

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____ D. _____

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 0093162 0000002 Folios: 38
Fecha (ORD): 2001-03-27/16:14:10
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETEN
(Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES)

27
34

Re: P1.-UNILEVER NV.- Solicitud de Patente de Invención para
"UN PROCESO DE PREPARACIÓN DE UNA
COMPOSICION DETRGENTE EN BARRA".-Expediente
número 00-093.162.-

1. Me refiero a mi solicitud arriba nombrada de fecha 6 de Diciembre de 2000.

2. Anexas me permito presentar a usted:

- (1) Copia autentica, debidamente certificada de la solicitud de patente presentada para el invento arriba nombrado **respecto de la cual reclamo prioridad**, a saber, la solicitud provisional India número 904/BOM/99 de 8 de Diciembre de 1999, junto con su traducción oficial correspondiente **a las legalizaciones y a la totalidad de el capítulo descriptivo;**
- (2) Copia debidamente autenticada por el Notario Sexto del Circulo de Bogotá, de los documentos que acreditan la calidad de Traductor Oficial de la señora María Luisa Brígard de Restrepo, quien elaboró la traducción de **las legalizaciones y a la totalidad del capítulo descriptivo** de la solicitud provisional India número 904/BOM/99 de 8 de Diciembre de 1999;
- (3) Documento que acredita el traspaso que la sociedad HINDUSTAN LEVER LIMITED hace a favor de mi representado UNILEVER NV, de sus derechos sobre el

28
35

mismo, debidamente legalizado hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el número 004727 de 23 de Enero de 2001; y

- (4) Traducción Oficial No. 8201, debidamente legalizada hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el número 214853 de 30 de Enero de 2001, correspondiente a las legalizaciones de dicho documento de traspaso.

3. Llamo la atención del Señor Examinador al hecho de que el capítulo reivindicatorio de la Solicitud Provisional India número 904/BOM/99, de la cual se reivindica prioridad en el presente caso, no va a ser presentado a ese Despacho en virtud de la razón que procederé a explicar a continuación.

De acuerdo con la Ley de Patentes de 1970, la cual contiene la normatividad sobre la materia, es admisible la presentación de una solicitud provisional, que debe venir acompañada del capítulo descriptivo.

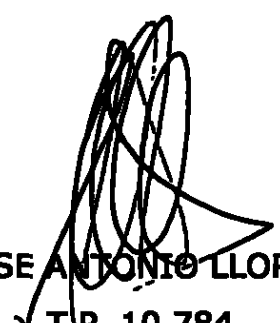
De este modo no hay ninguna exigencia legal en dicha Ley de patentes de 1970 que establezca como obligación el que la solicitud provisional deba incluir reivindicaciones.

En consecuencia, solicito muy comedidamente al Señor Examinador, se sirva aceptar la Solicitud Provisional India 904/BOM/99 teniendo en cuenta la normatividad contenida en la Ley de Patentes de 1970, la cual se presenta con la totalidad del capítulo descriptivo, ya que es física y materialmente imposible presentar la traducción del capítulo reivindicatorio por las razones anteriormente expuestas.

4. Anexo me permito presentar a ese Despacho recibo número 18.641, expedido por la Superintendencia de Industria y Comercio, que acredita el pago de la tasa de invocación de prioridad en el presente caso.

5. Ruego a usted tomar atenta nota de lo anterior y proceder de conformidad.

Señor Superintendente,



JOSE ANTONIO LLOREDA
Y T.P. 10.784
Código 231

29

36

37 ~~AD~~

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

NIT : 900176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 00933162 03033332

Folios: 38

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 18,641
FECHA : MARZO 22 DE 2001

Fecha (UTC): 2001-03-27 16:14:10

Trámite : 002 PATENTES D I REGISTRO/ 329 COPLEEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2931519	22/03/2001	6,069,120.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN MU	100,000.00
	TOTAL :	\$ 100,000.00

SON: CIENTO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
e-mail: Info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



Ministerio de Justicia y del Derecho
Secretaría General

41
38

**EL SECRETARIO GENERAL DEL MINISTERIO DE
JUSTICIA Y DEL DERECHO**

CERTIFICA

Que por Resolución No. 3207 del 23 de diciembre de 1986, le fue expedida licencia para ejercer funciones de Traductor e Intérprete Oficial en los idiomas **INGLÉS-ESPAÑOL, ESPAÑOL-INGLÉS** al señor **EDGAR ADOLFO BALLESTEROS LUNA**, identificado con la cédula de ciudadanía No. 19.203.759 expedida en Bogotá.

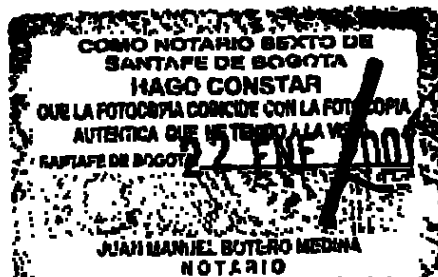
Que dicha Resolución se encuentra vigente a la fecha.

Se expide la presente certificación a solicitud del interesado.

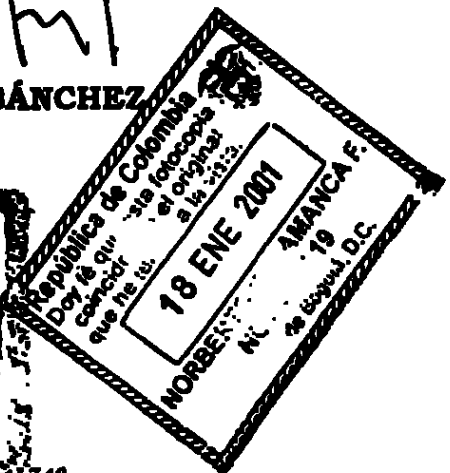
Dada en Bogotá, D.C. a **15 SET 2000**

JUAN PABLO ESTRADA SÁNCHEZ

gcl/09-13-00



Avenida Jiménez 8-89 P.F. Teléfax 5605302 - Com 3660500 Ext 1740



CAMBIO PARA CONSTRUIR LA PAZ

A2
39

UNILEVER N.V. 00-093.162

TRADUCCION OFICIAL No. JLLC-EBL-JGM-003-2001

SANTAFE DE BOGOTA, D.C, Enero 17 de 2001

Ley de Patentes, 1970

SE CERTIFICA QUE, anexo se encuentra una fiel copia de la solicitud de patente provisional y sus especificaciones radicada en 8/12/99 correspondiente a la Solicitud de Patente No. 905/BOM/99 de Hindustan Lever Ltd, una compañía legalmente constituida de conformidad con la Ley Hindú de Empresas, 1913 y que tiene su domicilio registrado en Hindustan Lever House, 165/166, Backbay Reclamation, Mumbai- 400 020, Maharashtra, India.

Se expide el presente certificado en concordancia con los poderes conferidos a mi por la Sección 147(1) de la Ley de Patentes, 1970

Fecha de Expedición: 30 de Noviembre de 2000.

Fdo. (ilegible)

(N.K. Garg)

Controlador Asistente de Patentes & Diseños

..... :::::::::::

N.T.: Aparece un sello-estampilla de color rojo con una cinta que legaja todos los folios del documento original.



EDGAR A. BALLESTEROS LUNA
Traductor e Interprete Oficial
Lic. No. 3207 del 23-XII-85
Minjusticia Acuerdo No. 004
del 5-III-87 Tribunal Superior Bogotá

43
46

FORMA I

THE PATENTS ACT, 1970

(39 de 1970)

SOLICITUD DE OTORGAMIENTO DE PATENTE

[Véase Secciones 5 (2), 7, 54 y 135 y norma 33A]

1. Nosotros, **HINDUSTAN LEVER LIMITED**, una compañía constituida bajo la ley Hindú de Empresas, 1913 y con domicilio registrado en Hindustan Lever House, 165/166, Backbay Reclamation, Mumbai -400 020, Maharashtra, India

2. declaramos mediante el presente documento -

(a) que estamos en posesión de una invención titulada

**PROCESO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
DETERGENTE EN BARRA**

(b) que las especificaciones Provisionales relacionadas con la presente invención se adjuntan con esta solicitud.

(c) que no existen impedimentos legales que objeten el otorgamiento de la patente a nosotros.

