baixo de (bem abaixo de 50%) de isómeros 2-fenilo (ou inferior), tais como aqueles sulfonatos em que o anel de benzeno é ligado sobretudo na posição 3, ou superior (por exemplo 4, 5, 6 ou 7) do grupo alquilo e em que o conteúdo dos isómeros aos quais o anel de benzeno é ligado na posição 2 ou 1 é correspondentemente baixo. Os materiais preferidos são os indicados na Patente Norte Americana 3.320.174, especialmente aqueles em que os alquilos são de 10 a 13 átomos de carbono.

O agente tensio-activo zwiteriónico solúvel em água que é também um ingrediente essencial da presente composição detergente líquida, constitui 0,5 a 8%, de preferência 1 a 7%, em peso, e proporciona boas propriedades espumantes e de suavidade para o presente detergente líquido não iônico. O agente tensio-activo zwiteriónico é uma betaina solúvel em água com a seguinte fórmula:

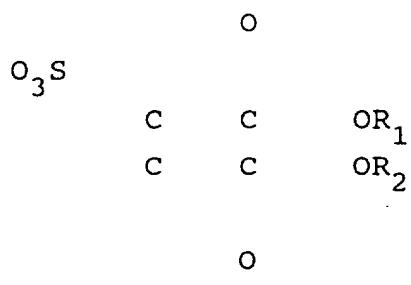


em que  $R_1$  é um grupo alquilo com 10 a 20 átomos de carbono, de preferência 12 a 16 átomos de carbono, ou o radical amido:



em que R é um grupo alquilo com 9 a 19 átomos de carbono e a é um inteiro de 1 a 4;  $R_2$  e  $R_3$  são, cada um, grupos alquilo com 1 a 3 átomos de carbono e de preferência 1 átomo de carbono;  $R_4$  é um grupo alquíleno ou hidroxialquíleno com 1 a 4 átomos de carbono e, facultativamente, um grupo hidroxilo. As alquildimetilbetaínas típicas incluem decildimetilbetaína ou acetato de 2-(N-decil-N,N-dimetil-amónio), cocodimetilbetaína ou acetato de 2-(N-coco N,N-dimetilamónio), dimetilmristilbetaína, dimetilpalmitilbetaína, dimetil-laurilbetaína, cetildimetilbetaína, dimetilestearilbetaína, etc. As amidobetaínas similares incluem cocoamidoetilbetaína, cocoamidopropilbetaína, etc. Uma betaína preferida é a cocoamido ( $C_8-C_{18}$ )propildimetilbetaína.

O éster sulfossuccinato de dialquilo está presente na composição do invento com uma concentração de 0,5 a 8,0%, com maior preferência de 1,0 a 7,0 % em peso e é definido pela fórmula:



em que  $R_1$  e  $R_2$  podem ser radicais alifáticos iguais ou diferentes, com 6 a 18 átomos de carbono, com maior preferência 7 a 14 átomos de carbono e M é seleccionado dentro do grupo que consiste num catião de metal alcalino, num catião

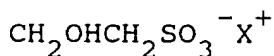
de metal alcalino-terroso, num catião de amónio e em alcalinolamina. Preferidos são os de sódio ou potássio, magnésio ou etanolamina.

Todos os ingredientes atrás mencionados neste detergente líquido suave são solúveis em água ou dispersíveis em água e permanecem assim durante armazenagem.

A combinação particular de agente tensio-activo de éster sulfossuccinato de dialquilo, pelo menos um agente tensio-activo aniónico e um agente tensio-activo de betaina proporciona um sistema detergente que co-actua com o agente tensio-activo não iónico para produzir uma composição detergente líquida com propriedades desejáveis de formação de espuma, de estabilidade da espuma e detersivas. Surpreendentemente, o detergente líquido homogéneo resultante apresenta um desempenho de formação de espuma igual ou melhor, relativamente ao volume de espuma inicial e sua estabilidade na presença de manchas, assim como eficácia e limpeza, comparativamente com um detergente líquido suave aniónico (DLSA), como mostrado nos Exemplos seguintes.

