



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) 01- Nr. 100.202 X	T D	Data do pedido: (22) 1992/03/05	Classificação Internacional (51) C11 D9/00; C11 D13/10; C11 D13/12; C11 D17/08
--	-----	------------------------------------	--

Requerente (71) :

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, norte-americana, com sede em One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, Ohio 45202, Estados Unidos da América.

Inventores (72) :

Neil Archibald MACGILP; Kathleen Grieshop BAIER; Richard Michael GIRARDOT; Efrain TORRES, todos residentes nos Estados Unidos da América.

Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
1991/03/05	US	665.621	
1991/09/23	US	763.792	
Epígrafe: (54)			
COMPOSIÇÃO DE LIMPEZA PESSOAL À BASE DE SAPÃO LÍQUIDO COM SISTEMA DE ESTABILIZAÇÃO DE CICLO TÉRMICO CRÍTICO.			

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

A presente invenção refere-se a uma composição de limpeza pessoal à base de sabão líquido, dispersa, estável, muito suave compreendendo:

- (A) entre cerca de 5% e cerca de 20% em peso de sabão potássio de ácido gordo;
 - (B) entre cerca de 2,5% e cerca de 18% de ácido gordo em C₈-C₂₂ livre;
 - (C) entre cerca de 55% e cerca de 90% de água; e
 - (D) entre cerca de 0,1% e cerca de 4% de um agente estabilizador escolhido do grupo que consiste em desde cerca de 0,1% até cerca de 3,0% de um electrólito; e desde 0% até cerca de 2,0% de um agente espessante polimérico; e as suas misturas;
- e em que o referido ácido gordo dos mencionados constituintes (A) e (B) tem um valor de índice de iodo compreendido entre zero e cerca de 15; e um título (oC) compreendido entre cerca de 44 e cerca de 70;

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS



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 (Continuação)

Modalidade e n.º ⁽¹¹⁾	T D	Data do pedido ⁽²²⁾	Classificação Internacional ⁽⁵¹⁾
01-Nr. 100.202 X		1992/03/05	

Resumo (continuação) ⁽⁵⁷⁾

em que o citadosabão e o referido ácido gordo livre têm uma proporção em peso compreendida entre cerca de 1:0,3 e cerca de 1:1; e
em que o mencionado líquido tem uma viscosidade inicial compreendida entre cerca de 4 Pa.s (4000 cps) e cerca de 100 Pa.s (100 000 cps) a 25°C e um ciclo de viscosidade desde cerca de 10Pa.s (10 000 cps) até cerca de 100 Pa.s (100 000 cps) a 25°C

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

WJS

65.11.1992

1 **COMPOSIÇÃO DE LIMPEZA PESSOAL À BASE DE SABÃO LÍQUIDO COM**
5 **SISTEMA DE ESTABILIZAÇÃO DE CICLO TÉRMICO CRÍTICO**

10 REMITIÇÃO RECÍPROCA A UM PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO

15 O presente pedido de patente é a continuação parcial do Pedido de Patente Norte-Americana com o Número de Série 07/665 621, depositado em 5 de Março de 1991.

20 CAMPO TÉCNICO

25 A presente invenção refere-se a composições de sabão líquido, especialmente composições de limpeza facial bombeáveis e composições para banho/banho de chuveiro, que são formuladas para possuirem suavidade, controlo da viscosidade e estabilidade das fases.

30 ENQUADRAMENTO GERAL DA INVENÇÃO

35 As composições líquidas para limpeza pessoal são bem conhecidas. Entre as referências bibliográficas sobre este assunto, contam-se as seguintes patentes: Patente de Invenção Norte-Americana Número 3 697 644 de Laiderman, publicada em 10 de Outubro de 1972; Número 3 932 610, de Rudy e col., publicada em 13 de Janeiro de 1976; Número 4 031 306, de DeMartino e col., publicada em 21 de Junho de 1977; Número 4 061 602, de Oberstar e col., publicada em 6 de Dezembro de 1977; Número 4 387 040, publicada em 7 de Junho de 1983; e Número 4 917 823, de Maile Jr., publicada em 17 de Abril de 1990;

6 JUN 1992

1 Número 4 338 211, de Stiros, publicada em 6 de Julho de
5 1982; Número 4 190 549, de Imamura e col., publicada em
26 de Fevereiro de 1980; Número 4 861 507, de Gervasio,
5 publicada em 29 de Agosto de 1989; e Patente Britânica
Número 1 235 292, publicada em 9 de Junho de 1971; assim
como em Soap Manufacturer, Davidson e col., Vol. 1, pági-
na 305, 1953.

10 A Patente de Invenção Norte-Americana
10 Número 4 673 525 de Small e col., publicada em 16 de Junho
de 1987, incorporada na presente memória descritiva como
referência, refere-se a sistemas de limpeza pessoal basea-
dos em agente tensio-activo suave de alquil-gliceril-éter-
sulfonato (AGS), especialmente barras sintéticas.

15 A maior parte dos sabões líquidos com-
preende, na maior parte das vezes, sabões "solúveis",
"insaturados", de cadeias mais curtas, por exemplo, sabão
de ácido láurico/oleico por uma questão de estabilidade de
fases.

20 Esse facto, no entanto, compromete a
qualidade da espuma ou a suavidade.

25 A Patente de Invenção Britânica Núme-
ro 1 235 292, supra, refere-se a uma mistura de sabão de
K/Na; pelo menos 5 % de sabão de K; e 0,1 a 5 % de alquil-
celulose. Os sabões da referida patente 1 235 292 são sa-
bões naturais. Os ácidos gordos naturais contêm alguma
insaturação e, portanto, têm maiores valores do índice de
Iodo e menores títulos. Os sabões líquidos exemplificados
na Patente 1 235 292 contêm entre cerca de 17 % e cerca de
30 21,5 % de sabão e até 1 % de ácido gordo livre.

35 A Patente de Invenção Norte-Ameri-
cana Número 4 387 040, supra, refere-se a um sabão de K
líquido estável contendo um agente de controlo da visco-
sidade constituído por coco-DEA e sulfato de sódio. Uti-

6.11.1992

lizam-se sabões de ácidos saturados em C_{12} - C_{14} . A viscosidade dos sabões da Patente 4 387 040 varia entre 1 e 1,5 pa.s (1.000 - 1.500 cps) a 25°C , viscosímetro RVT/Haste 3/10 rotações por minuto. Não se refere a presença de ácido gordo livre. Algumas formulações a que se refere a Patente 4 387 040 contêm electrólito e agente espessante polimérico; mas estas formulações são descritas como instáveis. Deve também notar-se que o sabão de ácido láurico é um sabão relativamente severo e, quando utilizado a níveis mais elevados (tal como se utiliza na patente 4 387 040) actua contra a suavidade do produto.

Os líquidos newtonianos que são demasiadamente viscosos são mais difíceis de bombear do que os líquidos que se tornam mais fluídos por acção de tensão de corte. Os produtos de "sabão" líquido existentes actualmente no mercado são na sua maioria newtonianos ou apenas ligeiramente moderadamente líquidos que se tornam mais fluídos por acção da tensão de corte.

Embora se saiba como usar sabão natural de potássio (K) para fazer composições de limpeza líquidas, não há quaisquer indicações ou sugestões de soluções para certos problemas que se encontram com os sabões super-gordos, saturados, com pequeno valor do índice de Iodo (IV), ácidos gordos mais elevados (FFA).

Especificamente, a estabilidade das fases, a boa qualidade da espuma e o controlo da viscosidade e a estabilidade são problemas não resolvidos até ao presente momento ou apenas parcialmente resolvidos nesta técnica.

Embora estas formulações de sabão líquido previamente referidas não sejam sujeitas, ou sejam sujeitas em menor grau, a uma ou mais das deficiências acima descritas, verificou-se que outros aperfeiçoamentos

6.11.1992

1 da estabilidade física e da estabilidade contra variações
5 de propriedades reológicas em função do tempo ou da tempe-
ratura são pretendidos para aumentar a duração em prate-
leira do produto e aumentar a aceitação por parte dos
consumidores.

10 Portanto, é um objectivo da presente
invenção proporcionar uma composição de sabão de limpeza
líquida para banho/banho de chuveiro que é estável nas
15 suas fases, estável em armazenagem, forma boa espuma e é cos-
meticamente atraente.

20 É um outro objectivo da presente in-
venção proporcionar uma composição de limpeza à base de
sabão líquido que é relativamente suave.

25 É ainda um outro objectivo da presen-
te invenção proporcionar uma composição de limpeza à base
de sabão líquido, viscosa, que se torna mais fluído no
caso de submetida a uma elevada tensão de corte, que é bom-
beável a partir de um recipiente com bomba manual de pres-
são, corrente.

30 Estes e outros objectivos da presente
invenção serão evidentes a partir da descrição pormenoriz-
ada que se segue.

35 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a uma
composição para limpeza à base de sabão líquido, dispersa
e estável, que compreende:

- 30 A) entre cerca de 5 % e cerca de 20 % em peso de um sabão
de potássio de ácido gordo;
B) entre cerca de 2,5 % e cerca de 18 % de ácido gordo
livre em C₈-C₂₂ ;

6.11.1962

1 C) entre cerca de 55 % e cerca de 90 % de água; e
5 D) entre cerca de 0,1 % e cerca de 4 % de um agente de
estabilização escolhido do grupo que consiste em:
entre cerca de 0,1 % e cerca de 3 % de um electrólito;
e entre 0 % e cerca de 2 % de um agente espessante polimérico; e as suas misturas; e
em que o referido ácido gordo dos mencionados componentes
A) e B) tem um valor do índice de Iodo compreendido entre
10 0 e cerca de 15; e um título compreendido entre cerca
de 44 e cerca de 70 ;
em que o referido sabão e o citado ácido gordo livre têm
uma proporção em peso compreendida entre cerca de 1 : 0,3
15 e cerca de 1 : 1; e
em que o mencionado líquido tem uma viscosidade inicial
compreendida entre cerca de 4 e cerca de 100 pa.s (cerca
de 4.000 a cerca de 100.000 cps) a 25°C e um ciclo de viscosidade
compreendido entre cerca de 10 a cerca de 100 pa.s
(cerca de 10.000 a cerca de 100.000 cps) a 25°C.

20 Esta composição é preferivelmente
preparada:

- 25 1. aquecendo e misturando uma mistura aquosa de
 sabão de potássio de ácido gordo e ácido gordo
 livre para proporcionar uma massa fundida estável;
- 30 2. arrefecimento da mistura até cerca da temperatura ambiente; e
 3. diluição da citada massa fundida arrefecida com
 água para proporcionar o referido líquido disperso.

DESCRÍÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

35 A presente invenção refere-se a uma

5. JUN. 1992

composição para limpeza à base de sabão líquida, ispersa, estável, que compreende 55 % a 90 %, preferivelmente 60 % a 80 % de água; 5 % a 20 %, preferivelmente, 6 % a 14 % de na maior parte das vezes sabão de potássio de ácido gordo superior saturado, (pequeno valor de Índice de Iodo) insolúvel; 2,5 % a 18 %, preferivelmente, 3 % a 9 % de ácidos gordos livres.

O sabão líquido preferivelmente con-
tém entre cerca de 0,2 % e cerca de 5 %, preferivelmente,
entre cerca de 0,3 % e cerca de 3 %, de um ingrediente
estabilizante escolhido do grupo que consiste em agente
espessante polimérico, electrólito ou composto não iónico
ou suas misturas preferivelmente, entre 0,1 % e 2 % de
um agente espessante; entre 0,1 % e 3 % de electrólito;
e entre 0,1 % e 2 % de composto não iónico e as suas mis-
turas. Um ou mais destes ingredientes melhora a estabilida-
de do sabão líquido. Preferivelmente, o sabão líquido con-
tém entre cerca de 0,1 % e cerca de 2 % de um agente espes-
sante. Preferivelmente, o sabão líquido contém entre cerca
de 0,1 % e cerca de 3 % de electrólito, preferivelmente,
entre cerca de 0,3 % e cerca de 1,5 %. Preferivelmente,
o sabão líquido contém entre cerca de 0,1 % e cerca de 2 %
de composto não iónico.