3. declaramos además que los inventores de dicha invención son:

CHOKAPPA KALYANSUNDARAM DHANRAJ, 5C, Anusandhan, HLRC Complex, Chakala, Andheri (East), Mumbai 400 099, Maharashtra, India, Ciudadano Hindú, **MHASKAR YESHWANT SUDHAKAR**, B-404, Padmawati Nagar, Gen. A. K. Vaidya Road, Dindoshi, Goregaon (East), Mumbai 400 093, Maharashtra, India, Ciudadano Hindú; **AGRAWAL DEEPAK**, Unilever Research India, C/o. Hindustan Lever Research Centre, I.C.T. Link Road, Andheri (East), Mumbai - 400 099, Maharashtra, India, Ciudadano Hindú y **BENJAMIN RAJAPANDIAN**, Unilever Research India, 64, Main Road, Whitefield P.O., Bangalore - 560 066, Karnataka, India, Ciudadano Hindú.

7. Que somos los representantes legales de los legítimos y primeros inventores

8. Que nuestra dirección oficial en India es la siguiente:-

S.Majumdar & Co., 5 Harish Mukherjee Road, Calcutta - 700 025, India
Nosotros, los legítimos y primeros inventores de la presente

2


EDGAR A. BALLESTEROS LUNA
Traductor e Interprete Oficial
Lic. No. 3207 del 23-XII-86
Minjusticia Acuerdo No. 004
del 5-III-87 Tribunal Superior Bogotá

AA
41

invención o los solicitantes en el país de la convención declaramos que el solicitante o los solicitantes mencionados en este documento son nuestros apoderados o representantes legales.

CHOKAPPA KALYANSUNDARAM DHANRAJ, 5C, Anusandhan, HLRC Complex, Chakala, Andheri (East), Mumbai 400 099, Maharashtra, India, Ciudadano Hindú, **MHASKAR YESHWANT SUDHAKAR**, B-404, Padmawati Nagar, Gen. A. K. Vaidya Road, Dindoshi, Goregaon (East), Mumbai 400 093, Maharashtra, India, Ciudadano Hindú; **AGRAWAL DEEPAK**, Unilever Research India, C/o. Hindustan Lever Research Centre, I.C.T. Link Road, Andheri (East), Mumbai - 400 099, Maharashtra, India, Ciudadano Hindú y **BENJAMIN RAJAPANDIAN**, Unilever Research India, 64, Main Road, Whitefield P.O., Bangalore - 560 066, Karnataka, India, Ciudadano Hindú.

Firmado (ilegible)
CHOKAPPA KALYANSUNDARAM DHANRAJ

Firmado (ilegible)
MHASKAR YESHWANT SUDHAKAR

Firmado (ilegible)
AGRAWAL DEEPAK

Firmado (ilegible)
BENJAMIN RAJAPANDIAN

10. Que hasta donde llega nuestro conocimiento, la información y pretensiones de los hechos y asuntos aquí establecidos son correctos y que no existen impedimentos legales que objeten el otorgamiento de la patente a nosotros.

11. Los siguientes documentos se anexan con la presente solicitud:

- (a) Especificaciones Provisionales (3 copias)
- (b) Recibo de Honorarios: 5000 Rupias/- en Cheque No. 410321 Fecha: 4.12.99 del banco ANZ Grindlays Bank, Mumbai

Solicitamos que se nos otorgue una patente para la invención en mención.

Fechado: 8 de Diciembre de 1999.

HINDUSTAN LEVER LIMITED.

(Fdo. Ilegible)
(S. Venkatramani)
Gerente de Patentes

Solicitud dirigida a:

Controlador de Patentes
Oficina de Patentes
Mumbai

NT: Aparece sello en Idioma Hindú, fechado: 8 DIC 1999

AS
42

FORMA - 2

**LEY DE PATENTES, 1970
(39 de 1970)**

**ESPECIFICACIONES PROVISIONALES
(Véase Sección 10)**

**PROCESO PARA LA PREPARACION DE UNA
COMPOSICION DETERGENTE EN BARRA**

**HINDUSTAN LEVER LIMITED, compañía constituida bajo la
ley Hindú de Empresas, 1913 y con domicilio registrado en
Hindustan Lever House, 165/166, Backbay Reclamation,
Mumbai -400 020, Maharashtra, India**

**Las siguientes especificaciones describen específicamente la naturaleza de la
invención y la manera como se pone en práctica.**

8 DIC 1999


SECRETARÍA DE ECONOMÍA
ESTADO DE GUATEMALA
Calle de la Reforma 10-10
Código Postal 00100
Teléfono 222-111-1111

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de barras de jabón/detergente para el lavado de textiles/aseo personal ó para la limpieza de superficies duras. La presente invención, particularmente se refiere a un proceso mejorado para prepara barras detergentes de baja densidad que comprenden altos niveles de agua y otros agentes de beneficio líquidos.

Las barras detergentes convencionales, basadas en jabón para aseo personal, contienen aprox. más de 70% en peso de materia grasa total (MGT), y la porción restante fundamentalmente es agua (aprox. 10-15%), y otros ingredientes tales como colorantes, perfume, preservativos, etc. En tales composiciones también están presentes agentes estructurantes y materiales de relleno en pequeñas cantidades, los cuales reemplazan cierta proporción de jabón en la barra en tanto que a la vez retienen la dureza deseada para la barra. Entre los muchos materiales de relleno conocidos se mencionan el almidón, caolín y el talco.

También se encuentran disponibles en el mercado jabones duros del tipo de no molidos los cuales contienen un contenido de humedad inferior al 35%. Estas barras tienen un contenido de MGT de aprox. 30-65%. La reducción en el MGT se ha logrado mediante el uso de materiales en partículas, insolubles, y/o silicatos solubles. Las barras obtenidas por molienda generalmente tienen un contenido de agua de aprox. 8-15% y las barras no molidas un contenido de agua de aprox. 20-35%.

Las composiciones para el lavado de textiles contienen, como un ingrediente esencial, un sistema tensioactivo cuyo papel es ayudar en la remoción de la mugre de las telas y su suspensión en el licor de lavado. Las barras detergentes requieren una aceptable fortaleza física de modo que puedan retener su integridad estructural durante la manipulación, transporte y uso. La dureza de las barras, en el momento de su manufactura y posteriormente, es una propiedad especialmente

importante. La inclusión de ciertos ingredientes con el propósito de hacer que la barra sea más dura usualmente da como resultado barras de mayor densidad, y hace que las barras sean considerablemente más pequeñas y por lo tanto menos atractivas para el consumidor, y también granulosas al tacto. Las barras detergentes comercialmente disponibles contienen componentes activos detergentes y estructurantes de detergentes junto con componentes opcionales como por ejemplo abrasivos, materiales de relleno, perfumes, sales de metales alcalinos y agentes blanqueadores.

Las composiciones comerciales para limpieza de superficies duras típicamente comprenden, uno ó más tensioactivos y una pluralidad de abrasivos dispersos dentro de éstas. Las combinaciones de estos componentes con electrolitos son generalmente usadas para formar un sistema suspensor tal como es bien conocido en este campo de la industria.

El hecho de incrementar los estructurantes acuosos de las barras ayuda a mejorar las propiedades de la barra, sin afectar sus propiedades físicas, de una manera económica. Hace posible que uno pueda manufacturar barras detergentes de forma costo-efectiva. Es importante proporcionar excelentes propiedades sensoriales tales como formación de espuma, y sensación en la piel dejada por el producto sin que se altere la procesabilidad y las propiedades físicas de la barra como también es importante facilitar el hecho de que las formulaciones se puedan procesar utilizando el equipo existente. Esto haría posible que los productos sean procesados usando los métodos de manufactura convencionales y sin que se altere el resultado final.

La Patente IN 177828 se revela un proceso en donde al proporcionar una combinación balanceada entre hidróxido de aluminio y MGT es posible preparar una barra con bajo contenido de MGT y con un contenido alto en agua pero con una dureza satisfactoria. Dicha patente

48
45

describe la generación *in situ* de alúmina coloidal hidratada por reacción de un ácido graso con un material alcalino que contienen aluminio tales como aluminato de sodio con lo cual se obtienen barras manufacturadas por extrusión.