Os quatro ingredientes essenciais analisados anteriormente são solubilizados num meio aquoso que comprehende água e facultativamente ingredientes solubilizantes tais como álcoois e di-hidroxiálcoois, tais como mono- e di-hidróxialcanois  $C_2-C_3$ , por exemplo etanol, isopropanol e propilenoglicol. Os sais hidrotrópicos solúveis em água incluem sais de sódio, potássio, amónio e mono-, di- e trietanolamónio. Embora o meio aquoso seja sobretudo água, os referidos agentes solubilizantes são de preferência incluídos a fim de se controlar a viscosidade da composição líquida e de se controlar as propriedades de transparência e turvação a baixas temperaturas. Normalmente, é desejável manter-se a transparência a uma temperatura entre 5°C e 10°C. No entanto, a proporção de solubilizador varia geralmente entre 0,5% e 8%, de preferência entre 1% e 7%, em

peso da composição detergente, sendo a proporção de etanol, quando presente, 5% em peso ou menos, a fim de proporcionar uma composição com um ponto de inflamação acima dos 46°C. De preferência, o ingrediente solubilizante pode ser propileno glicol. Um outro agente solubilizante ou co-solubilizante extramente eficaz utilizado com uma concentração de 0,1 a 5 por cento em peso, com maior preferência entre 0,5 e 4,0 por cento em peso, é o ácido isetiónico ou um sal de metal alcalino de ácido isetiónico com a fórmula



em que X é hidrogénio ou um catião de metal alcalino, de preferência sódio.

Os ingredientes solubilizadores anteriores também facilitam o fabrico das composições do invento, devido à sua tendência em inibir a formação de gel.

Para além dos constituintes essenciais e facultativos mencionados anteriormente do detergente líquido suave, podem-se também empregar adjuvantes normais e convencionais, desde de que eles não afectem prejudicialmente as propriedades do detergente. Assim, podem-se empregar diversos agentes corantes e perfumes; materiais absorvedores de luz ultravioleta, tais como os Uvinuls, os quais são produtos da GAF Corporation; agentes sequestrantes, tais como etileno-diaminotetra-acetatos; hepta-hidrato de sulfato de magnésio; agentes perlescentes ("pearlescent") e opacificadores; modificadores de pH; etc. A proporção destes materiais adjuvantes, no total, não excedem normalmente 15% do peso da composição detergente, e as percentagens da maioria destes componentes individuais variará entre 0,1% e 5% em peso e de preferência será menor do que 2% em peso. O formato de sódio pode ser incluído na fórmula como um conservante com uma concentração de 0,1 a 4,0%. O bissulfito de sódio pode ser utilizado como um estabilizador de cor com uma

concentração de 0,01 a 0,2% em peso. Os conservantes típicos são o dibromodiciano-butano, o ácido cítrico, álcool benzílico e o poli(hexametilenobiguamida)hidro-cloreto e suas misturas.

As presentes composições podem conter de 1 a 4% em peso, com maior preferência de 0,5 a 3,0% em peso de um agente tensio-activo de alquilpolissacárido. Os agentes tensio-activos de alquilpolissacárido, que são utilizados em conjunto com os agentes tensio-activos atrás mencionados possuem um grupo hidrofóbico que contém de 8 a 20 átomos de carbono, de preferência de 10 a 16 átomos de carbono, com maior preferência de 12 a 14 átomos de carbono, e um grupo hidrofílico de polissacárido que contém desde 1,5 a 10, de preferência de 1,5 a 4, mais preferivelmente de 1,6 a 2,7 unidades de sacárido (por exemplo galactósido, glucósido, fructósido, glucosilo, fructosilo; e/ou unidades de galactosilo). As misturas de porções de sacáridos podem ser empregues nos agentes tensio-activos de alquilpolissacárido. O número x indica o número de unidades de sacáridos existentes num determinado agente tensio-activo de alquilpolissacárido. Para uma determinada molécula de alquilpolissacárido, x pode assumir valores inteiros. Em qualquer amostra física de agentes tensio-activos de alquilpolissacárido, existirão de uma maneira geral moléculas com valores diferentes de x. A amostra física pode ser caracterizada pelo valor médio de x e este valor médio pode assumir valores não inteiros. O grupo hidrofóbico (R) pode ser ligado nas posições 2, 3, ou 4, em vez de na posição 1 (proporcionando assim um glucosilo ou galactosilo, em oposição a um glucósido ou galactósido). Contudo, a ligação através da posição , i.e. glucósidos, galactósidos, fructósidos, etc., é a preferida. No produto preferido, as unidades de sacárido adicionais são predominantemente ligadas às unidades de sacárido anteriores da posição 2. A ligação através das posições 3, 4 e 6 também se pode dar. Facultativamente e menos desejavelmente, pode haver uma cadeia de polialcóxido que se junte à porção

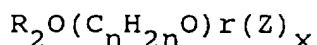
hidrofóbica (R) e à cadeia de polissacárido. A porção alcóxido preferida é o etóxido.