O sabão e os ácidos gordos livres têm uma proporção compreendida entre cerca de 1 : 0,3 e cerca de 1 : 1 e, preferivelmente, entre cerca de 1 : 0,3 e cerca de 1 : 0,8. O material de ácido preferido é uma mistura dos seguintes ácidos gordos saturados com base na matéria gorda total:

- C_{12} a um nível compreendido entre cerca de 7 % \pm 5 %; preferivelmente, 7 % \pm 2 %;
 - C_{14} a um nível de cerca de 22 % \pm 15 %; preferivelmente 22 % \pm 5 %;

15.01.1992
WJ

- 1 - C₁₆ a um nível de cerca de 32 % \pm 10 %; preferivelmente 32 % \pm 5 %; e mais preferivelmente ainda 32 % \pm 3 %; e
- 5 - C₁₈ a um nível de cerca de 39 % \pm 10 %; preferivelmente 39 % \pm 5 %; e, mais preferivelmente ainda, 39 % \pm 3 %.

10 O material de ácido gordo de acordo com a presente invenção tem um valor de IV compreendido entre 0 e cerca de 15, preferivelmente inferior a 10, mais preferivelmente, menor do que 3; e um título compreendido entre cerca de 44 e cerca de 70, preferivelmente entre cerca de 50 e 68 e, mais preferivelmente ainda, entre cerca de 62 e cerca de 65.

15 O sabão líquido de acordo com a presente invenção pode ser feito sem ingrediente estabilizante. No entanto, o sabão líquido contém preferivelmente entre cerca de 0,2 % e cerca de 5 %, preferivelmente, entre cerca de 0,3 % e cerca de 3 %, de um ingrediente estabilizante escolhido do grupo que consiste em compostos espessantes poliméricos, electrólitos ou compostos não iónicos e as suas misturas; preferivelmente, entre 0,1 % e 2 % de um agente espessante; 0,1 % e 3 % de electrólito; e 0,1 % e 2 % de agentes não iónicos e as suas misturas. Um ou mais destes ingredientes melhoram a estabilidade do sabão líquido.

20 O sabão líquido tem uma viscosidade compreendida entre 4 e 100 pa.s (4.000 a 100.000 cps), preferivelmente compreendido entre 10 pa.s e cerca de 80 pa.s (10.000 e cerca de 80.000 cps) a cerca de 25°C, viscosímetro BrookField RVTDV/haste TD/5 rpm. A composição preferida tem uma viscosidade compreendida entre 15 e 70 pa.s (15.000 e 70.000 cps) e mais preferivelmente, uma viscosidade compreendida entre 30 e 60 Pa.s (30.000 a

(Assinatura)

1 60.000 cps). São aceitáveis viscosidades compreendidas entre cerca de 40 e cerca de 45 Pa.s (cerca de 40.000 e cerca de 45.000 cps).

5 O sabão líquido é chamado uma dispersão porque, pelo menos, alguma matéria gorda aos níveis utilizados nas respectivas formulações é insolúvel. O nível de água presente na composição varia tipicamente entre cerca de 55 % e cerca de 90 %, preferivelmente entre cerca de 60 % e cerca de 80 %.

10 As propriedades químicas de alguns ácidos saturados puros preferidos, que têm valores de índice de Iodo iguais a 0, são indicadas no Quadro seguinte com o título de "Tabela de Ácidos Puros".

15 TABELA DE ÁCIDOS PUROS

<u>Ácido</u>	<u>Comprimento da cadeia</u>	<u>Valor Ácido</u>	<u>Massa Molecular</u>	<u>°C</u>
Decanóico	C-10	326	172	
Láurico	C-12	280	200	44,2
Mirístico	C-14	246	228	54,4
Pentadecanóico	C-15	231	242	
Palmítico	C-16	219	256	62,9
Margárico	C-17	207	270	
Esteárico	C-18	197	284	69,6
Nonadecanóico	C-19	188	298	
Araquídico	C-20	180	312	
Beénico	C-22	165	340	

35 Os títulos de ácidos "naturais" estão fora da matéria gorda escolhida de acordo com a presente invenção.

15.01.1992

1

Tabela de Ácidos de Óleo de Semente
de Palma

5

<u>Ácido Saturado</u>	<u>Comprimento da Cadeia</u>	<u>% em peso</u>
Octanóico	C-8	3
Decanoíco	C-10	3
Láurico	C-12	50
Mirístico	C-14	18
Palmítico	C-16	8
Esteárico	C-18	2

15

Ácido Insaturado

20

Oleico	C-18 = 1	14
Linoleico	C-18 = 2	2
Índice de Iodo	Baixo	14
	Elevado	23
Índice de Saponificação:	Baixo	245
	Elevado	255
Título, °C (Ácido Gordo):	Baixo	20
	Elevado	28

30

Note-se que o título é pequeno

35



1

Tabela de Ácidos de Óleo de Coco

5

<u>Ácido Saturado</u>	<u>Comprimento da Cadeia</u>	<u>% em peso</u>
Octanóico	C-8	7
Decanóico	C-10	6
Láurico	C-12	50
Mirístico	C-14	18
Palmítico	C-16	8,5
Esteárico	C-18	3

15

Ácido Insaturado

20

Oleico	C-18 = 1	6
Linoleico	C-18 = 2	1
Linolénico	C-18 = 3	0,5
Índice de Iodo	Baixo	7,5
	Elevado	10,5
Índice de Saponificação :	Baixo	250
	Elevado	26 $\frac{1}{4}$
Título °C (Ácido Gordo) :	Baixo	20
	Elevado	24

30

O valor do índice de Iodo do ácido de coco é aceitável, mas o seu título é baixo.

35



10.11.1992

1

Tabela de Ácidos Gordos de Sebo

	<u>Ácido Saturado</u>	<u>Comprimento de Cadeia</u>	<u>% em peso</u>
5	Mirístico	C-14	3
	Pentadecanóico	C-15	0,5
	Palmítico	C-16	14
10	Margárico	C-17	1,5
	Esteárico	C-18	20

Ácido Insaturado

15	Miristoleico	C-14 = 1	1
	Palmitoleico	C-16 = 1	2,5
	Oleico	C-18 = 1	43
20	Linoleico	C-18 = 2	4
	Linolénico	C-18 = 3	0,5
	Índice de Iodo :	Baixo	45
		Elevado	50
25	Índice de Saponificação:	Baixo	192
		Elevado	202
	Título, °C		
30	(Ácido Gordo):	Baixo	40
		Elevado	45

Feb. 11, 1992

O termo "bombeável", tal como é utilizado na presente memória descritiva, significa que o sabão líquido pode ser bombeado a partir de um recipiente de vidro ou de plástico normalizado que tem uma bomba manual actuada por pressão. da ordem da comercialmente disponível e vendida por Calmar Co., Cincinnati, Ohio, Estados Unidos da América, sob a marca comercial de Dispenser SD 200, com um volume descarregado igual a cerca de 1,7 centímetros cúbicos de sabão líquido. Outra bomba corrente é a vendida por Specialty Packaging Products, Bridgeport, Connecticut, Estados Unidos da América, sob a marca comercial registada de LDP-2 Pump. Esta bomba fornece cerca de 1,7 centímetros cúbicos de líquido.

A "viscosidade em prateleira" ou "Viscosidade do Ciclo" de um produto de sabão líquido é definida na presente memória descritiva como a sua viscosidade depois de sujeita a um ou mais ciclos de temperatura. Esta designação é utilizada para descrever a estabilidade em prateleira ou durante a armazenagem dos sabões líquidos que são formulados para utilização num distribuidor padrão com uma bomba actuada por pressão. O produto preferido é formulado de maneira a proporcionar a

15 JAN 1992

1 tabilidade de fases pretendida, assim como a viscosidade
5 e a formação de espuma. Ela não se separada nem se torna
10 demasiadamente viscosa depois de aquecida e arrefecida sob
15 as condições seguintes.

20 As expressões "Viscosidade Inicial"
25 e "Viscosidade do Ciclo", tal como são utilizadas na pre-
30 sente memória descritiva, são definidas de acordo com os
35 métodos explicados na presente memória descritiva, a não
40 ser que se indique outra coisa. Resumidamente, a "visco-
45 sidade do ciclo" é medida depois de o sabão líquido ter pas-
50 sado por um ciclo de 49,5°C durante oito horas e voltar
55 para 25°C. O termo "viscosidade", tal como é utilizado na
60 presente memória descritiva, significa ambas estas viscosi-
65 dades tal como são medidas por um viscosímetro Brookfield
70 RVTDV-II/Haste TD a 5 rotações por minuto e a 25°C, a não
75 ser que se especifique de maneira diferente.

80 O produto de sabão líquido de
85 acordo com a presente invenção tem uma Viscosidade Inicial
90 compreendida entre cerca de 10 Pa.s e cerca de 70 Pa.s
95 (cerca de 10 000 cps e cerca de 70 000 cps) e/ou uma Vis-
100 cosidade de Ciclo compreendida entre cerca de 15 Pa.s e
105 cerca de 80 Pa.s (cerca de 10 000 cps e 70 000 cps.).

110 O produto de sabão líquido de acor-
115 do com a presente invenção torna-se menos espesso por e-
120 feito da tensão de corte. O seu elevado factor de aumento
125 de fluidez por acção de corte de tensão permite que ele
130 seja bombeado por meio de uma bomba padrão actuada manual-
135 mente por pressão, não obstante a sua relativamente ele-
140 vada viscosidade compreendida entre 10 e 70 Pa.s (10.000
145 cps a 70.000 cps).

150 A dispersão de sabão líquido prefe-
155 rido tem um elevado factor de aumento de fluidez por acção
160 de tensão de corte tal como se define na presente memória
165 descritiva. A sua viscosidade é reduzida pelo menos de um

65.11.1992

1 factor igual a 1,5, preferivelmente, pelo menos igual a
cerca de 2 e, mais preferivelmente, igual a cerca de 3. O
"factor de aumento de fluidez por efeito da tensão de cor-
te" é

5

10 Viscosidade a uma velocidade de tensão de corte igual a 1
segundo $^{-1}$

10

15 Viscosidade a uma velocidade de tensão de corte igual a
10 segundos $^{-1}$

15

20 As viscosidades são medidas com um Reómetro VOR Bohlin, à temperatura ambiente (25°C). Note-
se que as viscosidades de Bohlin seguintes são diferen-
tes das medidas com o viscosímetro Brookfield.

20

25 Por exemplo, um sabão líquido (como o sabão do Exemplo 18 mais adiante) tem uma viscosidade de Bohlin igual a cerca de 38 Pa.s (38.000 cps) a uma ve-
locidade de corte igual a cerca de 1 segundo $^{-1}$ e uma vis-
cosidade de Bohlim igual a cerca de 4 Pa.s (4.000 cps) a velocidade de tensão de corte igual a cerca de 10 segundo $^{-1}$. O factor de aumento de fluidez por acção de tensão de cor-
te deste líquido é igual a $38.000/4.000$ ou cerca de 9,5.

25

30 Os factores de aumento de fluidez por acção de ensaio de corte de acordo com a presente invenção variam entre cerca de 1,5 e cerca de 25, preferivelmente, entre cerca de 3 e cerca de 15.

30

35 Determinações de viscosidade adicionais obtidas com o Reómetro de Bohlin mostram alguns fac-
tores de aumento da fluidez por acção de tensão de corte aproximados de algumas composições de limpeza líquidas co-
mercialmente disponíveis e a presente invenção e são apre-
sentados mais adiante depois dos Exemplos.

f. 10/10/1992

1

Preferivelmente, o sabão líquido contém de cerca de 0,2 % até um total de cerca de 5 %, preferivelmente entre cerca de 0,3 % e cerca de 3 %, de um ingrediente estabilizador escolhido do grupo que consiste em 0,1 % a 2 % de um agente espessante; 0,1 a 3 % de eletrólito; e 0,1 %, a 2 % de agente não iônico e suas misturas. Um ou mais destes ingredientes pode aumentar a estabilidade do sabão líquido. Quanto mais diluído for o líquido, maior é a proporção destes ingredientes estabilizantes que pode ser adicionada.