Nuestra solicitud co-pendiente No. 811/Bom/98 revela un proceso para la preparación de una composición con bajo contenido de MGT, mediante la reacción de ácido graso/grasa con un material alcalino que contiene aluminio tal como una solución de aluminato de sodio que específicamente tiene un contenido de sólidos de 20 - 55% en donde la alúmina (Al_2O_3) vs óxido de sodio (Na_2O) se encuentra en una proporción de 0,5 a 1,55 en peso, con lo cual se obtiene una barra con propiedades superiores. Estas barras tienen mejorada dureza y son más suaves para la piel. Dicha reacción pueden tener lugar en un amplio rango de temperaturas, entre 40 y 95°C.

Hemos encontrado ahora que la generación *in situ* de alúmina amorfa por una reacción del ácido graso/grasa ó un precursor ácido de un compuesto activo detergente en presencia de un ácido carboxílico con un peso equivalente inferior a 150 con un material alcalino que contiene aluminio tal como una solución de aluminato de sodio que específicamente tenga un contenido de sólidos de 20 a 55% en donde la alúmina (Al_2O_3) vs el óxido de sodio (Na_2O) está en una proporción de 0,5 a 1,55 en peso, da lugar a barras con propiedades superiores. Estas barra corresponderán a composiciones detergentes con mayor contenido de humedad y con excelente procesabilidad y una mejorada capacidad de retención de agua.

En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso mejorado para la preparación de una composición detergente en barra que comprende

desde 5 hasta 70% en peso de compuesto activo detergente

desde 0,5 hasta 30% en peso de alúmina amorfa
desde 0,5 hasta 30% en peso de por lo menos una sal de metal
alcalino de un ácido carboxílico
desde 10 hasta 55% en peso de agua y
opcionalmente otros agentes de beneficio
0-30% de estructurante del detergente
proceso que comprende los pasos de

- a. reacción de uno ó más precursores de un compuesto activo detergente y por lo menos un ácido carboxílico tal como los descritos en el presente documento, con un material alcalino que contiene aluminio tal como aluminato de sodio con un contenido de sólidos de 20 a 55% en donde la proporción entre Al_2O_3 vs Na_2O se encuentra en una proporción entre 0,5 y 1,55 en peso con lo cual se obtiene un mezcla de alúmina amorfa, carboxilato y compuesto activo detergente, a una temperatura entre 25°C y 95°C;
- b. adición, si se desca, de otros compuestos activos detergentes, estructurantes y aditivos menores tales como los descritos en el presente documento a la mezcla del paso (a)
- c. Conversión del producto a barras usando métodos convencionales.

El ácido carboxílico mencionado en el paso (a) puede tratarse de uno con un peso equivalente inferior 150 seleccionado entre ácidos alifáticos monocarboxílicos que de por si no son ácidos grasos y sus polímeros, y mejor aún, ácidos carboxílicos $C_1 - C_3$ y sus polímeros. Otros ácidos carboxílicos apropiados son los ácidos alifáticos ó aromáticos di, tri, ó policarboxílicos y los ácidos hidroxí y amino carboxílicos.

Se prefiere que la proporción en peso entre el precursor de compuesto

SD
47

activo detergente y el ácido carboxílico se encuentre en le rango entre 1:1 y 60:1.

De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, se proporciona un proceso mejorado para la preparación de composiciones detergentes en barra, las cuales comprenden:

desde 5 hasta 70% en peso de jabón ó compuesto activo detergente del tipo de no jabón

desde 0,5 hasta 30% en peso de alúmina amorfa

desde 0,5 hasta 30% en peso de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico

desde 10 hasta 55% en peso de agua y

opcionalmente otros agentes de beneficio líquidos

0-30% de estructurante del detergente

proceso que comprende los pasos de

- a. reacción de por lo menos un ácido carboxílico tal como los descritos en el presente documento con un material alcalino que contiene aluminio tal como aluminato de sodio con un contenido de sólidos de 20 - 55% en donde el Al_2O_3 y Na_2O se encuentran en una proporción entre 0,5 y 1,55 en peso con lo cual se obtiene una mezcla de alúmina amorfa y carboxilato, a una temperatura entre 25°C y 95°C , a lo cual sigue la adición del precursor del compuesto activo detergente;
- b. adición, si se desea, de otros compuestos activos detergentes, estructurantes y aditivos menores tales como los descritos en el presente documento a la mezcla del paso (a)
- c. Conversión del producto a barras usando métodos convencionales.

51
48

La cantidad de aluminato de sodio en la reacción (a) es por lo menos igual a la cantidad estequiométrica requerida para la neutralización del ácido carboxílico y el precursor del compuesto activo detergente.

De acuerdo con otro aspecto preferido de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de una composición detergente en barra con bajo contenido de MGT, composición que comprende

desde 15 hasta 70% en peso de materia grasa total

desde 0,5 hasta 30% en peso de alúmina amorfa

desde 0,5 hasta 30% en peso de por lo menos una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico

desde 10 hasta 55% en peso de agua y

opcionalmente otros agentes de beneficio líquidos

en donde la porción remanente corresponderá a otros ingredientes y aditivos menores como los aquí descritos,

proceso que comprende los pasos de

- a. reacción de una mezcla de uno ó más ácidos grasos/grasas y por lo menos un ácido carboxílico tal como los descritos en el presente documento - con un material alcalino que contiene aluminio tal como el aluminato de sodio con un contenido de sólidos de 20 a 55% en donde el Al_2O_3 vs Na_2O se encuentran en una proporción entre 0,5 y 1,55 en peso, con lo cual se obtiene una mezcla de alúmina amorfa, carboxilato y jabón, a una temperatura entre 25°C y 95°C;
- b. adición, si se desea, de otros compuestos activos detergentes, estructurantes y aditivos menores tales como los descritos en el presente documento a la mezcla del paso (a)

52
49

- c. conversión del producto del paso (b) a barras usando métodos convencionales.

De acuerdo con otro aspecto más preferido de la presente invención, se proporciona un proceso mejorado para la preparación de una composición detergente en barra, composición que comprende

desde 10 hasta 70% en peso de compuesto activo detergente del tipo de no jabón

desde 0,5 hasta 30% en peso de alúmina amorfa

desde 0,5 hasta 30% en peso de por lo menos un sal de metal alcalino de un ácido carboxílico

desde 10 hasta 35% en peso de agua y

opcionalmente otros agentes de beneficio líquidos

0-60% un material inorgánico en partículas

0-30% de un estructurante del detergente

1-15% de aluminosilicato de sodio

proceso que comprende los pasos de

- a. reacción de por lo menos un ácido carboxílico tal como los descritos en el presente documento con un material alcalino que contiene aluminio tal como el aluminato de sodio con un contenido de sólidos de 20 a 55% en donde el Al_2O_3 y el Na_2O se encuentran en una proporción entre 0,5 y 1,55 en peso, con lo cual se obtiene una mezcla de alúmina amorfa y carboxilato, a una temperatura entre 25°C y 95°C a lo cual sigue la adición del precursor del compuesto activo detergente no jabón;
- b. generación *in situ* de aluminosilicato de sodio por reacción de silicato de sodio con sulfato de aluminio

- c. adición, si se desea, de otros compuestos activos detergentes, estructurantes, un material inorgánico en partículas y aditivos menores tal como los descritos en el presente documento, a la mezcla del paso (b)
- d. conversión del producto del paso (c) a barras usando métodos convencionales.

Las composiciones de la invención pueden procesarse en cualquier mezclador convencionalmente usado en la manufactura de jabones/detergentes y es preferiblemente un mezclador del tipo de amasadora con alta fuerza de corte. Entre los mezcladores preferidos se mencionan el mezclador de reja de arado, mezcladores con miembros de amasado del tipo Sigma, de superposición con multibarrido, de una sola curva ó de doble brazo. Los mezcladores de amasado de doble brazo pueden ser del diseño de superposición ó de diseño tangencial. Alternativamente, las composiciones de la invención pueden procesarse en un recipiente con agitador de tornillo helicoidal o en un mezclador de alta fuerza de corte/bomba de dosificación de múltiples cabezas y combinaciones de secadores por spray como en los procesos convencionales.