Os grupos hidrofóbicos típicos incluem grupos alquilo, quer saturados quer não saturados, ramificados ou não ramificados, contendo de 8 a 20, de preferência de 10 a 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 hidróxi e/ou a cadeia de polialcóxido pode conter até 30, de preferência menos do que 10, metades alcóxido.

Os alquilpolissacáridos adequados são decil, tetradecil, pentadecil, hexadecilo e octadecilo-di-, tri-, tetra-, penta- e hexaglucósidos, galactósidos, lactósidos, fructósidos, fructosilos, glucosilos e/ou galactosilos e suas misturas.

Os alquilmonossacáridos são relativamente menos solúveis em água do que os polissacáridos de alquilo superior. Quando utilizados em mistura com alquilpolissacáridos, os alquilmonossacáridos são parcialmente solubilizados. A utilização de alquilmonossacáridos em mistura com alquilpolissacáridos é um modo preferido de levar a cabo o invento. Misturas adequadas incluem alquil de coco-di-, tri-, tetra- e penta-glucósidos e alquil de sebo-tetra-, penta- e hexaglucósidos.

Os alquilpolissacáridos preferidos são alquilpoliglucósidos com a fórmula



em que Z é derivado a partir da glucose, R é um grupo hidrofóbico seleccionado dentro do grupo que consiste em alquilo, alquilfenilo, hidroxialquilfenilo, e suas misturas, em que os referidos grupos alquilo contêm desde 10 a 18, de

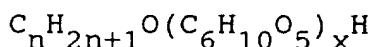
preferência desde 12 a 14 átomos de carbono;  $n$  é 2 ou 3, de preferência 2,  $r$  é de 0 a 10, de preferência 0; e  $x$  é de 1,5 a 8, de preferência de 1,5 a 4, com maior preferência de 1,6 a 2,7. Para se prepararem estes compostos, pode-se fazer reagir um álcool de cadeia longa ( $R_2OH$ ) com glucose, na presença de um catalisador ácido, para formar o glucósido desejado. Alternativamente, os alquilpoliglucósidos podem ser preparados por meio de um processo de duas etapas, no qual um álcool de cadeia curta ( $R_1OH$ ) pode ser feito reagir com glucose, na presença de um catalisador ácido, para formar o glucósido desejado. Alternativamente, os alquilpoliglucósidos podem ser preparados por meio de um processo de duas etapas, no qual um álcool de cadeia curta ( $C_1-C_6$ ) é feito reagir com glucose ou com um poliglucósido ( $x=2$  a 4) para produzir um alquilglucósido de cadeia curta ( $x=1$  a 4), o qual pode por sua vez ser feito reagir com um álcool de cadeia mais longa ( $R_2OH$ ) para deslocar o álcool de cadeia curta e proporcionar o alquilpoliglucósido desejado. Se este processo de duas etapas for empregue, o conteúdo de alquilglucósidos de cadeia curta do material final de alquilpoliglucósido deve ser inferior a 50%, de preferência menos do que 10%, com maior preferência menos do que 5%, e com maior preferência 0% do alquilpoliglucósido.

A quantidade de álcool que não reagiu (o conteúdo de álcool gordo livre) no agente tensio-activo do alquilpolissacárido desejado é de preferência menor do que 2%, mais preferivelmente menor do que 0,5% do peso total do alquilpolissacárido. Para algumas utilizações, é desejável que o conteúdo de alquilmonossacárido seja inferior a 10%.

O termo "agente tensio-activo de alquilpolissacárido, aqui empregue, destina-se a representar ambos os agentes tensio-activos derivados de glucose e de galactose e os agentes tensio-activos de alquilpolissacárido menos preferidos. Ao longo desta memória descriptiva, "alquilpoliglucósido" é utilizado para significar alquilpoliglucósidos,

devido ao facto da estereoquímica da porção sacárido ser alterada durante a reacção de preparação.