Agenes Espessantes

15

Os agentes espessantes de acordo com a presente invenção subdividem-se nas categorias de catiónicos, não iónicos e aniónicos e são escolhidos para proporcionar as viscosidades pretendidas. No Glossário e nos Capítulos 3, 4, 12 e 13 do Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, Robert L. Davidson, McGraw-Hill Books Co., Nova Iorque, N.Y., 1980, Estados Unidos da América, que se incorpora na presente memória descritiva como referência, encontra-se uma lista de agentes espessantes apropriados.

25

Os produtos de limpeza pessoal líquidos podem ser espessados utilizando aditivos poliméricos que hidratam, incham ou associam-se molecularmente para proporcionar corpo (por exemplo, utiliza-se goma de hidroxipro pil-guar como agente espessante auxiliar em composições de champô).

30

Os agentes celulósicos não iónicos incluem - mas não se limitam - os seguintes polímeros:

35

1. hidroxietil-celulose,
2. hidroximetil-celulose,

A. M. 9
15 JUN 1992

- 1 3. hidroxipropil-celulose,
- 5 4. hidroxibutil-metil-celulose.

5 Os agentes espessantes celulósicos aniónicos incluem carboximetil-celulose e semelhantes.

10 O agente espessante preferido é a goma de xantano que tem uma massa molecular (M.M.) compreendida dentro do intervalo de cerca de $1.000.000 \pm 500.000$. Cada molécula tem cerca de 2.000 unidades que se repetem.

15 Outro agente espessante preferido é o copolímero de acrilato de metilo estearilo com 20 unidades de óxido de etileno acrialto, vendido sob o nome de Acrysol ICS-1 pela firma Rohm and Haas Company.

20 A quantidade de agente espessante polimérico que se utiliza nas composições de acordo com a presente invenção está compreendida entre cerca de 0,1 % e cerca de 2 %, preferivelmente entre cerca de 0,2 % e cerca de 1,0 %.

Electrólito

25 Um requisito adicional para as composições preferidas de acordo com a presente invenção é que contenham um pequeno nível de electrólito. Os electrólitos incluem sais inorgânicos (por exemplo, cloreto de potássio ou cloreto de sódio) assim como sais orgânicos (por exemplo, citrato de sódio, acetato de potássio). Prefere-se o cloreto de potássio. A quantidade de electrólito varia com o tipo de sistema tensio-activo usado mas deve encontrar-se no produto final a um nível compreendido entre cerca de 0,1 % e cerca de 3 %, preferivelmente entre cerca de 0,25 % e cerca de 2,9 %. Além dos sais de cloreto e citrato acima mencionados, outros sais incluem fosfatos, sulfatos e outros sais de iões halogéneo. Os contra-iões desses

64.429

1 sais podem ser sódio ou outros catiões monovalentes, assim
5 como catiões bivalentes e trivalentes. Reconhece-se que es-
ses sais podem provocar instabilidade se se encontrarem
presentes a maiores níveis.

Agente estabilizador não iônico

10 Outro componente preferido de acordo com a presente invenção é um agente estabilizador não ióni-
co. O agente não iônico preferido é um éster de poligli-
cerol (PGE).

15 Grupos de substâncias que são parti-
cularmente apropriadas para utilizar como agnentes tensio-
-activos não iônicos são álcoois gordos ou alquil-fenóis
20 alcoxilados, preferivelmente alcoxilados com óxido de etile-
no ou misturas de óxido de etileno ou de óxido de propile-
no; ésteres poliglicólicos de ácidos gordos ou amidas de
ácidos gordos; polímeros em bloco de óxido de etileno/óxi-
do de propileno; ésteres de glicerol e ésteres de poligli-
cerol; ésteres de sorbitol e de sorbitano; ésteres poli-
glicólicos de glicerol; derivados de lanolina etoxilados;
e alcanolamidas e ésteres de sacarose.

Componentes opcionais

25 Quando presentes, os componentes op-
cionais individuais compreendem geralmente entre cerca de
0,001 % e cerca de 10 % em peso da composição.

30 As composições para limpeza líquidas
para banho/banho de chuveiro podem conter uma varieade de
ingredientes não essenciais, opcionais, apropriados para
tornarem tais composições mais desejáveis. Esses ingredi-
entes opcionais convencionais são bem conhecidos pelos pe-
ritos no assunto, por exemplo, agentes preservantes, tais
35 como álcool benzílico, metil-parabeno, propil-parabeno e

5.11.1998
WJ

1 imidazolidinil-ureia; outros agentes espessantes e modi-
5 ficadores de viscosidade, tais como etanolamida em C₈-C₁₈
(por exemplo, etanolamida de coco) e álcool polivinílico;
10 agentes humidificantes da pele, como glicerina; agentes
de ajustamento de pH, tais como ácido cítrico, ácido
succínico, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, etc.;
agentes de suspensão, como silicato de magnésio-alumínio;
perfumes; corantes; agentes sequestrantes, como etileno-
diamina-tetracetato de dissódio.

Agente tensio-activo

15 Um atributo importante dos produtos para limpeza pessoal de sabão líquido preferidos de acordo com a presente invenção é a sua espuma rica e cremosa.

20 As composições preferidas também contêm entre cerca de 1 % e cerca de 10 %, preferivelmente entre cerca de 2 % e cerca de 6 %, de um agente tensio-activo sintético com uma elevada produção de espuma.

25 Um componente opcional importante das composições de acordo com a presente invenção é um agente tensio-activo de reforço da espuma. O agente tensio-activo que pode ser escolhido de entre uma grande variedade de agentes tensio-activos aniónicos (diferentes de sabão), anfotéricos, híbridos, não iónicos e, em certos casos, agentes tensio-activos catiónicos, encontra-se presente a níveis compreendidos entre cerca de 1 % e cerca de 10% , preferivelmente, entre cerca de 2 % e cerca de 6 % em peso do produto líquido.

30 A literatura de patentes sobre produtos de limpeza está cheia de referências a agentes tensio-activos sintéticos. Alguns agentes tensio-activos preferidos, assim como outros ingredientes dos produtos de limpeza são descritos nas seguintes referências:

- 5 JUL 1992
[Signature]

1

	<u>Patente Nº.</u>	<u>Data de Publicação</u>	<u>Inventor(es)</u>
5	4 061 602	12/1977	Oberstar
10	4 234 464	11/1980	Morshauser
15	4 472 297	9/1984	Bolich et al.
20	4 491 539	1/1985	Hoskins et al.
25	4 540 507	9/1985	Grollier
30	4 565 647	1/1986	Llenado
35	4 673 525	6/1987	Small et al.
	4 704 224	11/1987	Saud
	4 788 006	11/1988	Bolich, Jr., et al.
	4 812 253	3/1989	Small et al.
	4 820 447	4/1989	Medcalf et al.
	4 906 459	3/1990	Cobb et al.
	4 923 635	5/1990	Simion et al.
	4.954 282	9/1990	Rys et al.

Todas as mencionadas patentes são incorporadas na presente memória descriptiva com referência. Um agente tensio-activo sintético preferido é referido nos Exemplos de acordo com a presente memória descriptiva, Os sistemas tensio-activos sintéticos preferidos são selectivamente concebidos pela aparência, estabilidade, formação de espuma, capacidade de limpeza e suavidade.

Note-se que a suavidade dos agentes tensio-activos pode medir-se por um ensaio de destruição da barreira da pele, que é utilizado para determinar a irritação potencial provocada pelos agentes tensio-activos. Neste ensaio, quanto mais suave for o agente tensio-acti-

64.429

vo menos será destruída a barreira da pele. A destruição da barreira da pele é medida pela quantidade relativa de água marcada radioactivamente ($^3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$) que passa da solução de ensaio através da epiderme para o tampão fisiológico contido na câmara com líquido difundido. Este ensaio é descrito por T. J. Franz em J. Invest. Dermatol., 1975, 64, páginas 190 - 195 e na Patente de Invenção Norte-Americana Número 4 673 525, Small e col., publicada em 16 de Junho de 1987 incorporada na presente memória descriptiva como referência, que se refere a uma barra sintética baseada num agente tensio-activo suave de sulfonato de alquil-gliceril-éter (AGS), que compreende uma mistura "corrente" de sulfonato alquil-gliceril-éter. O ensaio da destruição da barreira é utilizado para escolher agentes tensio-activos suaves. Alguns agentes tensio-activos suaves preferidos são referidos nas patentes acima mencionadas de Small e col. e de Rys e col..

Alguns exemplos de agentes tensio-activos detergentes suaves que proporcionam um bom reforço de espuma são, por exemplo, lauril-sarcosinato de potássio ou de sódio, sulfonato de alquil-gliceril-éter, ésteres de ácidos gordos sulfonados e ácidos gordos sulfonados.

Numerosos exemplos de outros agentes tensio-activos são mencionados nas patentes incorporadas na presente memória descriptiva como referência. Incluem outros alquil-sulfatos, acil-sarcosinatos aniónicos, metil-acil-tauratos, N-acil-glutamatos, acil-isetionatos, metil-acil-tauratos, N-acil-glutamatos, acil-isetionatos, sulfo-succinatos de alquilo, ésteres de alquil-fosfato, ésteres de alquil-fosfato etoxilados, sulfatos de tricedilo etoxilados, condensados de proteínas, misturas de sulfatos de alquilo etoxilados e óxidos de alquilamina, betaina, sultaina e as suas misturas.

6.11.1962
9/

1 Nos agentes tensio-activos, encontram-se incluídos os sulfatos de éter de alquilo com 1 a 12 grupos etoxi, especialmente sulfatos de lauril-éter de amónio e de sódio.

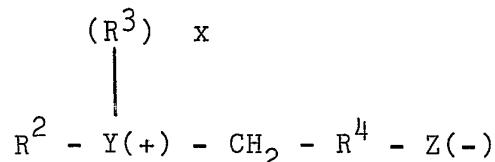
5 As cadeias de alquilo para estes agentes tensio-activos são em C₈-C₂₂, preferivelmente em C₁₀-C₁₈, mais preferivelmente em C₁₂-C₁₄. Os alquil-glicósidos e os ésteres de metil-glucose são agentes não-iônicos suaves preferidos, que podem ser misturados com outros agentes tensio-activos aniónicos ou anfotéricos suaves nas composições de acordo com a presente invenção. Os detergentes de alquil-poliglicósidos são, agentes reforçadores de espuma úteis. O número de átomos de carbono do grupo alquilo pode variar desde cerca de 8 até cerca de 22 e as unidades de glicosido por molécula podem variar desde cerca de 1,1 até cerca de 5 para proporcionar o equilíbrio apropriado entre as partes hidrofílicas e hidrofóbicas da molécula. Preferem-se combinações de alquilo em C₈-C₁₈, preferivelmente em C₁₂-C₁₆, poliglicósidos com graus de glicosidação médios compreendidos entre cerca de 1,1 e cerca de 2,7, preferivelmente, desde cerca de 1,2 a cerca de 2,5.

25 Os agentes tensio-activos aniónicos diferentes de sabão podem ser exemplificados pelos sais de metais alcalinos de produtos de reacção sulfúricos orgânicos tendo na sua estrutura molecular um radical alquilo que contém oito a vinte e dois átomos de carbono e um radical de éster de ácido sulfónico ou de ácido sulfúrico (incluídos no termo "alquilo" encontram-se também os grupos alquilo dos radicais acilo superiores). Os preferidos são os alquil-sulfatos de sódio, amónio, potássio ou trietanolamina, especialmente os obtidos sulfatando os álcoois superiores (em C₈-C₁₈), sulfatos e sulfonatos de monogliceridos de sódio de ácido gordo de óleo de coco; sais de sódio ou de potássio de ésteres de ácido sulfúrico do

6.11.1992

1 produto de reacção de 1 mole de um álcool gordo superior
 5 (por exemplo, álcoois de óleo de coco de sebo) e 1 a 12 moles de óxido de etileno; sais de sódio ou de potássio de éter sulfato de óxido de etileno por molécula e em que os radicais alquilo contêm desde oito a doze átomos de carbono, alquil-gliceril-éter-sulfonatos de sódio; o produto da reacção de ácidos gordos que têm entre dez e vinte e dois átomos de carbono esterificados com ácido isetiónico e neutralizados com hidróxido de sódio; sais solúveis em água de produtos de condensação de ácidos gordos com sarcosina; e outros conhecidos pelos peritos no assunto.