Los ácidos carboxílicos pueden seleccionarse entre ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido isobutírico, etc., ácidos di/policarboxílicos tales como ácido succínico, malónico, málico, maleico, cítrico y ácido tártrico, etc., ó sus polímeros tales como los ácidos poliacrílicos, los copolímeros acrílico - maleico, etc.

Pueden emplearse también los ácidos hidroxicarboxílicos seleccionados entre los ácidos glicólico, láctico, ricinoleico, los ácidos aminocarboxílicos seleccionados entre glicina, valina, leucina.

Compuesto activo detergente:

SA
51

El compuesto activo detergente usado en el proceso puede ser del tipo de jabón ó tensioactivos del tipo de no jabón. El término materia grasa total, usualmente abreviado MGT, se utiliza para denotar el porcentaje en peso de ácido graso y residuos de triglicéridos presentes en el jabón sin tomar en cuenta los cationes acompañantes.

Para el caso de un jabón que tenga 18 átomos de carbono, un catión sódico acompañante generalmente representará 8% en peso. Otros cationes pueden emplearse según se desee por ejemplo zinc, potasio, magnesio, alquil amonio y aluminio.

El término jabón se refiere a sales de ácidos grasos carboxílicos. El jabón puede obtenerse a partir de cualquiera de los triglicéridos convencionalmente usados en la manufactura del jabón - consecuentemente los aniones carboxilato en el jabón pueden contener de 8 a 22 átomos de carbono.

El jabón puede prepararse por saponificación de una grasa y/o un ácido graso. Las grasas ó aceites generalmente usadas en la manufactura del jabón puede tratarse de materiales como sebo de animal, estearinas, aceite de palma, estearinas de palma, aceite de soya, aceite de pescado, aceite de cástor, aceite de salvado de arroz, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de babasú, aceite de semilla de palma, y otros. En el proceso anterior, los ácidos grasos se obtienen de aceites/grasas seleccionadas entre los/las de coco, salvado de arroz, maní, sebo, palma, semilla de palma, semilla de algodón, soya, cástor etc. Los jabones de ácidos grasos pueden también prepararse sintéticamente (v.g. a través de la oxidación de derivados del petróleo ó por hidrogenación del monóxido de carbono gracias al proceso de Fischer-Tropsch). Pueden usarse ácidos resínicos, tales como aquellos presentes en el aceite de pulpa de madera. Los ácidos nafténicos también son apropiados.



55
52

Los ácidos grasos del sebo pueden obtenerse de diversas fuentes animales y generalmente comprenden aprox. 1-8% de ácido mirístico, aprox. 21-32% de ácido palmítico, aprox. 14-31% de ácido esteárico, aprox. 0-4% de ácido palmitoleico, aprox. 36-50% de ácido oleico y aprox. 5% de ácido linoleico. Una distribución típica es 2,5% de ácido mirístico, 29% de ácido palmítico 23% de ácido esteárico, 2% de ácido palmitoleico, 41,5% de ácido oleico, y 3% de linoleico. También se incluyen otras mezclas similares, tales como aquellas formadas por aceite de palma y aquellos obtenidas de diversos sebos de animales y manteca de cerdo.

El aceite de coco corresponde a mezclas de ácidos grasos que tienen una distribución en cuanto a la longitud de la cadena carbonada de 8% de ácidos grasos de C_8 , 7% de C_{10} , 48% de C_{12} , 17% de C_{14} , 8% de C_{16} , 2% de C_{18} , 7% de oleico y 2% de ácido linoleico (los primero seis ácidos grasos listados son saturados). Otras fuentes tienen distribuciones de longitudes de cadena similares, tales como el aceite de semilla de palma y el aceite de semilla de babasú, y pueden incluirse dentro del alcance del término aceite de coco.

Ácidos grasos:

Una mezcla típica de ácidos grasos es la conformada por 5 - 30% de ácidos grasos de coco y 70 - 95% de ácidos grasos del aceite extraído del salvado de arroz, endurecido. Los ácidos grasos obtenidos de otros aceites/grasas apropiados tales como de los aceites de maní, soya, sebo, palma, semilla de palma, etc. pueden también usarse en otras proporciones deseadas.

Detergentes del Tipo de No Jabón:

La composición acorde con la invención preferiblemente comprenderá compuestos activos detergentes los cuales generalmente se seleccionan

entre compuestos activos detergentes tanto aniónicos como no iónicos. Entre los compuestos activos detergentes aniónicos apropiados se encuentran las sales solubles en agua de los productos de reacción orgánico-sulfúricos que tengan en la estructura molecular un radical alquilo de 8 a 22 átomos de carbono, y un radical escogido entre ácido sulfónico ó radicales éster de ácido sulfúrico y las mezclas de éstos.

Entre los ejemplos de detergentes aniónicos apropiados se incluyen los alcohol sulfatos de sodio y potasio, especialmente aquellos obtenidos por sulfatación de alcoholes superiores (de cadena larga) producidos por reducción de glicéridos del sebo o del aceite de coco; los alquilbencenosulfonatos de sodio y potasio tales como aquellos en los cuales el grupo alquil contiene de 9 a 15 átomos de carbono; alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de alcoholes superiores derivados del sebo y del aceite de coco; sulfatos sódicos de monoglicéridos de los ácidos grasos del aceite de coco; sales sódicas y potásicas de ésteres del ácido sulfúrico del producto de reacción de una mol de un alcohol graso superior y desde 1 a 6 moles de óxido de etileno; sales sódicas y potásicas de alquil fenol etilenóxido éter sulfatos con 1 a 8 unidades de óxido de etileno por molécula y en los cuales los radicales alquil contienen de 4 a 14 átomos de carbono; el producto de reacción de ácidos grasos esterificados con ácido isetiónico y neutralizados con hidróxido de sodio en donde, por ejemplo, los ácidos grasos se obtienen del aceite de coco, y las mezclas de éstos.

Los compuestos activos detergentes aniónicos de origen sintético, solubles en agua, preferidos, son las sales de metales alcalinos (tales como sodio y potasio) y de metales alcalinotérreos (tales como calcio y magnesio) de alquilbencenosulfonatos de cadena larga y sus mezclas con olefinosulfonatos y alquilsulfatos de cadena larga, y los sulfatos de monoglicéridos de ácidos grasos.

Los compuestos activos detergentes no iónicos apropiados pueden

54

ampliamente describirse como compuestos producidos por condensación de grupos alquilenóxido, los cuales son hidrofílicos en cuanto a su naturaleza, con un compuesto orgánico hidrofóbico el cual puede ser alifático ó alquilaromático en cuanto su naturaleza. La longitud del radical polioxialquilénico ó hidrofílico que puede ser condensado con cualquier grupo hidrofóbico en particular puede fácilmente ajustarse para producir un compuesto soluble en agua con el grado deseado de balance entre los elementos hidrofílicos e hidrofóbicos.

Entre los ejemplos específicos se incluyen el producto de condensación de alcoholes alifáticos de 8 - 22 átomos de carbono, en una configuración de cadena ya sea recta o ramificada, con el óxido de etileno, tales como por ejemplo un condensado etilenóxido del aceite de coco que tiene de 2 a 15 moles de óxido de etileno por mol de alcohol de coco; los condensados de alquilfenoles cuyo grupo alquil contiene de 6 a 12 átomos de carbono con 5 a 25 moles de óxido de etileno por mol de alquilfenol; condensados del producto reacción de la etilendiamina y óxido de propileno- con óxido de etileno, condensado que contiene de 40 a 80% de radicales polioxietilénicos en peso y un peso molecular situado entre 5 000 y 1 000; los óxidos de aminas terciarias con estructura R_3NO , en donde un grupo R es un grupo alquil de 8 a 18 átomos de carbono y los otros son cada uno grupos metil, etil ó hidroxietil, por ejemplo la dimetildodecilamina-óxido; óxidos de fosfinas terciarias de estructura R_3PO , en donde un grupo R es un grupo alquil de 10 a 18 átomos de carbono, y los otros son cada uno grupos alquil ó hidroxil de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo dimetildodecilsulfina-óxido; y dialquilsulfóxidos de estructura R_2SO en donde el grupo R es un grupo alquil de 10 a 18 átomos de carbono y el otro es metil ó etil, por ejemplo metiltetradecilsulfóxido; alquilolamidas de ácidos grasos; condensados alquilenóxido de alquilolamidas de ácidos grasos y alquil mercaptanos.