Um agente tensio-activo de glucósido APG especialmente preferido é o glucósido APG 625 fabricado pela Henkel Corporation de Ambler, PA. APG25 é um poliglicosido de alquilo não iónico caracterizado pela fórmula:



em que  $n=10$  (2%);  $n=122$  (65%);  $n=14$  (21-28%);  $n=16$  (4-8%) e  $n=18$  (0,5%) e  $x$  (grau de polimerização) = 1,6. APG 625 possui: um pH de 6 a 10 (10% de APG 625 em água destilada); um peso específico a 25°C de 1,1 g/ml; uma densidade a 25°C de 1,1 kg/l; um ELH calculado de 12,1 e uma viscosidade de Brookfield a 35°C, fuso 21, 5-10 RPM, de 3.000 a 7.000 cps.

As presentes composições podem conter um derivado de seda como fazendo parte da composição e que geralmente constitui 0,01 a 3,0% em peso, de preferência 0,1 a 3,0% em peso, mais preferivelmente 0,2 a 2,5% em peso da composição detergente líquida.

Incluídos entre os derivados de seda estão as fibras de seda e os hidrolizados de fibras de seda. As fibras de seda podem ser utilizadas na forma de pó para a 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 divulgado em Yoshiaki Abe et al., Patente Norte Americana Nº 4.839.168; Taichi Watanabe et al., Patente Norte Americana Nº 5.009.813; e Marvin E. Goldberg, Patente Norte Americana Nº 5.069.898, cada uma incorporada aqui por referência.

Um outro derivado de seda que pode ser empregue na composição do presente invento é uma proteína obtida por eliminação da goma de seda em bruto, como divulgado, por exemplo em Udo Hoppe et al., Patente Norte Americana Nº 4.839.165, incorporada aqui por referência. A proteína principal obtida a partir de seda em bruto é a sericina que possui a fórmula empírica  $C_{15}H_{25}O_3N_5$  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, na forma não fibrosa ou em partículas, como divulgado em Kiyoshi Otoi et al., Patente Norte Americana Nº 4.233.212, aqui incorporada por referência.

O pó fino é produzido por dissolução de um material de seda sem goma em pelo menos um solvente seleccionado entre, por exemplo, uma solução de diamina de cuprietíleno aquoso, uma solução amoniacal aquosa de hidróxido cúprico, uma solução alcalina aquosa de hidróxido cúprico e glicerol, uma solução de brometo de lítio aquoso, 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 então dializada. A solução aquosa de fibroína de seda dializada, com uma concentração de fibroína de seda entre 3 e 20% em peso, é sujeita a pelo menos um tratamento para coagulação e precipitação da fibroína de seda, tal como, por exemplo, pela adição de um sal de coagulação, por arejamento, por coagulação do ponto isoeléctrico, por exposição a ondas ultrassónicas, por agitação a uma velocidade de corte elevada, etc.

O produto resultante é um gel de fibroína de seda que pode ser incorporado directamente na composição detergente líquida, ou então o mesmo pode ser desidratado e seco

para se obter um pó e ser depois dissolvido na composição detergente líquida.

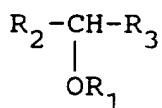
O material de seda que pode ser utilizado para formar a fibroína de seda pode ser: casulos, seda em bruto, casulos a rejeitar, resíduos de seda em bruto, resíduos de tecidos de seda, etc. O material de seda é sujeito a um processo convencional de eliminação da goma ou da sericina, tal como, por exemplo, por lavagem em água quente contendo um agente tensio-activo ou um enzima, e depois por secagem. O material sem goma é dissolvido no solvente e é pré-aquecido até uma temperatura de 60 a 95°C, de preferência de 70 a 85°C. Pormenores complementares do processo de obtenção da fibroína de seda são analisados na Patente Norte Americana Nº 4.233.212.

Um derivado de seda preferido é uma mistura de dois ou mais amino ácidos individuais naturais que existem na seda. Os amino ácidos de seda principais são a glicina, alanina, serina e tirosina.