15 Os agentes tensio-activos híbridos podem ser exemplificados pelos agentes tensio-activos que
 20 podem ser descritos, em sentido lato, com derivados de compostos alifáticos de amónio quaternário, de fosfónio e de sulfónio, em que os radicais alifáticos podem ser de cadeia linear ou ramificada e em que um dos substituintes
 25 alifáticos contém entre cerca de oito e dezoito átomos de carbono e um contém um grupo aniónico solubilizante em água, por exemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato ou fosfonato. Uma fórmula geral destes compostos é a seguinte:



30 em que R^2 contém um radical alquilo, alcenilo ou hidroxi-alquilo com desde cerca de oito a cerca de dezoito átomos de carbono, de 0 a cerca de 10 agrupamentos de óxido de etileno e 0 a 1 agrupamento de glicerilo; Y é escolhido do grupo que consiste em átomos de azoto, fósforo e enxofre; R^3 é um grupo alquilo ou mono-hidroxi-alquilo que contém um a cerca de três átomos de carbono; X é

5.4.1992

1 quando Y é um átomo de enxofre e 2 quando Y é um áto-
 5 mo de azoto ou de fósforo; R⁴ é um grupo alquíleno ou
 hidroxi-alquíleno com um a cerca de quatro átomos de car-
 bono; e Z é um radical escolhido do grupo que consiste
 em grupos carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato
 e fosfato.

10 Os exemplos incluem 4-[N,N-di-(2-hidroxietil)-N-octadecilamónio]-butano-1-carboxilato;
 15 5-(S-3-hidroxipropil-S-hexadecil-sulfónio)-3-hidroxipenta-
 20 no-1-sulfato; 3-(P,P-P-dietil-P-3,6,9-trioxa-tetradeso-
 xil-fosfónio)-2-hidroxi-propano-1-fosfato; 3-(N,N-dipro-
 pil-N-3-dodecoxi-2-hidroxipropilamónio)-propano-1-fosfona-
 to; 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamónio)-propano-1-sulfo-
 nato; 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamónio)-2-hidroxi-pro-
 pano-1-sulfonato; 4-[N-N-di-(2-hidroxietil)-N-(2-hidro-
 xidodecil)-amónio]-butano-1-carboxilato; 3-[S-etil-S-
 25 -(3-dodecoxi-2-hidroxipropil)-sulfónio]-propano-1-fosfato;
 3-(P,P-dimetil-P-dodecifosfónio)-propano-1-fosfonato; e
 5-[N,N-di-(3-hidroxipropil)-N-hexadecilamónio]-2-hidroxipen-
 tano-1-sulfato.

30 Exemplos de agnetes tensio-activos
 anfotéricos que podem ser utilizados nas composições de
 acordo com a presente invenção são aqueles que podem ser
 descritos, no sentido lato, como derivados de aminas ali-
 fáticas secundárias e terciárias, em que o radical ali-
 fático pode ser de cadeia linear ou ramificada e em que um
 dos substituintes alifáticos contém entre cerca de oito
 e cerca de dezoito átomos de carbono e um contém um grupo
 solubilizante em água aniónico, por exemplo, carboxi-,
 sulfonato, sulfato, fosfato ou fosfonato. São exemplos
 de compostos que caem dentro desta definição 3-dodecil-
 aminopropionato de sódio, 3-dodecilmaminopropano-sulfona-
 to de sódio, N-alquiltaurinas, como a que se prepara fa-

6.11.1962

1 zendo reagir dodecilamina com isetionato de sódio de acordo
5 com as indicações da Patente de Invenção Norte-Americana Número 2 658 072, ácidos N-alquilo superior-aspaárticos tais como os que são preparados de acordo com as indicações da Patente de Invenção Norte-Americana Número 2 438 091 e os produtos vendidos sob a designação comercial de "Miranol" e descritos na Patente de Invenção Norte-Americana Número 2 528 378. Outros agentes tensio-activos anfotéricos, tais como betainas, são também úteis nas composições de acordo com a presente invenção.

Exemplos de betainas úteis nas composições de acordo com a presente invenção incluem as betainas de alquilo superior, tais como coco-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-dimetil-alfa-carboxietil-betaína; cetil-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-bis-(2-hidroxietil)-carboximetil-betaína, estearil-bis-(2-hidroxipropil)-carboximetil-betaína, oleil-dimetil-gama-carboxipropil-betaína, lauril-bis-(2-hidroxipropil)-alfa-carboxietil-betaína, etc.. As sulfobetainas podem ser representadas por coco-dimetil-sulfopropil-betaína, estearil-dimetil-sulfopropil-betaína, lauril-bis-(2-hidroxietil)-sulfopropil-betaína, amino-betaínas-amido-sulfobetainas e semelhantes.

25 Na técnica conhecem-se muitos agentes tensio-activos catiónicos. A título de exemplo, podem mencionar-se os seguintes:

30 cloreto de estearil-dimetil-benzilamónio;
cloreto de dodecil-trimetilamónio;
nitrato de nonil-benzil-etil-dimetilamónio;
brometo de tetradecil-piridínio;
cloreto de lauril-piridínio;
cloreto de cetil-piridínio;
35 cloreto de lauril-piridínio;

-5.JUL.1992 ✓
Al

1 brometo de lauril-isoquinolínio;
cloreto de di-sebo (hidrogenado)-dimetilamónio;
5 cloreto de dilauril-dimetilamónio; e
cloreto de estearilalcónio.

Muitos outros agentes tensioactivos diferentes de sabão estão descritos em McCutcheon's, Detergents and Emulsifiers, 1979 Annual, publicado por Allured Publishing Corporation, que se incorpora na presente memória descriptiva como referência.

Os agentes tensio-activos acima mencionados podem ser utilizados nas composições líquidas para limpeza de banho/banho de chuveiro de acordo com a presente invenção. Os agentes tensio-activos aniónicos, particularmente os sulfatos de alquilo, os sulfatos de alquilo etoxilados e as suas misturas, são os preferidos. Mais preferidos são os agentes tensio-activos aniónicos com alquilo em C₁₂-C₁₄, escolhidos do grupo que consiste em alquil-glicerol-éter-sulfonato de sódio, lauroil-sarcosinato de sódio, alquil-sulfato de sódio, etoxi(3)-alquil-sulfato de sódio e as suas misturas.

Os agentes tensio-activos não iónicos podem ser definidos como os compostos produzidos pela condensação de grupos de óxido de alquíleno (de natureza hidrofílica) com um composto orgânico hidrofóbico que pode ser de natureza alifática ou alquilaromática. São exemplos de classes de agentes tensio-activos não iónicos preferidos os seguintes:

- 35

 1. Os produtos da condensação de óxido de polietileno com alquilfenóis, por exemplo, os produtos de condensação de alquilfenóis com um grupo alquilo que contém desde seis até 12 átomos de carbono com a configura-

15.01.1992

1

ção da cadeia linear ou em configuração de cadeia ramificada, com óxido de etileno, encontrando-se o citado óxido de etileno presente em quantidades iguais a 10 a 60 moles de óxido de etileno por mole de alquil-fenol. O substituinte alquilo destes compostos pode derivar de propileno polimerizado, di-isobutileno, octano ou nonano, por exemplo.

10

15

20

25

30

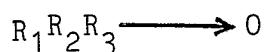
35

2. Os derivados da condensação de óxido de etileno com o produto resultante da reacção de óxido de propileno com produtos de etileno-diamina que podem variar de composição dependendo do equilíbrio entre os elementos hidrofóbicos e hidrofílicos que se pretenda. Por exemplo, são satisfatórios compostos que contêm desde cerca de 40 a cerca de 80 % de polioxietileno em peso e que têm uma massa molecular compreendida entre cerca de 5.000 e cerca de 11.000 resultantes da reacção de grupos de óxido de etileno com uma base hidrofóbica constituída pelo produto da reacção de etilenodiamina e de um excesso de óxido de propileno, tendo a referida base uma massa molecular da ordem de 2.500 a 3.000.
3. Os produtos da condensação de álcoois alifáticos que têm desde oito até dezoito átomos de carbono com a configuração da cadeia linear ou de cadeia ramificada, com óxido de etileno, por exemplo, um condensado de álcool de coco com óxido de etileno que tem 10 a 30 moles de óxido de etileno por mole

A. M. 1962

de álcool de coco, tendo a fracção de álcool de coco entre dez e catorze átomos de carbono. Outros produtos de condensação com óxido de etileno são os ésteres de ácido gordos etoxilados de álcoois polifuncionais (por exemplo, Tween 20 monolaurato de sorbitano com vinte unidades de polioxietileno).

4. Óxidos de aminas terciárias de cadeia composta que correspondem à seguinte fórmula geral:



na qual R_1 contém um radical alquilo, alcenilo ou monohidroxialquilo com desde cerca de oito a cerca de dezoito átomos de carbono, desde 0 a cerca de dez agrupamentos de óxido de etileno e de zero a um agrupamento de glicerilo; e R_2 e R_3 contêm desde um a cerca de três átomos de carbono e desde zero até cerca de um grupo hidroxi, por exemplo, radicais metilo, etilo, propilo, hidroxietilo ou hidroxipropilo. A seta na fórmula é a representação convencional de uma ligação semipolar. Exemplos de óxidos de amina apropriados para utilização nas composições de acordo com a presente invenção incluem óxido de dimetil-dodecilamina, óxido de oleil-di-(2-hidroxietil)-amina, óxido de dimetil-octilamina, óxido de dimetil-decilamina, óxido de dimetil-tetradecilamina, óxido de 3,6,9-trioxa-heptadecil-dietilamina, óxido de di-(2-hidroxietil)-tetradecilamina, óxido de 2-dodecoxietil-dimetilamina, óxido de 3-dodecoxoxi-2-hidroxipropil-

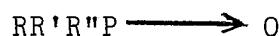
5 JUN 1992

1

-di-(3-hidroxipropil)-amina, óxido de dimetil-hexadecilamina.

5

5. Óxidos de fosfina terciários de cadeia comprida que correspondem à seguinte fórmula



10

na qual R contém um radical alquilo, alcenilo ou mono-hidroxialquilo com oito a dezóito átomos de carbono de comprimento de cadeia, desde zero a cerca de dez agrupamentos de óxido de etileno e de zero até um agrupamento de glicerilo; e R' e R'' são, cada um deles, grupos alquilo ou mono-hidroxialquilo que contém um a três átomos de carbono. A seta na fórmula é a representação convencional de uma ligação semipolar. São exemplos de óxidos de fosfina apropriados óxido de dodecildimetilfosfina, óxido de tetradecilmetylfosfina, óxido de 3,6,9-trioxa-octadecildimetilfosfina, óxido de cetildimetilfosfina, óxido de 3-dodecoxí-2-hidroxipropil-di-(2-hidroxietil)-fosfina, óxido de estearylmetilfosfina, óxido de cetiletiletilpropilfosfina, óxido de oleildietilfosfina, óxido de dodecildietilfosfina, óxido de tetradecildietilfosfina, óxido de dodecildipropilfosfina, óxido de dodecil-di-hidroximetil-fosfina, óxido de dodecil-di-(2-(hidroxietil)-fosfina, óxido de tetradecilmetyl-2-2-hidroxipropilfosfina, óxido de oleildimethylfosfina, óxido de 2-hidroxidodecildimethylfosfina.

15

20

25

30

35

6.11.1992

- 1 6. Sulfóxidos de dialquilo de cadeia comprida
5 contendo um radical alquilo ou hidroxil-
10 alquilo de cadeia curta com um até cerca de
15 três átomos de carbono (geralmente, metilo)
20 e uma cadeia hidrofóbica comprida que contém
25 radicais alquilo, alcenilo, hidroxialquilo,
30 ou cetoalquilo que contém desde cerca de
35 oito até cerca de vinte átomos de carbono,
40 desde zero até cerca de dez agrupamentos de
45 óxido de etileno e desde zero até um agrupa-
50 mento de glicerilo. Os exemplos incluem
55 sulfóxido de octadecilmetilo, sulfóxido
60 de 2-cetotridecilmetilo, sulfóxido de 3,6,9
65 -trioxa-octadecil-2-hidroxietilo, sulfóxido
70 de dodecil-metilo, sulfóxido de oleil-3-hidro-
75 xipropilo, sulfóxido de tetradecilmetilo,
80 sulfóxido de 3-metoxitridecil-metilo, sul-
85 fóxido de 3-hidroxitridecil-metilo, sulfó-
90 xido de 3-hidroxi-4-dodecoxibutil-metilo.