También es posible incluir compuestos activos detergentes catiónicos,

anfotéricos, ó zwitteriónicos en las composiciones acordes con la presente invención.

Entre los compuestos activos detergentes catiónicos apropiados que pueden incorporarse se encuentran las sales de haluros de amonio cuaternarias alquil-sustituidas e.g. cloruros de bis(grasas del sebo hidrogenadas)dimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruros de benzalconio y cloruro de dodecilmetilpolioxietilenamonio y las sales de aminas y de imidazolininas por ejemplo los hidroccloruros de aminas primarias, secundarias y terciarias y los hidroccloruros de imidazolininas.

Entre los compuestos activos detergentes anfotéricos apropiados que opcionalmente pueden emplearse se incluyen los derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas que contienen un grupo alquil de 8 - 18 átomos de carbono y un radical alifático sustituido con un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo 3-dodecilaminopropionato de sodio, 3-dodecilaminopropanosulfonato de sodio y N-2-hidroxidodecil-N-metiltaurato de sodio.

Entre los compuestos activos detergentes zwitteriónicos apropiados que opcionalmente pueden emplearse se incluyen los derivados de compuestos alifáticos cuaternarios amonio, sulfonio y fosfonio que tienen un radical alifático de 8 a 18 átomos de carbono y un radical alifático sustituido con un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)propano-1-sulfonato betaína, 3-(dodecilmetilsulfonio)propano-1-sulfonato betaína y 3-(cetilmtilfosfonio)etanosulfonato betaína.

Es especialmente preferido incorporar en las formulaciones para el aseo personal agentes de beneficio en una proporción hasta del 30%. Los agentes de beneficio son generalmente materiales de beneficio para la piel tales como humectantes, emolientes, pantallas solares, agentes anti-envejecimiento, los cuales son incorporados en cualquier etapa del

proceso de molienda. Alternativamente, algunos de estos agentes de beneficio pueden introducirse a manera de macro-dominios durante la extrusión.

Material alcalino que contiene Aluminio:

Para los propósitos de la invención, el material alcalino usado es el aluminato de sodio con un contenido de sólidos entre 20 y 55% en donde la proporción entre Al_2O_3 y Na_2O se encuentra desde 0,5 a 1,55 en peso. Sin embargo, la proporción específica entre Al_2O_3 vs Na_2O preferiblemente se sitúa entre 1,0 y 1,5.

Agentes Estructurantes:

La estructurantes de los detergentes usados en la formulación preferiblemente se tratan de estructurantes inorgánicos apropiados entre los cuales se incluyen, por ejemplo, aluminosilicatos de metales alcalinos (zeolitas) carbonatos metálicos, tripolifosfato de sodio (STPP), pirofosfato tetrasódico (TSPP), citratos, nitrilotriacetato sódico (NTA) y combinaciones de éstos. Son apropiadamente usados en una cantidad que oscila entre 1 - 30% en peso.

Agentes de Beneficio:

Entre los ejemplos de humectantes y acondicionadores de la humedad se incluyen los polioles, glicerol, alcohol cetílico, carbopol 934, aceite de cástor etoxilado, aceites parafínicos, lanolina y sus derivados. Los compuestos del tipo de las siliconas tales como los tensioactivos basados en siliconas como el DC3225C (Dow Corning) y/o los emolientes de silicona, aceite de silicona (DC-200 Ex-Dow Corning) pueden también incluirse. Pueden también incorporarse pantallas solares tales como el 4-tertbutil-4'-metoxidibenzoilmetano (disponible bajo el nombre comercial de PARSOL 1789, producido por Givaudan) y/o el 2-

16
57

etil hexilmetoxicinamato (disponible bajo el nombre comercial de PARSOL MCX, producido por Givaudan) u otras pantallas solares anti UV-A y UV-B. Los glicoles solubles en agua tales como propilenglicol, etilenglicol, glicerol, pueden emplearse a niveles hasta de 10%.

Material inorgánico en partículas:

La fase correspondiente a las partículas inorgánicas no es un ingrediente esencial de la formulación, pero puede incorporarse especialmente en las composiciones de limpieza de superficies duras. Preferiblemente, la fase en partículas comprende un estructurante en partículas y/o un abrasivo el cual es insoluble en agua. Como alternativa, el abrasivo puede ser soluble y estar presente en exceso respecto a cualquier proporción de agua presente en la composición, de modo que la solubilidad del abrasivo en la fase acuosa se exceda y consecuentemente el abrasivo sólido exista en la composición final.

Los materiales inorgánicos en partículas apropiados pueden seleccionarse entre zeolitas, calcitas, dolomitas, feldespatos, sílicas, silicatos, otros carbonatos, bicarbonatos, boratos, sulfatos y materiales poliméricos tales como el polietileno, todos en forma de partículas.

Los materiales inorgánicos en partículas más preferidos son el carbonato de calcio (como calcita), mezclas de carbonatos de calcio y magnesio (como la dolomita), carbonato ácido de sodio (bicarbonato), bórax, sulfato de sodio/potasio, zeolitas, feldespatos, talco, caolín y sílica.

La calcita, el talco, caolín, feldespato y la dolomita y las mezclas de éstos son particularmente preferidos debido a su bajo costo y por su color.

Los estructurantes inorgánicos en partículas tales como el silicato de

aluminio pueden generarse *in situ* usando sulfato de aluminio y silicato de sodio en la formulación. También es posible incorporar aluminosilicato de sodio, de muy fácil consecución, en la formulación.

Otros Aditivos:

Pueden también incorporarse en las composiciones otros aditivos tales como uno ó más materiales en partículas insolubles en agua como por ejemplo talco, caolín, polisacáridos como por ejemplo almidón ó almidones modificados y las celulosas.

Aditivos Menores:

Pueden incorporarse, opcionalmente, ciertos ingredientes menores (secundarios) y convencionales preferiblemente seleccionados entre enzimas, agentes anti-redeposición, agentes de fluorescencia, colorantes, preservativos y perfumes, como también agentes blanqueadores, precursores de blanqueo, estabilizantes del blanqueo, agentes secuestrantes, agentes removedores de la mugre (usualmente polímeros) y otros polímeros, usualmente hasta en una proporción del 10%.

A continuación se presentan algunos Ejemplos, no exhaustivos, que ilustran la invención en donde se muestran los resultados comparativos de la composición preparada en concordancia con la presente invención y por las técnicas convencionales diferentes a las de la invención.

EJEMPLOS:

A continuación se ilustran unos pocos ejemplos, no limitantes de la invención, en los cuales se revelan los resultados comparativos de la composición preparada en concordancia con la presente invención y con hidróxido de aluminio. Los detalles de las composiciones y sus resultados se describen en la Tabla 1

Proceso para la preparación de la barra de jabón

a. Proceso Convencional (Ejemplo 1 a 3)

Se preparó un lote de 50 kg de jabón mediante el fundido de una mezcla de ácidos grasos a 80-85°C en un crucher y posterior neutralización con una solución de hidróxido de sodio al 48% en agua. Se agregó una porción adicional de agua para obtener un contenido de humedad de aprox. 33%. La masa de jabón se secó por spray al vacío y se proceso para formar pellets. Los pellets de jabón se mezclaron con cenizas de soda (sosa comercial), talco, perfume, colorantes, dióxido de titanio en un mezclador sigma y se pasaron dos veces a través de un molino de triple rodillo. Los chips molidos se extrujeron bajo vacío y se formaron en lingotes. Los lingotes se cortaron y estamparon (moldearon) para formar así panes de jabón.

b. Proceso de generación de la alúmina hidrato (Ejemplo 4)

Se preparó un lote de 50 kg de jabón por fundido de una mezcla de ácidos grasos a 80-85°C en un mezclador sigma y neutralización con una solución de aluminato de sodio al 40%. La solución de aluminato de sodio se preparó disolviendo el trihidrato de alúmina sólido en una solución de hidróxido de sodio a 90-95°C. El jabón se enfrió a aprox. 35°C y se mezcló con cenizas de soda, perfume, colorantes, dióxido de titanio. El jabón luego se hizo pasar dos veces a través de un molino de triple rodillo. Los chips molidos se extrujeron bajo vacío y se formaron en lingotes. Los lingotes se cortaron y estamparon (moldearon) para formar así panes de jabón.