Uma mistura de amino ácido de seda resultante da hidrólise de seda de baixo peso molecular e com um peso específico de pelo menos 1 é produzida pela Croda, Inc. e é vendida sob o nome registado "CROSILK LIQUID", o qual possui tipicamente um conteúdo de sólidos na gama de 27 a 31% em peso. Pormenores adicionais da mistura de amino ácido de seda podem ser encontrados em Wendy W. Kim et al., Patente Norte Americana 4.906.460, incorporada aqui por referência. Uma composição de amino ácido típica de "CROSILK LIQUID" é mostrada no quadro seguinte.

AMINO ÁCIDO	PERCENTAGEM POR 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 glutânico	4,1
Isoleucina	0,8
Lisina	1,4
Histinina	0,8
Cistina	0,1
Metionina	0,2
TOTAL	99,9

As presentes composições podem conter um solvente modificador da viscosidade com uma concentração de 0,1 a 5,0 por cento em peso, mais preferivelmente 0,5 a 4,0 por cento em peso. O agente modificador da viscosidade é um álcool com a fórmula:



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

e que é preferivelmente 3-metil-3-metoxi-butanol.

O 3-metil-3-metoxi-butanol encontra-se comercialmente disponível na Sattva Chemical Company de Stamford, Connecticut e Kuraray Co., Ltd., Osaka, Japão.

A presente composição pode conter 0,1 a 4,0% de uma proteína seleccionada dentro do grupo que consiste em proteína de colagénio animal hidrolizado obtida por hidrólise enzimática, proteína vegetal e proteína de trigo hidrolizado, bem como misturas dos mesmos.

Os presentes detergentes líquidos suaves não iónicos, tais como líquidos para lavagem de pratos, são prontamente feitos por simples métodos de mistura de componentes disponíveis que, por armazenagem, não afectam adversamente a composição total. Contudo, é preferível que o agente tensio-activo não iónico seja misturado com os ingredientes solubilizantes, por exemplo etanol e, se presente, antes da adição da água para evitar a gelação possível. O sistema de agente tensio-activo não iónico é preparado por adição sequencial com agitação do agente tensio-activo aniónico e da betaina ao agente tensio-activo não iónico que foi previamente misturado com um agente solubilizante tal como álcool etílico e/ou sulfonato de xileno e sódio, para auxiliar a solubilização de tais agentes tensio-activos, e depois adição com agitação da quantidade de água da fórmula, para formar uma solução aquosa do sistema agente tensio-activo não ionico. A utilização de aquecimento suave (até 100°C) auxilia a solubilização dos agentes tensio-activos. As viscosidades são ajustáveis por alteração da percentagem total dos ingredientes activos. Não se adiciona qualquer quantidade de agente espessante de argila ou polimérico. Em todos estes casos, o produto feito poderá ser vertido de dentro de uma garrafa de boca relativamente estreita (1,5 cm de diâmetro) e a viscosidade da formulação de detergente não será tão baixa que se possa assemelhar à da água. A viscosidade desejada para o detergente será de pelo menos 100

centipoises (cps) à temperatura ambiente, mas poderá ir até 1.000 centipoises, conforme medido através de um viscosímetro de Brookfield, por utilização do fuso 2, rodando a 30 rpm. A sua viscosidade pode-se aproximar da dos detergentes aceitáveis comercialmente conhecidos no mercado. A viscosidade do detergente e ele próprio mantêm-se estáveis sob armazenagem durante períodos prolongados de tempo, sem alterações de cor e sem assentamento de quaisquer materiais insolúveis. O pH desta formação é substancialmente neutro para a pele, por exemplo, é de 4,5 a 8 e de preferência 5 a 5,5. As composições do presente invento são opticamente transparentes, isto é, apresentam uma transmissão de luz de pelo menos 95%, mais preferivelmente pelo menos 98%.

Estes produtos possuem propriedades desejáveis inesperadas. Por exemplo, a qualidade da espuma e a propriedade detersiva é igual ou melhor do que as dos detergentes líquidos suaves correntes, embora empreguem um agente tensio-activo não iônico como agente tensio-activo principal e quantidades mínimas de um agente tensio-activo aniónico, proporcionando deste modo um detergente líquido, não irritante, suave.