100 O pH das composições líquidas de lim-
105 peza para banho/banho de chuveiro de acordo com a presente
110 invenção está geralmente compreendido entre cerca de 8 e
115 cerca de 9,5, preferivelmente, entre cerca de 8,5 e cerca
120 de 9, medido numa solução aquosa a 10 % a 25°C.

Processo de Fabricação

125 As composições de limpeza constituí-
130 das por sabão líquido de acordo com a presente invenção
135 podem fabricar-se utilizando as técnicas descritas nos Exem-
140 plos. O processo preferido para a fabricação de líquido
145 estável compreende: 1) aquecer uma mistura aquosa (35
150 a 60 % de água) do sabão: FFA de maneira a obter-se uma
155 massa fundida de fases estáveis (cristal líquido); 2)
160 arrefecer a massa fundida até à temperatura ambiente de ma-

(Assinatura)

1 neira a obter-se um creme de fases estáveis; e 3) diluir
5 o creme com água para se obter um sabão líquido disperso
estável. Estas operações realizam-se preferivelmente sob
vácuo mas a utilização do vácuo não é essencial. O vácuo
pode ser substituído por outros métodos de desarejamento,
por exemplo, centrifugação.

A água de diluição contém preferivelmente 0,5 % de PGE, 0,5 % de electrólito e 0,2 % de agente espessante polimérico para melhorar a estabilidade em prateleira. O sabão líquido preferido tem uma viscosidade estável em armazém compreendida entre cerca de 10 e cerca de 80 Pa.s (cerca de 10.000 até cerca de 80.000 cps) (viscosímetro Brookfield RVTDV-II, Haste TD, 5 rotações por minuto). É ideal uma viscosidade de 45 Pa.s \pm 15 Pa.s (45.000 cps \pm 15.000 cps) para distribuir este líquido (que se torna mais fluido devido a elevada tensão de corte) por meio de uma bomba de deslocamento actuada por êmbolo usual para a limpeza pessoal. O sabão líquido preferido pode ser formulado de maneira a ser muito suave usando uma pequena concentração de sabão e cadeias escolhidas de sabão de ácido gordo saturado superiores. Quando se adiciona agente tensio-activo de reforço da espuma, laurooil-sarcosinato de sódio ou de potássio (2,5 %), o sabão líquido preferido origina uma espuma muito boa.

As composições de limpeza constituídas por sabão líquido são úteis como auxiliares de limpeza para todo o corpo. A invenção básica pode também ser aplicável a outros produtos do tipo líquido, tais como sabões líquidos para as mãos.

Para avaliar as propriedades das composições de sabão líquido, utilizam-se os seguintes métodos:

6.11.1962

1 Método I - Viscosidade Inicial (Produto a 100 %)

Aparelho:

5 Viscosidade Brookfield RVTDV-II, Helipath, Haste TD,
proveta para amostras de 1148 g (4 onças)

Condições:

10 Temperatura da amostra equilibrada à temperatura ambi-
ente (23°C / 72 - 77°F), Brookfield a 5 rotações por
minuto.

Método

15 Transferem-se aproximadamente 120 ml
de produto para uma proveta de amostra de 114,8 gramas (4
onças), tendo o cuidado de não arrastar ar. Deixa-se equi-
librar à temperatura ambiente pelo menos durante quatro
horas. Calibra-se e põe-se a 0 o viscosímetro procedendo
20 como se indica no manual Brookfield. Com a haste TD instalada,
o viscosímetro a rodar a 5 rotações por minuto e o con-
junto de accionamento helipath ligado à corrente (sentido
para baixo), baixa-se o viscosímetro até a haste quase to-
car na superfície do produto. Observa-se quando o conju-
25 to helipath move a haste através da superfície do líquido e,
assim que a haste fica submersa, começa-se a contar o tempo.
Depois de trinta segundos, registam-se as cinco leituras de
viscosidade seguintes. Faz-se a média destas leituras e
30 regista-se. Se a viscosidade do sabão líquido está compreendida entre cerca de 10 e cerca de 100 Pa.s (cerca de 10.000 a cerca de 100.000 cps), então ele passa este ensaio.

Método IIIA - Ciclo de Viscosidade (Produto a 100 %)

35 Aparelho:

Viscosímetro Brookfield RVTDV-II, Helipath, Haste TD,

6.7.11.1992

- 1 proveta com amostra de 114,8 gramas (4 onças), 49,5°C (120°F), temperatura ambiente constante ou banho-maria.

Condições:

5

Submete-se a amostra a um ciclo desde a temperatura ambiente (RT) até 49,5°C e volta até à temperatura ambiente. O tempo de permanência da amostra a 49,5°C deve ser pelo menos igual a oito horas e, quando volta para a temperatura ambiente o tempo de permanência deve ser de pelo menos oito horas antes de se medir a viscosidade. O viscosímetro Brookfield roda a 5 rotações por minuto.

15

Método :

15

Transfere-se aproximadamente 120 ml de produto para uma proveta de amostra de 114,8 gramas (4 onças), tendo o cuidado de não arrastar ar. Coloca-se a amostra à temperatura constante de 49,5°C ou ambiente, ou em estufa ou em banho-maria. Mantém-se o produto a esta temperatura durante pelo menos oito horas. Transfere-se o produto para a temperatura ambiente e deixa-se equilibrar durante pelo menos oito horas. Calibra-se e regula-se a zero o viscosímetro como se indica no manual Brookfield. Com a haste TD instalada, o viscosímetro a rodar a 5 rotações por minuto e o conjunto helipath ligado à corrente (sentido para baixo), baixa-se o viscosímetro até a haste quase tocar na superfície do produto. Observa-se quando o helipath faz mover a haste através da superfície do produto e, logo que a haste fica submersa, contam-se trinta segundos e em seguida registram-se as cinco leituras de viscosidade seguintes. Faz-se a média dessas leituras e registram-se. Se a viscosidade do sabão líquido está compreendida entre 10 e 100 Pa.s (10.000 e 100.000 cps), ele passa este ensaio de maneira a ser considerado um líquido mais preferido.

CE. MN. 1992

1

Método IIB

Igual ap Método IIA, mas $T^o = 37,8^oC$.

5

Método III - Estabilidade acelerada

Aparelho:

10

Centrifuga com capacidade de controlo da temperatura ou com a temperatura ambiente constante, frasco de vidro de cristal com 25 a 30 ml.

15

Condições:

Centrifugam-se as amostras aproximadamente 350 g e à temperatura de $49,5^oC$ (120^oF).

20

Método:

Transferem-se aproximadamente 25 ml de produto para o frasco de vidro tendo o cuidado de não arrastar ar. Coloca-se a amostra numa atmosfera a $49,5^oC$ durante pelo menos duas horas para equilibrar. Coloca-se o frasco dentro da centrifuga com uma atmosfera controlada a $49,5^oC$. Centrifuga-se a aproximadamente 350 g (350 x força da gravidade) a 1.200 rotações por minuto durante quatro horas. Retira-se da centrifuga e observa-se, toma-se nota da separação do produto, se ela existir, e regista-se o resultado. Se o sabão líquido passa este ensaio, é muito preferido.

25

30

EXEMPLOS

35

Os Exemplos seguintes descrevem mais pormenorizadamente e demonstram as formas de realização preferidas dentro do âmbito da presente invenção. Os Exemplos são apresentados apenas com a finalidade de ilustra-

66.11.1962

ção e não se destinam a servir como limitações da presente invenção visto que muitas variações são possíveis sem afastamento do seu espírito e do seu âmbito. A não ser que se indique o contrário, todas as percentagens e proporções referidas são aproximadas e em peso.

O Exemplo 1B seguinte é um sabão líquido disperso preferido de acordo com a presente invenção.

A viscosidade medida com o viscosímetro de Brookfield de 1B é igual a cerca de 30 Pa.s (30.000 cps). O valor do índice de iodo dos ácidos gordos do Exemplo 1 é igual a cerca de 0 e o seu título é igual a cerca de 59°C. O Exemplo 1B tem os valores totais de cerca de 10,2 % de sabão e 6,85 % de ácido gordo livre e 2,4 % de sarcosinato. A proporção de sabão para ácido gordo livre (FFA) é igual a cerca de 1 : 0,67.

TABELA 1

EXEMPLO 1

<u>Formulação</u>	<u>1A</u>	<u>1B</u>
<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
Ácido esteárico	7,55	4,53
Ácido palmítico	6,23	3,74
Ácido mirístico	8,72	5,23
Ácido láurico	3,52	2,11
Triclosan	0,30	0,18
KOH (87 %)	3,86	2,32
Glicerina	15,00	9,00
Mayoquest (45 %)*	0,44	0,26

7.5.1992

1 Tabela 1 (Cont.)

	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
5	Laurooil-sarcosinato de sódio (30 %)	13,33	8,00
	JR-400	0,50	0,30
10	Pó de aloes verdeiro	0,01	0,01
	Perfume	0,30	0,18
	Água Total (aprox.)	50,00	70,00

15 *Mayoquest é uma mistura 50/50 de HEDP/DPTA

Prepara-se um sabão líquido (Exemplo 1B) misturando em primeiro lugar os ingredientes de "1A) da seguinte forma:

- 20 1. Misturam-se e fundem-se todos os ácidos gordos com o Triclosan num vaso dotado de camisa e aquece-se a 80°C.
- 25 2. Dissolvem-se as pastilhas de KOH com água até se preparar uma solução a 38 % em peso.
- 30 3. Mistura-se a glicerina, o laurooil-sarcosinato de sódio ou de potássio, JR-400, Mayoquest e água num vaso com camisa de aquecimento separado e aquece-se a 80°C.
- 35 4. Transfere-se a mistura dos ácidos gordos fundidos obtidos na fase 1 para um vaso sob vácuo que contém um homogeneizador interno, raspadores da parede e misturadores de pás. Por exemplo, um Emulsionador do Tipo de Vácuo de Accionamento Automático da sé-

(5. III. 1962)

- 1 rie Mizuho, Modelo APVQ-3DP, vendido por Mizuho
5 Industrial Co., Ltd. ou um misturador de homogeneização T.K. AGI de Modelo 2M-2, fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.. Muito embora o vácuo não se ja essencial, é muito preferido para o produto intermediário tenha uma densidade igual a cerca de $1 \pm 0,05$.
- 10 5. Adiciona-se lentamente a solução de KOH sob vácuo de cerca de 400 milímetros de mercúrio enquanto se mistura e homogeneiza durante a saponificação. Mantém-se a temperatura controlada a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ enquanto se mistura.
- 15 6. Depois de completada a saponificação, adiciona-se a mistura gasosa da operação 3, sob vácuo, enquanto se continua a misturar e a homogeneizar. Mantém-se a temperatura controlada a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ enquanto se mistura para se obter uma massa fundida com as fases estáveis.
- 20 7. Começa-se imediatamente a arrefecer de 80 para 50°C à velocidade de 3°C por minuto. Manéyém-se a operação de mistura e o vácuo durante a operação de arrefecimento mas pára-se homogeneização.
- 25 8. Dissolve-se o pó de aloés verdadeiro em água e adiciona-se a 50°C .
- 30 9. Arrefece-se de 50 para 35°C com a velocidade de arrefecimento de $0,5^\circ\text{C}$ por minuto, sob vácuo, enquanto se mistura.
- 35 10. A 35°C , interrompe-se o vácuo e adiciona-se o perfume. Continua-se a arrefecer enquanto se mistura até que a mistura final atinja cerca de 30°C . A 30°C , interrompe-se o arrefecimento e descarregue-se a mis-

(5.11.1992)

- 1 tura do vaso.
- 5 11. Dilui-se então a massa fundida arrefecida proveniente da operação 10 (1A) com água destilada aproximadamente à temperatura ambiente. A água e a massa fundida arrefecida são primeiramente misturada suavemente para proporcionar uma suspensão uniforme e em seguida transfere-se para um vaso sob vácuo utilizado na operação 4 e homogeneiza-se durante cerca de dez minutos sob cerca de 600 milímetros de mercúrio para se obter uma dispersão de sabão líquido aquosa (70 % de água) (Exemplo 1B).