c. Proceso acorde con la invención (Ejemplo 5 & 6)

Se preparó un lote de 50 kg de jabón por fundido de una mezcla de ácidos grasos y ácido cítrico (Ejemplo 5) y junto con ácido

alquilbencenosulfónico lineal (LAS, sigla en Inglés de linear alkyl benzene sulphonic acid) (Ejemplo 6) a 80-85°C en un mezclador sigma y posterior neutralización con una solución de aluminato de sodio al 40%. La solución de aluminato de sodio se preparó mediante la disolución de trihidrato de alúmina sólida en una solución de hidróxido de sodio a 90-95°C. El jabón se enfrió a aprox. 35°C y se mezcló con cenizas de soda, perfume, colorantes, dióxido de titanio y otros aditivos convencionales. El jabón luego se hizo pasar dos veces a través de un molino de triple rodillo. Los chips molidos se extrujeron bajo vacío y se formaron en lingotes. Los lingotes se cortaron y estamparon (moldearon) para formar así panes de jabón.

Las muestras preparadas en la forma antes descrita se sometieron a prueba en cuanto a dureza y sus propiedades en condiciones de uso tales como la retención de agua, la dureza y la sensación en la piel, con base en los siguientes procedimientos.

Retención de agua:

Las barras se pesaron y almacenaron a temperatura ambiente (~25-30°C) durante 90 días. El peso de las barras se tomó periódicamente hasta por 90 días. Los resultados se expresan como % de agua retenida por la barra al final de los 90 días.

Esfuerzo de cedencia:

Esfuerzo de cedencia cuantifica la dureza de una barra de jabón. El esfuerzo de cedencia de las barras a una temperatura específica se determinó mediante observación del grado en el cual una barra es cortada por un alambre de cortar quesos durante un tiempo dado. El aparato consta de un alambre para cortar quesos (diámetro d en cm)

61

(Y.S = Esfuerzo de Cedencia)

Se siguió un procedimiento de lavado estándar en agua fría para estimar la sensación de arenosidad (granulosidad) a través de valoraciones sensoriales realizadas por un grupo de panelistas entrenados. El puntaje se da en una escala de 1-10, en donde un puntaje de 1 se refiere a la mejor sensación y 10 a la peor. Los jabones de tocador con calidad aceptable generalmente exhiben un puntaje en el rango de 7,8 y 8,0.

65
62

Tabla 1

Composición (% en peso)	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
MGT-Na	73,4	68	50	66	55	48
Alúmina amorfa	-	-	-	-	12	14
Carboxílico-Na					12	12
Comp. activo no Jabón (LAS-Na)	-	-	-	-	-	4
Alúmina Hidratada	-	-	-	13,5	-	-
Talco	11	11	29	-	-	-
Ingredientes menores	3	3	3	3	3	3
Agua	12,5	18	18	17,5	18	19
Propiedades de las Barras						
% de agua después de 90 días (a TA)	7,5	7,5	7,0	8,3	10,1	12,81
Dureza (Pa)	2,9	1,2	2,8	2,8	2,8	2,8
Sensación	8,3	8,3	8,3	7,7	7,7	7,7

TA = Temperatura Ambiente

Los datos presentados en la Tabla 1 revelan que cuando la barra es formulada con el material convencional tal como el talco, el nivel de agua que puede incorporarse es solamente hasta de aprox. 13%. Si se incrementa la proporción de agua, la barra se vuelve improcesable. Las propiedades en condiciones de uso tales como la sensación en la piel son inferiores en comparación con los jabones con alto contenido de MGT. Las barras preparadas en concordancia con la invención, estructuran niveles más altos de agua o de otros agentes de beneficio líquidos, exhiben excelentes propiedades físicas y retienen también un mayor % de esta agua durante el almacenamiento en comparación con cualquiera de las barras convencionales descritas anteriormente, en tanto que se mantienen las propiedades sensoriales de los jabones con alto contenido de MGT.


EDGAR A. BALLESTEROS LUNA
Traductor e Interprete Oficial
Lic. No. 3207 del 23-XII-86
Minjusticia Acuerdo No. 004
del 5-III-87 Tribunal Superior Bogotá

Procesamiento de las barras detergentes del tipo de No Jabón:

Proceso de Control:

Se preparó un lote de 10 kg. Varias formulaciones de control y las acordes con la presente invención se procesaron usando las composiciones con los ingredientes presentados en la Tabla 2. El alquilbencenosulfonato lineal (LAS) se cargó en un mezclador sigma y se neutralizó usando carbonato de sodio (Ejemplo 7). Luego se mezclaron los demás ingredientes tales como los estructurantes, materiales inorgánicos en partículas, otros ingredientes convencionales, agua, etc, y se extruyó siguiendo la ruta convencional. Se cargó una mezcla de LAS y ácido cítrico (Ejemplo 8) en el mezclador y se siguió el mismo procedimiento. En el Ejemplo 9, el LAS se neutralizó con aluminato de sodio en lugar de hacerlo con carbonato de sodio, y en el Ejemplo 10, a la carga de LAS siguió la adición de ácido cítrico y se siguió el resto del procedimiento descrito para el Ejemplo 7.

Proceso acorde con la invención:

La alúmina amorfa-carboxilato y el compuesto activo detergente se generaron mediante la reacción de una mezcla de LAS y ácido cítrico con aluminato de sodio con un contenido de sólidos del 44% y una proporción entre Al_2O_3 vs Na_2O de 1;1 en peso, mezcla realizada en un mezclador sigma (Ejemplo 11). Los demás ingredientes, indicados en la Tabla 2 se agregaron y mezclaron. La masa obtenida se convirtió en barras siguiendo la ruta convencional.

Las barras se analizaron mediante el siguiente procedimiento.

Valor de Penetración (PV)

El valor de penetración el cual es un indicador de la dureza de la barra.

se midió usando un penetrómetro cónico. Los detalles de un instrumento típico y el método de medición se suministran a continuación.

Penetrómetro Cónico

FABRICANTE: Adair Dutt & Company, Bombay.

RANGO DE MEDICION: 0-40 mm

RANGO DE VERIFICACION: 20 en pasos de 5

Procedimiento de Medición: Dejar que toda la masa (que comprende el husillo del penetrómetro y un peso estándar), la cual descansa justo sobre la muestra de prueba, caiga libremente y penetre así la masa de prueba hasta una distancia específica durante un período dado de tiempo y lea está distancia en 1/10 de mm. Tome el promedio después de repetir la prueba por lo menos 3 veces.

Densidad de la barra

La densidad de la barra se mide de acuerdo con método estándar y se calcula usando la fórmula

$$\text{Densidad (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Peso de la barra (gramos)}}{\text{Volumen en cm}^3}$$

Actividad del Agua:

La actividad del agua es una medida de la pérdida de agua experimentada por una sustancia durante el almacenamiento. Se expresa en términos de humedad relativa (%) y se determinó usando un medidor de la actividad del agua (TH 200 Thermo constanter, producido por Novasina).

Tabla 2

Composición (% en peso)	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Compuesto activo detergente (LAS)	21	21	21	21	21
Acido cítrico	-	2	-	2	2
Alúmina hidratada	-	-	6,4	6,4	-
Alúmina amorfa	-	-	-	-	9,5
Estructurantes (STPP, soda)	20	20	20		20
Calcita	36,44	34	24,5	22,5	16
Arcilla China	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33
Aluminosilicato de sodio	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ingredientes convencionales	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Agua	6,5	7,0	12	12	15,5
CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO					
Valor de Penetración	20	20	25	25	25
Actividad del Agua	82	82	88	88	78
Densidad	1,9	1,9	1,75	1,75	1,6

Los datos presentados en la Tabla 2 demuestran que la incorporación de alúmina amorfa en la formulación produce un beneficio sinérgico si se compara con el uso de ácido cítrico ó de alúmina hidratada sola ó en combinación en la formulación.