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

EXEMPLO 1

	A	B	C	D
Álcool C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> EO 8:1 não iônico	1	19	19,0	19
LAURILSULFATO DE SÓDIO	--	--	4,0	6,0
Parafino-sulfonato C <sub>14-17</sub>	5	7	2,0	--
Álcool C <sub>12-14</sub> EO 2:1 Na Sulfato	2,0	--	--	--
Éster sulfossuccinato de dioctil	3,0	3,0	4,0	4,0
EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1
Cocoamidopropilo-betaína	5	5	5	5
Ureia	2,0	2,0	2,0	2,0
Formalina	0,1	0,1	0,1	0,10
Bissulfito de sódio	0,05	0,05	0,05	0,05
Perfume	0,2	0,2	0,2	0,2
Água	A perf	A perf	A perf	A perf
Ensaio de miniprato	34	33	38	43
Vol. Espuma partida ml fim ml	60 155	55 140	65 155	65 185
Espuma e ponto para lavagem de pratos à mão	8	7	9	10
Viscosidade, TA fuso #2, 30 rpm, cps	300	350	280	400

Lisboa, 1 de Julho de 1994

JORGE CRUZ  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VÍCTOR CORDON, 10 - A 3<sup>o</sup>  
1200 LISBOA

~~15-270~~REIVINDICAÇÕES

1ª.- Detergente líquido, suave, à base de um agente tensio-activo, com elevado poder espumante, o qual comprehende aproximadamente, em peso,

(a) 10% a 30% de um agente tensio-activo não iónico solúvel em água seleccionado dentro do grupo que consiste em condensados de alanol  $C_8-C_{18}$  primário e secundário com 5 a 30 moles de óxido de etileno, condensados de alquilfenol  $C_8-C_{18}$  com 5 a 30 moles de óxido de etileno e óxido de propileno, com uma relação de peso de conteúdo de óxido de alquileno total de 60% a 85% em peso, e condensados de 2 a 30 moles de óxido de etileno com ésteres de sorbitano de ácidos mono e tri-alcanóicos  $C_{10}-C_{20}$  com um HLB de 8 a 15;

(b) 1% a 10% de pelo menos um agente tensio-activo solúvel ou dispersível em água seleccionado dentro do grupo que consiste em alquil  $C_8-C_{18}$ -sulfatos, alquil  $C_8-C_{16}$ -benzeno-sulfonatos, parafino  $C_{10}-C_{20}$ -sulfonatos, alfa-olefino  $C_{10}-C_{24}$ -sulfonatos e alquil  $C_8-C_{18}$  éter-sulfatos etoxilados;

(c) 0,5% a 8% de uma betaina solúvel em água;

(d) 0,5% a 8% de um éster de sulfossuccinato de dialquilo; e

(e) água a perfazer, como meio aquoso no qual o referido agente tensio-activo não iónico, o referido detergente aniónico, o referido éster de sulfossuccinato de dialquilo e a referida betaina são solubilizados na referida água.

2ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda 1 a 15% em peso de um agente solubilizante seleccionado dentro do grupo que consiste em mono- e di-hidroxi alcanóis  $C_2-C_3$ , sais solúveis em água de hidrótropos de benzeno-sulfonato substituído  $C_1-C_3$  e suas misturas.

3ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 2, caracterizada por o etanol estar presente na quantidade de 5% em peso, ou menos.

4ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 2, caracterizada por o referido agente tensio-activo não iônico ser o referido condensado de alanol  $C_8-C_{18}$  primário com 5-30 moles de óxido de etileno.

5ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 4, caracterizada por o referido detergente aniónico ser seleccionado dentro do grupo que consiste de alquilo  $C_{12}-C_{16}$ -sulfatos, alquil  $C_{10}-C_{15}$ -benzeno-sulfonatos, parafino  $C_{13}-C_{17}$ -sulfonatos e alfa-olefino  $C_{12}-C_{18}$ -sulfonatos.

6ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por o referido detergente aniónico ser um sulfato de alquilo  $C_{12}-C_{16}$ .

7ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por incluir ainda um conservante.

8ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por incluir ainda um estabilizador de cor.

9ª.- Composição detergente líquida de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada por incluir ainda um agente co-solubilizante de 0,5 a 8,0% em peso.

Lisboa, 1 de Julho de 1994



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