15 Os sabões líquidos podem preparar-se variando este método mas a simples mistura dos ingredientes do Exemplo 1B não resulta numa dispersão líquida estável.

20 TABELA 2

25 EXEMPLOS 2-6

Os Exemplos 2-6 refere-se a sabões líquidos preparados usando o método do Exemplo 1, com a diferença de se terem adicionado os seguintes ingredientes estabilizantes (sabão líquido acabado por cento) à água de diluição da operação 11:

KCT	0,5 %
PGE	0,5 %
Xantano	0,2 %

E. JN. 1992

1

Exemplos 2-5 e Exemplo Comparativo 6

		<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
5	<u>Ingredientes</u>	% em peso				
Sabão		10,2	5,0	5,0	20,0	20,0
FFA		6,8	5,0	2,5	10,0	20,0
Água		81,8	88,8	91,3	68,8	58,8
	Totais	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Sabão		1:0,66	1:1	1:0,5	1:0,5	1:1

15

Resumidamente, os Exemplos 2-6 preparam-se procedendo da seguinte maneira:

20

1. aquece-se uma mistura aquosa (cerca de 50 % de água) da mistura de sabão: FFA para se obter uma massa fundida de fases estáveis (operação 6 acima);
2. arrefece-se a massa fundida até aproximadamente a temperatura ambiente; e
3. dilui-se com água a massa fundida arrefecida para se obter um sabão líquido.

25

30

35

A água de diluição utilizada na operação 3 contém o Kc1, o PGE e a goma de xantano. O sabão líquido do Exemplo 2 tem uma viscosidade de Brookfield igual a 28 Pa.s (28 000 cps). O Exemplo 2 tem um maior valor de aumento de fluidez por ação de tensão de corte e é ideal para distribuir por meio de uma bomba padrão actuada por êmbolo, normal, para a limpeza pessoal. A mistura do Exemplo 2 é relativamente suave devido à sua baixa concentração de sabão e ao teor de sabão saturado de ca-

Enviado 9/11/1992

1 deia superior . O valor de índice de iodo é menor do que
1 e o título é igual a cerca de 59,5 para a matéria gorda
utilizada nos Exemplos 2 - 6. A matéria gorda dos sabões
5 líquidos dos Exemplos 2 - 6 é em C_{12} a 12 % \pm 2 %;
 C_{14} a 35 % \pm 5 %; C_{16} a 24 % \pm 3 % e C_{18} a 29 % \pm 3%
numa base de matéria gorda total.

10 As composições dos Exemplos 2 - 5
são líquidos, dispersos estáveis sob as condições normais.
As dos Exemplos 4 e 5 separam-se sob as condições tensão
definidas mais abaixo na presente memória descritiva no
Método de Estabilidade Acelerada III".

15 No entanto, as composições dos Exem-
plos 4 e 5 podem tornar-se mais estáveis aumentando os ní-
veis dos ingredientes estabilizantes e/ou aumentando o
título para um valor superior a 60. A mistura do Exemplo
Experimental Comparativo 6 gelifica. As composições dos
Exemplos 2 e 3 são estáveis relativamente às fases e está-
veis em armazenagem. A mistura do Exemplo 2 é preferida
20 em relação à do Exemplo 3 devido a ter uma melhor espuma.
O sabão líquido preferido, por exemplo, o do Exemplo 2,
tem uma espuma cremosa muito rica. No entanto, em alguns
dos Exemplos seguintes, adiciona-se uma gente tensio-ac-
25 tivo de reforço de espuma, lauroil-sarcosinato de sódio
ou de potássio (2,4 %), para reforçar a espuma rica e cre-
mosa.

30 Nos Exemplos 7 - 24 seguintes, os
ingredientes mencionados sob a forma de nomes comerciais
registados são:

Mayoquest é uma mistura na proporção de
50/50 de HEDP/DPTA.

35 Triclosan é um agente antimicrobiano.

JR-400 é um sal de poliquaternário 10.

(5 JUL 1997)

1 Capmul 8210 é uma mistura de monoglicéridos e
de diglicéridos de ácidos caprílico e caproico (massa molecular 250).

5 Caprol ET é constituído por ésteres de poliglicerol misturados em C₁₂-C₁₈ (massa molecular 2.300).

10 Caprol 10G-4-O é tetra-oleato de decaglycerol (massa molecular 1.800).

15 Acrisol ICS é um agente espessante polimérico como se definiu acima.

TABELA 3

Exemplos 7 - 9

	<u>Ingrediente</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
		<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
20	Ácido esteárico	4,53	4,53	5,13
	Ácido palmítico	3,74	3,74	4,18
25	Ácido mirístico	5,23	5,23	2,87
	Ácido láurico	2,11	2,11	0,87
	Triclosan	0,18	0,18	0,18
	KOH (87 %)	2,32	2,32	2,32
	Glicerina	9,00	9,00	9,00
30	Mayoquest (45 %)	0,26	0,26	0,26
	Lauroil-sarcosinato de sódio (30 %)	8,00	8,00	
35	Lauroil-sarcosinato de sódio (30 %)	-	-	8,00

64.429

64.429

1

Tabela 3 (Cont.)

		7	8	9
5	<u>Ingrediente</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
	JR-400	0,30	0,30	0,30
10	Pó de alcoés ver-			
	dadeiro	0,01	0,01	0,01
	Perfume	0,18	-	1,35
	KC1	0,50	-	1,35
	K-Aacetato (55 %)	-	1,20	-
15	Caprol ET	0,50	0,50	0,50
	Xantano (M.W.			
	2 000 000)	0,20	0,20	0,20
	Água D.I.	62,94	62,24	64,65
20	Estabilidade acele-			
	rada	Passa	Passa	Passa
	Viscosidade Inicial	22	16	14,400
	Viscosidade cíclica			
25	a 49,5°C (120°F)	49	50	-
	Viscosidade de ciclo			
	a 37,8°C (100°F)	163	-	20

Os sabões dos Exemplos 7 e 8 são duas composições de dispersão de sabão completamente líquido com diferentes electrólitos. O Exemplo 7 contém 0,5 % de KC1 e 2,4 % de agente tensio-activo sintético que origina uma elevada quantidade de espuma. O sabão do Exemplo 8 contém 1,20 x 0,55 ou seja 0,66 % numa base activa de acetato de K. Têm ambos viscosidades aceitáveis. O sabão do Exem

W
5 JUL 1992

1 plo 7 é muito especialmente preferido. O sabão total é
5 igual a 10,2 % e o FFA total é igual a 6,84 %. A proporção
de sabão/FFA é de 1 : 0,67. O sabão do Exemplo 7 é tão
suave como os líquidos de limpeza à base de agentes tensio-activos
5 sintéticos suaves fundamentais.

10 O sabão do Exemplo 9 é mais preferido porque a sua viscosidade depois do ciclo de temperaturas
15 de 38°C (100°F) é igual a 20 Pa.s (20.000 cps) em comparação com 163 Pa.s (163.000 cps) do Exemplo 7. O sabão total do Exemplo 9 é igual a 10,2 % e o FFA total é igual a 4,2 % e o agente tensio-activo de reforço da espuma é lauroil-sarcosinato de potássio. O título é igual a 62 e a proporção de sabão/FFA é igual a 1 : 0,41. O sabão do Exemplo 9 é também tão suave como os líquidos de limpeza pessoal à base de agentes tensio-activos sintéticos suaves.

20 Os níveis de electrólito, acetato de K, no Exemplo 8 são estabelecidos como uma concentração molar igual ao nível de KCl utilizado no Exemplo 7.

25 A "Estabilidade Acelerada" (Método III) determina-se mantendo os sabões líquidos a 49,5°C (120°F) durante quatro horas sob acção de centrifugação (1.200 rotações por minuto).

30 As "Viscosidades" são medidas a cerca de 25°C (temperatura ambiente) utilizando um viscosímetro Brookfield RVTDV-II com conjunto Helipath e uma Haste TD, a 5 rotações por minuto, a não ser que se especifique de maneira diferente.

35

15.5.1992

1

TABELA 4EXEMPLOS 10 - 12

5

		<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
	<u>Ingrediente</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
10	Ácido esteárico	4,53	4,53	4,53
15	Ácido palmítico	3,74	3,74	3,74
20	Ácido mirístico	5,23	5,23	5,23
25	Ácido laurico	2,11	2,11	2,11
30	Triclosan	0,18	0,18	0,18
35	KOH (87 %)	2,32	2,32	2,32
	Glycerina	9,00	9,00	9,00
	Mayoquest	0,26	0,26	0,26
	Lauroil-sarcosinato de sódio	8,00	8,00	8,00
	JR-400	0,30	0,30	0,30
	Pó de aloés verdadeiro	0,01	0,01	0,01
	Perfume	0,18	0,18	0,18
	KCl	0,50	-	-
	Capmu1 8210	0,50	-	-
	Acrysol ICS	-	0,80	-
	Hidroxietil celulose (massa molecular 350 000 400 000)	-	-	0,80
	Xantano (massa molecular 2 000 000)	0,20	-	-
	Água D.I.	62,94	63,34	63,34

~~64.429~~

Tabela 4 (Cont.)

<u>Ingredientes</u>	<u>10</u> <u>% em peso</u>	<u>11</u> <u>% em peso</u>	<u>12</u> <u>% em peso</u>
Estabilidade Acelerada	Passa	Ligeira	Ligeira
Viscosidade Inicial	30	58	48
Viscosidade de ciclo	160	140	200

A mistura de sabão do Exemplo 10 contém 0,5 % de KCl, 0,50 % de Capmul 8210 e 0,20 % de xantano. Os sabões dos Exemplos 11 e 12 não contêm KCl e contêm respectivamente 0,80 % de Acrysol ICS e 0,80 % de HEC. Os níveis de água nas composições destes Exemplos são ligeiramente maiores devido à menor quantidade de agnetes estabilizadores utilizados. As suas viscosidades iniciais são todas aceitáveis para sabões líquidos bombeáveis. As viscosidades de ciclo são, no entanto, demasiadamente elevadas. As misturas dos Exemplos 11 e 12 falharam no ensaio de estabilidade acelerada mas são sabões líquidos, dispersos estáveis sob as condições normais. Os sabões dos Exemplos 11 e 12 separaram-se apenas ligeiramente sob as condições do ensaio de estabilidade acelerada.

Compara-se agora a composição do Exemplo 10 com a do Exemplo 16 seguinte. Elas são idênticas, mas, por causa da pequena massa molecular (250) do componente Capmul 8210 não iônico do Exemplo 10, que parece ter efeito negativo sobre a estabilidade da viscosidade cíclica. O Exemplo 13 (mais adiante) é também uma fórmula idêntica. O seu componente não iônico é Caprol ET, que tem uma massa molecular (2,300) maior do que a de Capmul 8210. A maior massa molecular de Caprol ET parece ter um efeito positivo sobre as viscosidades de ciclos múltiplos.