Caracterización de la alúmina amorfa:

Se analizó la cristalinidad de una muestra de alúmina amorfa generada por fundido de una mezcla de ácidos grasos y ácido cítrico junto con un ácido alquilbenceno sulfónico lineal (LAS) (Ejemplo 6) a 80-85°C en un mezclador sigma y posterior neutralización con aluminato de sodio al

63
66

40% y la cristalinidad de una alúmina hidratada generada por fusión de una mezcla de ácidos grasos a 80-85°C en un mezclador sigma y neutralización con una solución de aluminato de sodio al 40% (Ejemplo 4). Se registró el espectro XRD (XRD = difracción de rayos X) valores 2θ (2 teta) que oscilan entre 0 – 70. La muestra se escaneó a 0,5° por segundo El espectro XRD registrado para la alúmina amorfa se presenta en la Figura 1 y el de la alúmina hidratada en la Figura 2. La ausencia de los picos distintivos en el espectro presentado en la Figura 1, muestra la naturaleza amorfa de la alúmina generada por el proceso acorde con la invención si se compara con el de la alúmina hidratada (control) presentado en la Figura 2 el cual muestra los picos característicos que indican su naturaleza cristalina.

FECHADO hoy 8 de Diciembre de 1999

HINDUSTAN LEVER LIMITED
(V.R. Dhanuka)
Jefe Encargado de Laboratorio

..... :::::

Nota del Traductor.: En todos los folios del documento original, incluyendo los espectros que se presentan a continuación, aparece un sello seco en alto relieve en idioma Inglés que al traducir dice: GOBIERNO DE LA INDIA – OFICINA DE PATENTES – BOMBAY.

.....

(Siguen Espectros XRD)


EDGAR A. BALLESTEROS LUNA
Traductor e Interpreté Oficial
Lic. No. 3207 del 23-XII-86
Minjusticia Acuerdo No. 004
del 8-III-87 Tribunal Superior Bogotá

67

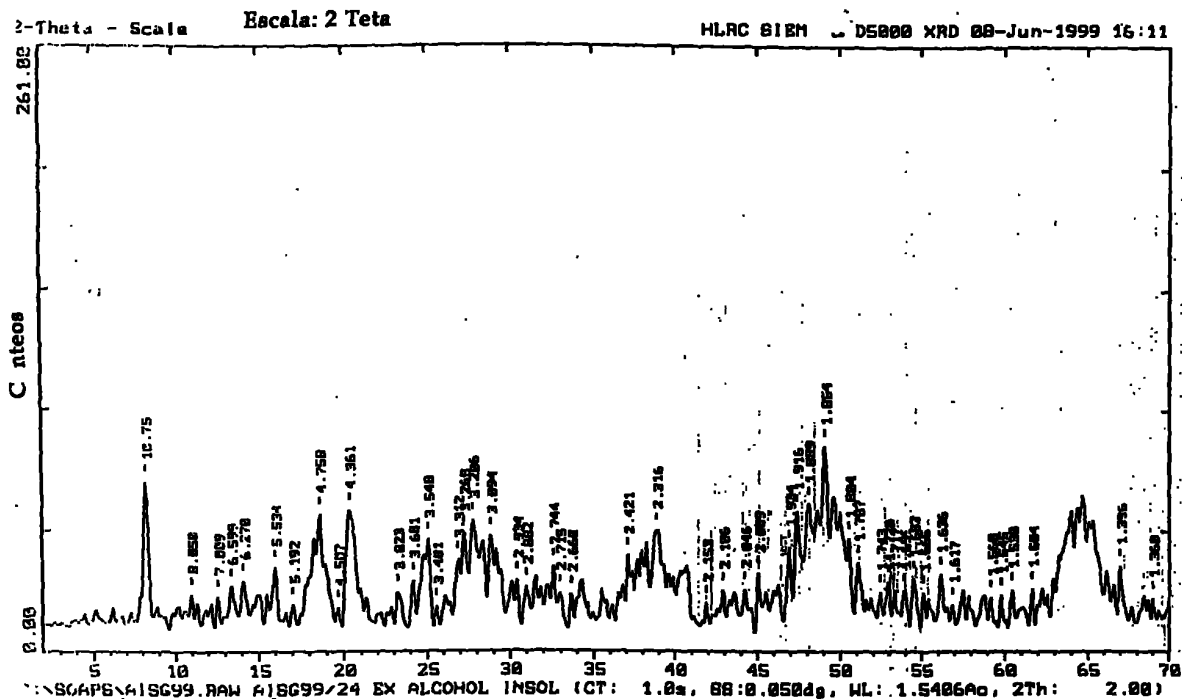


Figura 1: Espectro XRD de la alúmina amorfa generada de acuerdo con el proceso de la invención

Fechado hoy 8 de diciembre de 1999

HINDUSTAN LEVER LIMITED

Firmado (ilegible)
(V.R. Dhanuka)
Jefe Encargado de Laboratorio

Handwritten signature/initials.

EDGAR A. B. L. ESTEROS LUNA
Traductor e Interpretación Oficial
Lic. No. 5207 del 23-XII-86
Ministerio Acuerdo No. 004
del 5-III-87 Tribunal Superior Bogotá

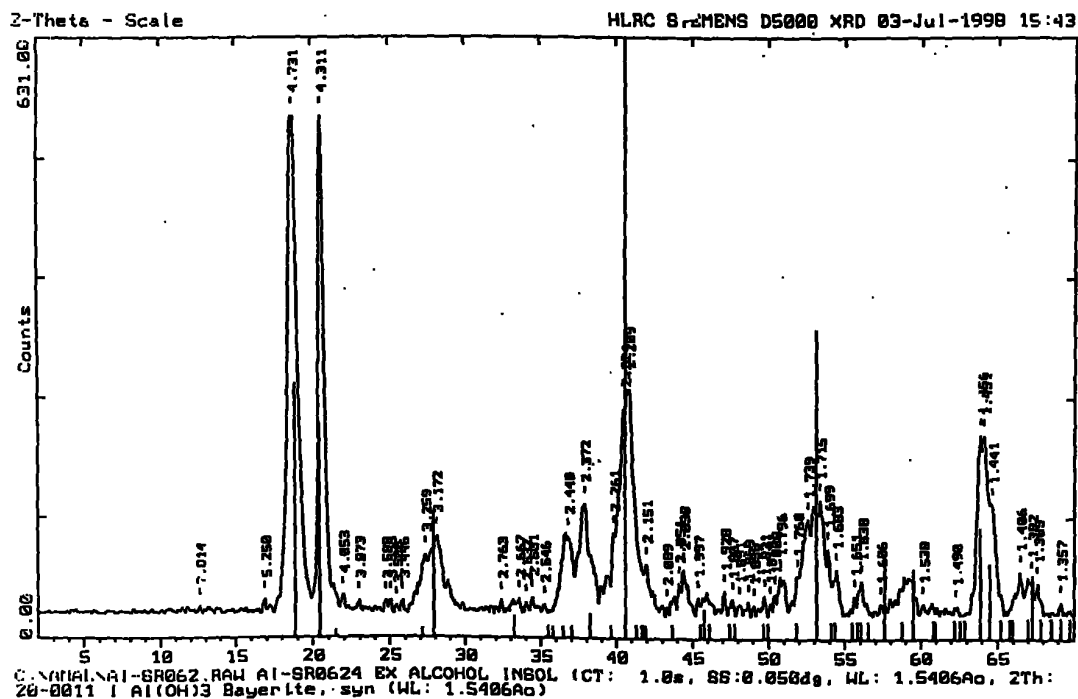


Figura 2: Espectro XRD de la alúmina hidratada, tomado como control

Fechado hoy 8 de diciembre de 1999

HINDUSTAN LEVER LIMITED

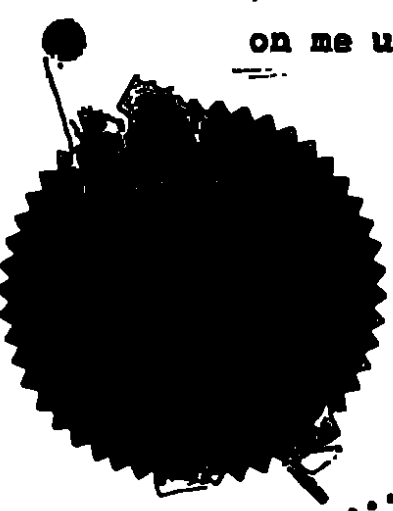
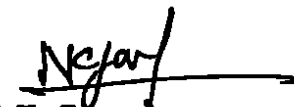
Firmado (ilegible)
(V.R. Dhanuka)
Jefe Encargado de Laboratorio

THE PATENTS ACT, 1970

IT IS HEREBY CERTIFIED THAT, the annex is a true copy of application and provisional specification filed on 8.12.99 in respect of Patent Application No 904/BOM/99 of Hindustan Lever Ltd, a company incorporated under the Indian Companies Act, 1913 and having its registered office at Hindustan Lever House, 165/166, Backbay Reclamation, Mumbai-400 020, Maharashtra, India.