64.429

1

TABELA 5

5

EXEMPLOS 13 - 1613 14 15 16

	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% peso</u>
10	Ácido esteárico	4,53	4,53	4,53	4,53
15	Ácido pálmitico	3,74	3,74	3,74	3,74
20	Ácido mirístico	5,23	5,23	5,23	5,23
25	Ácido láurico	2,11	2,11	2,11	2,11
30	Triclosan	0,18	0,18	0,18	0,18
35	KOH (87 %)	2,32	2,32	2,32	2,32
	Glicerina	9,00	9,00	9,00	9,00
	Mayoquest	0,26	0,26	0,26	0,26
	Lauroil sarcosinato de sódio (30 %)	8,00	8,00	8,00	8,00
	JR-400	0,30	0,30	0,30	0,30
	Pó de aloés verdadeiro	0,01	0,01	0,01	0,01
	Perfume	0,18	0,18	0,18	0,18
	KCl	0,50	-	0,50	0,50
	Caprol ET	0,50	0,50	0,50	-
	Xantano	0,20	0,20	-	0,20
	Água D.I.	62,94	63,44	63,14	63,44
	Estabilidade Acelerada	Passa	Passa	Passa	Passo
	Viscosidade inicial	22	42	46	24
	Viscosidade ciclo	49	185	37	40

1992/9

Os sabões especialmente preferidos dos Exemplos 13, 15 e 16 têm todos viscosidades iniciais e de ciclo aceitáveis para serem bombeáveis e passam no ensaio de estabilidade acelerada. As misturas dos Exemplos 13, 15 e 16 têm viscosidades cíclicas aceitáveis e contêm 0,5 % de KCl. Note-se que a mistura do Exemplo 14 não contém estabilizador de electrólito de viscosidade de ciclo e tem uma viscosidade cíclica inaceitavelmente elevada (185 Pa.s (185.000 cps)). A mistura do Exemplo 15 não contém xantano mas tem uma viscosidade cíclica aceitável. Caprol ET é um agente tensio-activo não iónico de maior massa molecular (2.300) e não prejudica a viscosidade cílica em contraste com o agente tensio-activo não iónico de menor peso molecular utilizado no Exemplo 10.

TABELA 6EXEMPLOS 17 - 19

		<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
	Ácido esteárico	4,53	4,53	4,53
25	Ácido palmítico	3,74	3,74	3,74
	Ácido mirístico	5,23	5,23	5,23
	Ácido laurico	2,11	2,11	2,11
	Triclosan	0,18	0,18	0,18
30	KOH (87 %)	2,32	2,32	2,32
	Glicerina	9,00	9,00	9,00
	Mayoquest	0,26	0,26	0,26
	Lauroil-Sarcosinato			
	de sódio (30 %)	8,00	8,00	8,00
35	JR-400	0,30	0,30	0,30

64.429

1
Tabela 6 (Cont.)

	<u>Ingredientes</u>	% em peso	% em peso	% em peso
5	Pó de aloés verdadeiro	0,01	0,01	0,01
	Perfume	0,18	0,18	0,18
	KCl	0,50	-	-
10	Caprol ET	-	-	0,50
	Xantano	-	0,20	-
	Água D.I.	63,64	63,94	63,64
	Estabilidade Acelerada	Passa	Falha	Falha
15	Viscosidade Inicial	37	11	24
	Viscosidade de Ciclo	35	222	180

20 As composições dos Exemplos 17 a
 19 têm todas viscosidades iniciais aceitáveis. A mistura
 do Exemplo 17 tem propriedades aceitáveis. Tal como a mis-
 tura do Exemplo 14, as dos Exemplos 18 e 19 não contêm
 electrólito. O sabão do Exemplo 17 tem 0,50 % de KCl e os
 dos Exemplos 18 e 19 têm electrólito de estabilização da
 viscosidade. As misturas dos Exemplos 18 e 19 também falha-
 ram no ensaio de estabilidade acelerada mas, à temperatura
 ambiente, são sabões líquidos de fases estáveis.

30

35

64.429

1

TABELA 7

5

EXEMPLOS 20 - 22

10

15

20

25

30

35

<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
Ácido esteárico	4,53	4,53	4,53
Ácido palmitíco	3,74	3,74	3,74
Ácido mirístico	5,23	5,23	5,23
Ácido láurico	2,11	2,11	2,11
Triclosan	0,18	0,18	0,18
KOH (87 %)	2,32	2,32	2,32
Glicerina	9,00	9,00	9,00
Mayoquest	0,26	0,26	0,26
Lauroil-sarcosinato de sódio (30 %)	8,00	8,00	8,00
JR-400	0,30	0,30	0,30
Pó de aloés verdadeiro	0,01	0,01	0,01
Perfume	0,18	0,18	0,18
KCl	0,50	-	0,50
K-Aacetato (55 %)	-	1,20	-
Caprol ET	0,50	0,50	0,50
Xantano	0,20	0,20	-
Água D.I.	62,94	62,24	63,14

Os sabões líquidos dos Exemplos 20 a 22 são ensaiados relativamente à estabilidade da Viscosidade de Círculo múltipla. As suas viscosidades iniciais e

64.429

cíclicas múltiplas são expressas a seguir um Pa.s

		<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>
1	Inicial	24	16	46
5	Ciclo 1	44	50	37
	Ciclo 2	38	80-100	35-75
10	Ciclo 3	26	60	28-45
	Ciclo 4	38	65	30-45
15	Ciclo 5	35-60	-	-

TABELA 8**EXEMPLOS 23- 25**

		<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>
	<u>Ingredientes</u>	% em peso	% em peso	% em peso
20	Ácido esteárico	4,53	4,53	4,53
	Ácido palmítico	3,74	3,74	3,74
	Ácido mirístico	5,23	5,23	5,23
25	Ácido láurico	2,11	2,11	2,11
	Triclosan	0,18	0,18	0,18
	KOH (87 %)	2,32	2,32	2,32
	Glicerina	9,00	9,00	9,00
	Mayoquest	0,26	0,26	0,26
30	Lauroil-sarcosinato de sódio (30 %)	8,00	8,00	8,00
	JR-400	0,30	0,30	0,30
	Pó de aloés verdadeiro	0,01	0,01	0,01
35	Perfume	0,18	0,18	0,18

64.429

15.11.1992

1
Tabela 8 (Cont.)

		<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
	KCl	0,50	0,50	0,50
	Caprol 10G-4-0	-	-	0,50
	Xantano	0,20	-	0,20
10	Água D.I.	63,44	63,64	62,94

As viscosidades de ciclo múltiplos (Pa.s) dos Exemplos 22 -24 são as seguintes:

		<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>
	Inicial	24	6	N/A
	Ciclo 1	40	43	N/A
20	Ciclo 2	60-70	25-50	N/A
	Ciclo 3	60	45-75	N/A
	Ciclo 4	115	120-180	N/A
	Ciclo 5	-	75-130	N/A

25
N/A = não disponível

30
A composição líquida de limpeza tem, preferivelmente, uma viscosidade inicial compreendida entre cerca de 15 e cerca de 70 Pa.s (cerca de 15.000 a cerca de 70.000 cps) e uma Viscosidade de ciclo compreendida entre cerca de 15 e cerca de 80 Pa.s (cerca de 15.000 e cerca de 80.000 cps); as viscosidades de ciclo compreendidas entre cerca de 20 e cerca de 25 Pa.s (cerca de 20.000 e cerca de 25.000 cps) são muito boas. Veja-se a Tabela 9 seguinte:

64.429

1

TABELA 9

5

EXEMPLOS 26 - 29Séries de Concentração de Sabão(Sem ingredientes de estabilização)

		<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
	% de sabão	9,35	10,2	11,05	11,9
	% de FFA	6,27	6,84	7,41	7,98
15	Proporção de sabão/ FFA	1:0,67	1:0,67	1:0,67	1:0,67
20	Estabilidade acelerada	Falha	Falha	Falha	Falha
25	Viscosidade inicial	23	38	50	55
30	Viscosidade de ciclo	110	145	155	155

25

Os líquidos dos Exemplos 26 a 29 sem agentes estabilizadores à temperatura ambiente são todos líquidos de dispersão de fases estáveis com viscosidades iniciais aceitáveis; mas todos falham no ensaio de estabilidade acelerada, que é realizado sob condições de tensão, acima. Veja-se o Método III acima relativamente a pormenores.

35

25 JUN 1992

TABELA 10EXEMPLOS 30 - 32Efeito de Distribuição dos Comprimentos das Cadeias
dos Ácidos Gordos

Percentagem de sabão = 10,2

Percentagem de FFA = 6,84

Estas formulações também contêm ingredientes estabilizadores (0,2 % de xantano, 0,5% de KCl e 0,5 de PGE)

	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>
<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
% de C ₁₂ da mistura			
total de FA	13,5	100	-
% de C ₁₄ da mistura			
ra total de FA	33,5	-	-
% de C ₁₆ da mistura			
ra total de FA	24	-	-
% de C ₁₈ da mistura			
ra total de FA	29	-	100
Estabilidade acelerada	Passa	Passa	Passa
Viscosidade Inicial	28	15,200	4
Viscosidade de Ciclo	79,200	740	17,200
Espuma nas mãos	Boa	Razoável	Muito fraca
Ponto de Título °C	59,5	44,2	69,6

5 JUN 1992

Os exemplos de 30 a 32 são formulados da mesma maneira que o Exemplo 2, mas há diferenças relativamente às cadeias dos seus ácidos gordos. No Exemplo 30, utiliza-se uma mistura de cadeias de sabão preferidas. Todos passam o ensaio de estabilidade acelerada. Prefere-se uma mistura que contém algumas cadeias de ácidos gordos superiores a títulos iguais a cerca de 59,5°C relativamente à estabilidade de ciclo. Note-se que os Exemplos 30 e 27 são os mesmos mas, no caso do Exemplo 30, a mistura contém agentes estabilizadores que proporcionam estabilidade à sua Viscosidade de Ciclo e estabilidade acelerada.

Tabela 11EXEMPLOS 33 - 35Efeito da Distribuição do Comprimento da
Cadeia dos Ácidos Gordos

Percentagem de sabão = 10,2

Percentagem de FFR = 6,84

Estas formulações contêm também ingredientes estabilizadores (0,2 % de xantano, 0,5 % de KCl, 0,5 % de PGE)

		<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
30	% de C ₁₂ da mistura			
	total de FA	50	62,5	12,5
	% de C ₁₄ da mistura			
	total de FA	-	12,5	12,5
35	% de C ₁₆ da mistura			
	total de FA	50	12,5	62,5

W
5. JUN 1992

1 Tabela 11 (Cont.)

		<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
5	% de C ₁₈ da mistura			
	total de FA	50	12,5	62,5
10	Estabilidade acelerada	Passa	Passa	Passa
	Viscosidade Inicial	3,200	13	4,400
15	Viscosidade de ciclo	336	210	66,800
	Espuma nas mãos	Razoável	Moderada	Fraca
20	Ponto do título °C	56,9	50,9	63,7

Os Exemplos 33 a 35 são os mesmos que o Exemplo 2, mas com as diferenças das cadeias de sabão. As misturas com cadeias mais compridas e títulos iguais a cerca de 59,5°C ou superiores são as preferidas por uma questão de estabilidade do ciclo.

As viscosidades iniciais das misturas dos Exemplos 33 e 35 podem ser aumentadas com utilização de mais agentes espessantes e de sal na formulação.

Com referência à Tabela 12 seguinte, preparam-se três sabões líquidos adicionais usando a mesma fórmula, mas com IV igual a 11, 8 e 5 e com os títulos de 55,8, 55,9 e 57,4, respectivamente; todos eles passam o ensaio de estabilidade acelerada e têm viscosidades iniciais e de ciclo iguais a 24 e 53 Pa.s (24.000 e 53.000 cps); 5,2 e 60,8 Pa.s (5.200 e 60.800 cps); e 3,2 e 36 Pa.s (3.200 e 36.000 cps), respectivamente.

6.11.1927

1

TABELA 12

5

EXEMPLOS 36 - 39

10

Percentagem de sabão = 10,2

Percentagem de FFA = 6,84

Os sabões líquidos dos Exemplos 35 a 38 também contêm 0,50% de PGE, 0,5 % de KCl e 0,2 % de xantano

15

		<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
Índice de Iodo		1,0	14	20	30
Estabilidade acelerada		Passa	Passa	Passa	Passa
Viscosidade Inicial	28	29,800	105	26	
Viscosidade de Ciclo	79	175	105	26	
Espuma nas mãos	Boa	Muito fraca	Muito fraca	Fraca	

25

Os valores de índice de iodo mais preferidos são inferiores a 1 por uma questão de estabilidade e de formação de espuma. Um benefício adicional dos valores de índice de iodo baixos é a ausência de produção de cheiros a ranço devida à oxidação da ligação dupla insaturada.

30

35

5.11.1992
A. J.

1

TABELA 13

5

EXEMPLOS 40 - 42

10

Efeito dos Agentes Espessantes

Percentagem de sabão = 10,2

Percentagem de FFA = 6,84

Proporção de Sabão/FFA = 1 : 0,67

15

		<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
	Tipo de Agentes espessante	Acrisol	Hidroxi- etilce- lulose	Xantano
	Nível no produto acabado		0,80%	0,80% 0,20%
20	Estabilidade acelerada	Ligeira	Ligeira	Falha
	Viscosidade inicial	58	48	30
25	Viscosidade de ciclo	140	200	160

Os valores da Tabela 13 mostram que:

30

- 1) os agentes espessantes aumentam a estabilidade da formulação; e
- 2) os agentes espessantes por si próprios (sem eletrólito) parecem não ajudar a estabilidade da viscosidade de ciclo.

35

15 ABR 1992

1 TABELA 145 EXEMPLOS 43 - 4510 Efeito dos Compostos não Iónicos (Ésteres de Poliglicerol)

15 Percentagem de sabão = 10,2

20 Percentagem de FFA = 6,84

25 Proporção de sabão/FFA = 1 : 0,67

30 As formulações também contêm 0,50 % de KCl e 0,2 % de
xantano

		<u>43</u>	<u>44</u>	<u>45</u>
	<u>Ingredientes</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>	<u>% em peso</u>
	Tipo não iónico:	Caprol ET	Caprol 10G-4-0	Capmul 8210
20	Nível no produto acabado	0,50 %	0,50 %	0,50 %
	Estabilidade			
	Acelerada	Passa	Passa	Passa
25	Viscosidade Inicial	22	26	22
	Viscosidade de ciclo	49	31	260
30	Caprol ET - ésteres de poliglicerol misturados (HLB = = 2,5, comprimentos da cadeia C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ , 6 a 10 unidades de glicerol; massa molecular : 2.300).			
35	Caprol 10G-4-0 - tetra-oleato de decaglycerol (HLB = 6,2; massa molecular = 1.800).			

- 5.11.1992
Alj

1 Capmul 8210 - monoglicéridos/diglicéridos de ácidos caprí-
lico/cáprico (HLB = 5,5 - 6,0; massa
molecular = 250).

5 Os valores da Tabela 14 mostram que:

- 10 (1) compostos não iónicos que têm maior massa molecular
(superior a cerca de 1.000) aumentam a Viscosidade
de Ciclo na presença de electrólito.

Factores de aumento da fluidez por efeito da tensão de corte

<u>Exemplo</u>	<u>Viscosidade</u> <u>a 1 segundo⁻¹</u> <u>(Pa.s)</u>	<u>Viscosidade</u> <u>a 10 segundo⁻¹</u> <u>(Pa.s)</u>	<u>Factor de au-</u> <u>aumento da flui-</u> <u>dez por efeito</u> <u>da tensão de</u> <u>corte</u>
1B	38,036	4,003	9,5
A	12,800	2,495	5
B	7,450	5,522	1,35
C	4,220	4,734	0,89
D	2,680	3,533	0,76

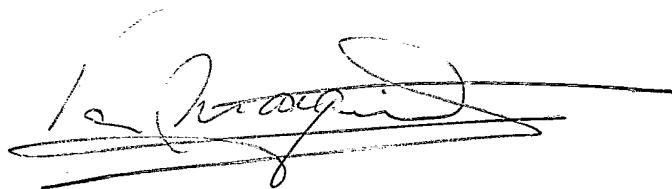
20 Os Exemplos A, B, C e D referem-se a composições de limpeza pessoal líquidas comercialmente disponíveis, todas elas embaladas em recipientes com bomba accionada por pressão. "A" é um Líquido de Beleza DOVE®, reivindciado como sendo um produto que "não contém sabão". "B" é um Sabão Líquido IVORY®, que é um produto baseado em sabão de K. "C" é um sabão líquido do Jergens e é um produto que se baseia em agente tensio-activo sintético. "D" é um Líquido Dial. O sabão do Exemplo 1B tem uma vis-

1 cosidade muito elevada a uma taxa de tensão de corte de
1 segundo⁻¹, mas o seu elevado factor de aumento de fluidez por efeito da tensão de corte (9,5) torna possível bombeá-lo facilmente por acção de uma bomba accionada por pressão. Os sabões dos Exemplos B, C e D têm pequenos factores de aumento de fluidez por acção da tensão de corte e, portanto, as suas viscosidades são pequenas para garantir a possibilidade de serem bombeadas.

10 A composição do Exemplo 1B de acordo com a presente invenção é três vezes mais viscosa do que o líquido de Beleza DOVE® e tem um factor de aumento de fluidez por acção de tensão de corte igual acerca do dobro do Líquido de Beleza DOVE®. Um produto viscoso com maior factor de tensão de corte é muito desejável tanto pelo que diz respeito á possibilidade de ser bombeado como às suas propriedades de utilização.

20 Lisboa, 5.JUN.1992

25 Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY



30 JOSÉ MARQUES LOBO
Agence Officiel
de Propriété Industrielle
Carraria - Arco da Conceição, 3, 1.º-1100 LISBOA

35

6.11.1992

= R E I V I N D I C A Ç Õ E S =

5 1ª - composição de limpeza pessoal à base de sabão líquido, dispersa, muitp suave, que está de preferência contida num recipiente, que tem uma bomba actuada por pressão, caracterizada por compreender:

- 10 (A) entre cerca de 5 % e cerca de 20 % em peso de sabão de potássio de ácido gordo;
- 15 (B) entre cerca de 2,5 % e cerca de 18 % de ácido gordo em C_8-C_{22} livre;
- 20 (C) entre cerca de 55 % e cerca de 90 % de água; e
- 25 (D) entre cerca de 0,1 % e cerca de 4 % de um agente estabilizador escolhido do grupo que consiste em: desde cerca de 0,1 % até cerca de 3,0 % de um electrólito e de 0 % até cerca de 2,0 % de um agente espessante polimérico; e misturas dos mesmos; e em que o citado ácido gordo dos referidos constituintes (A) e (B) tem um valor do índice de iodo compreendido entre zero e cerca de 15; e um título ($^{\circ}\text{C}$) compreendido entre cerca de 44 e cerca de 70;
- 30 em que o mencionado sabão e o citado ácido gordo livre têm uma proporção em peso compreendida entre cerca de 1 : 0,3 e cerca de 1 : 1; e
- 35 em que o referido líquido tem uma viscosidade inicial compreendida entre cerca de 4 Pa.s (4.000 cps) e cerca de 100 Pa.s (100 000 cps) e um ciclo de viscosidade desde cerca de 10 Pa.s (10 000 cps) e cerca de 100 Pa.s (100 000 cps) a 25°C .

5 JUN 1992
Almeida

1 2^a - Composição de limpeza líquida
de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por conter
desde cerca de 0,3 % e cerca de 1,5 % do mencionado electró-
lito que é escolhido de cloreto de potássio, acetato de
5 potássio e uma concentração molar equivalente de qualquer
outro electrólito solúvel em água com carga unitária, e
as suas misturas; e desde cerca de 0,1 % a cerca de 1 %
10 do referido espessante; e o citado valor do índice de
iodo ser menor do que 10 e o referido título está compre-
endido entre cerca de 50 e cerca de 70 e o mencionado lí-
quido ter uma viscosidade inicial compreendida entre 10
15 Pa.s (10 000 cps) e cerca de 70 000 Pa.s (70 000 cps) e
uma viscosidade cíclica desde cerca de 15 Pa.s (15 000 cps)
até cerca de 90 Pa.s (90 000 cps); preferivelmente, a ci-
tada composição conter um electrólito a um nível igual a
cerca de 1,4 % e é escolhido de cloreto de potássio, ace-
tato de potássio e uma concentração molar equivalente de
qualquer outro electrólito solúvel em água de carga uni-
tária e as suas misturas; e
20 o referido valor do índice de iodo ser menor do que 3 e o
mençãoado título estar compreendido entre cerca de 62 e
cerca de 70.

25 3^a - Composição de limpeza líquida
de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada por
compreender entre cerca de 6 % e cerca de 14 % em peso
do citado sabão de potássio e entre cerca de 3 % e cerca
de 9 % em peso do referido ácido gordo livre; a menção-
nada composição líquida ter uma viscosidade inicial compre-
endida entre cerca de 10 e cerca de 70 Pa.s (cerca de
30 10 000 e cerca de 70 000 cps) e uma viscosidade cíclica
desde cerca de 25 e cerca de 80 Pa.s (cerca de 25 000 e
cerca de 80 000 cps).

35 4^a - Composição de limpeza líquida
de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizada por

- 5 JUN. 1992
W

1 compreender entre cerca de 1 % e cerca de 10 % de um agen-
te tensioactivo sintético de elevada produção de espuma;
5 preferivelmente, em que a proporção de sabão de potássio
para ácido gordo livre está compreendida entre cerca de
1 : 0,3 e cerca de 1 : 0,8 e o citado ácido gordo ser pre-
ponderantemente saturado e ter um valor do índice de iodo
compreendido entre zero e cerca de 10; e o referido áci-
do gordo ser constituído por radicais alquilo com comprim-
10 mentos de cadeia compreendidos entre C₈ e C₂₂; e o men-
cionado ácido gordo ter um título compreendido entre cerca
de 62 e cerca de 70 e a citada composição conter entre cer-
ca de 2 % e cerca de 6 % de um agente tensioactivo sinté-
tico de maior produção de espuma.

15 5^a - composição de limpeza líquida
de acordo com a reivindicação 1, 2, 3 ou 4, caracterizada
por o referido ácido gordo ter um valor do índice de iodo
compreendido entre zero e 3 e o mencionado agente tensio-
activo sintético ser lauroil-sarcosinato com catiões es-
colhidos de sódio ou potássio e as suas misturas; a ci-
tada composição ter um factor de aumento da fluidez por e-
feito de tensão de corte compreendido entre pelo menos
1,5 e cerca de 25; preferivelmente, o referido factor de
aumento da fluidez por efeito da tensão de corte estar com-
20 preendido entre cerca de 3 e cerca de 15; e preferivelmen-
te o mencionado ácido gordo ter comprimentos da cadeia
compreendidos entre C₁₂ e C₁₈.

30 6^a - Composição de limpeza líquida
de acordo com a reivindicação 1, 2, 3, 4 ou 5, caracte-
rizada por conter entre cerca de 60 % e cerca de 80 % de
água; entre cerca de 6 % e cerca de 14 % do citado sabão
de potássio do ácido gordo; entre cerca de 3 % e cerca de
9 % do referido ácido gordo livre; e o mencionado ácido
35 gordo ter um valor de índice de iodo compreendido entre

1 zero e 3 e a citada viscosidade estar compreendida entre
cerca de 10 Pa.s (cerca de 10 000 cps) e cerca de 70 Pa.s
(cerca de 70 000 cps).

5 7^a - Composição de limpeza líquida
de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, ca-
racterizada por ser preparada por meio das seguintes ope-
rações:

- 10 1. aquecimento e mistura de uma mistura aquo-
sa de sabão de potássio de ácido gordo com
ácido gordo livre para se obter uma massa
fundida estável;
- 15 2. arrefecimento da massa fundida até aproxi-
madamente à temperatura ambiente;
- 20 3. diluição da citada massa fundida arrefeci-
da com água para proporcionar o referido
líquido disperso;

25 sendo a mencionada massa fundida arrefecida da operação
2 estável; e preferivelmente o citado sabão e o citado
ácido gordo livre da operação 1 serem aquecidos a uma tem-
peratura compreendida entre cerca de 75°C e cerca de 90°C;
e preferivelmente, incluir a operação de desarejamento
do citado líquido.

30 8^a - composição de acordo com a rei-
vindicação 7, caracterizada por a referida operação de ar-
refecimento se realizar a uma velocidade igual a cerca de
0,5°C por minuto ou menor.

35 Lisboa, 5 JUN 1992

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

35
Vasco Marques Ltda.
Agenzia Ufficiale
di Proprietà Industriale
Gabinetto - Aree di Concessione, 3, 1.º-1100 LISBOA
= 65 =