This certificate is issued under the powers vested on me under Section 147(1) of the Patents Act, 1970.....

.....Dated this 30th day of November, 2000.



(N.K.Garg)

Asst Controller of Patents & Designs

73
70

C2080

FORM 1

**THE PATENTS ACT, 1970
(39 of 1970)**

**APPLICATION FOR GRANT OF A PATENT
[See Sections 5 (2), 7, 54 and 135 and rule 33A]**



ORIGINAL

1. We, **HINDUSTAN LEVER LIMITED**, a company incorporated under the Indian Companies Act, 1913 and having its registered office at Hindustan Lever House, 185/186, Backbay Reclamation, Mumbai - 400 020, Maharashtra, India

2. hereby declare -

(a) that we are in possession of an invention titled

A PROCESS OF PREPARING A DETERGENT BAR COMPOSITION

(b) that the Provisional specification relating to this invention is filed with this application.

(c) that there is no lawful ground of objection to the grant of a patent to us.

3. further declare that the inventors for the said invention are

CHOKAPPA KALYANSUNDARAM DHANRAJ, 5C, Anusandhan, HLRC Complex, Chakala, Andheri (East), Mumbai 400 099, Maharashtra, India, Indian Citizen, **MHASKAR YESHWANT SUDHAKAR**, B-404, Padmawati Nagar, Gen. A. K. Valdia Road, Dindoshi, Goregaon (East), Mumbai 400 093, Maharashtra, India, Indian Citizen and **AGRAWAL DEEPAK**, Unilever Research India, C/o. Hindustan Lever Research Centre, I.C.T. Link Road, Andheri (East), Mumbai - 400 099, Maharashtra, India, Indian Citizen and **BENJAMIN RAJAPANDIAN**, Unilever Research India, 64, Main Road, Whitefield P.O., Bangalore - 560 066, Karnataka, India, Indian Citizen

4. ~~We claim the priority from the applicant(s) filed in convention countries, particulars of which are as follows:-~~

5. ~~We state that the said invention is an improvement in or modification of the invention, the particulars of which are as follows and of which we are the applicant/patentee.~~

6. ~~We state that the application is divided out of our application, the particulars of which are given below and pray that this application deemed to have been filed on _____ under Section 16 of the Act.~~

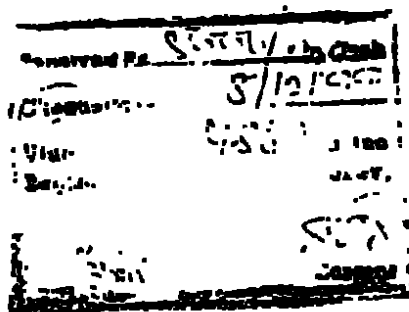
7. That we are the assignee of the true and first inventors

8. That our address for service in India is as follows:-

S.Majumdar & Co., 5 Harish Mukherjee Road, Calcutta - 700 025, India

904/1500/99

8/12/99



9. ~~Following declaration was given by the inventor(s) or applicant(s) in the convention country:-~~

We, the true and first inventors for this invention or the applicant(s) in the convention country declare that the applicant(s) herein is/are our assignee or legal representative.

CHOKAPPA KALYANSUNDARAM DHANRAJ, 5C, Anusandhan, HLRC Complex, Chakala, Andheri (East), Mumbai 400 099, Maharashtra, India, Indian Citizen, MHASKAR YESHWANT SUDHAKAR, B-404, Padmawati Nagar, Gen. A. K. Vaidya Road, Dindoshi, Goregaon (East), Mumbai 400 093, Maharashtra, India, Indian Citizen and AGRAWAL DEEPAK, Unilever Research India, C/o. Hindustan Lever Research Centre, I.C.T. Link Road, Andheri (East), Mumbai - 400 099, Maharashtra, India, Indian Citizen and BENJAMIN RAJAPANDIAN, Unilever Research India, 64, Main Road, Whitefield P.O., Bangalore - 560 088, Karnataka, India, Indian Citizen

Chokappa Kalyansundaram Dhanraj
CHOKAPPA KALYANSUNDARAM DHANRAJ

Sudhakar Yeshwant Mhaskar
MHASKAR YESHWANT SUDHAKAR

Deepak Agrawal
AGRAWAL DEEPAK

Benjamin Rajapandian
BENJAMIN RAJAPANDIAN

10. That to the best of our knowledge, information and belief the fact and matters stated herein are correct and that there is no lawful ground of objection to the grant of patent to us on this application.

11. Followings are the attachment with the application:

- (a) Provisional Specification (3 copies)
- (b) Fee Rs. 5000/- in Cheque bearing No. 410321 Dated 4.12.99 drawn on ANZ Grindlays Bank, Mumbai

We request that a patent may be granted to us for the said invention.

Dated this 8th day of December 1999.

HINDUSTAN LEVER LIMITED.

To
The Controller of Patents
The Patent Office
Mumbai



S. Venkatramani
(S. Venkatramani)
Patents Manager

71

ORIGINAL

)

The following specification particularly describes the nature of the invention and the manner in which it is to be performed.

999-147-1

- 311 - 709

38

The invention relates to a process for the preparation of soap/detergent bars for personal/fabric washing or for hard surface cleaning. This invention particularly relates to an improved process for preparing low density detergent bar comprising high levels of water and other liquid benefit agents.

Conventional detergent bars, based on soap for personal washing contain over about 70% by weight total fatty matter (TFM), the remainder being water (about 10-15%) and other ingredients such as colour, perfume, preservatives, etc.

Structurants and fillers are also present in such compositions in small amounts which replace some of the soap in the bar while retaining the desired hardness of the bar. A few known fillers include starch, kaolin and talc.

Hard non-milled soaps containing moisture of less than 35% are also available.

These bars have a TFM of about 30-65%. The reduction in TFM has been achieved by the use of insoluble particulate materials and/or soluble silicates.

Milled bars generally have a water content about 8-15% and the hard non-milled bars have a water content of about 20-35%.

Fabric washing compositions contain, as an essential ingredient, a surfactant system whose role is to assist in removal of soil from the fabric and its suspension in the wash liquor. Detergent Bars require an acceptable physical strength so that they retain their structural integrity during handling, transport and use. The hardness of the bars, at the time of manufacture and subsequently, is an

25
72

especially important property. Inclusion of certain ingredients to make the bar harder usually results in higher density bars, making the bars considerably smaller and thus less attractive to the consumer and also gritty to feel. Commercially available detergent bars contain detergent active components and detergent builders together with optional components for example abrasives, fillers, perfumes, alkaline salts and bleaching agents.

Commercial hard surface cleaning compositions typically comprise, one or more surfactants and a plurality of abrasives dispersed therein. Combinations of these together with electrolytes are generally used to form a suspending system as is well known in the art.

Increased water structuring of the bar help in improving the in use properties of the bar without affecting its physical properties in an economical way. It enables one to manufacture detergent bars cost effectively. It is important to deliver sensory properties such as lather, cleaning, product feel and skin feel without altering the processability and physical properties of the bar and to process the formulations using the existing equipment. This would enable products to be processed by the conventional methods of manufacture and without altering the through-put.

IN 177828 discloses a process wherein by providing a balanced combination of aluminium hydroxide and TFM it is possible to prepare a low TFM bar having

high water content but with satisfactory hardness. The patent teaches the generation of colloidal alumina hydrate in-situ by a reaction of fatty acid with an aluminium containing alkaline material such as sodium aluminate to form bars which are obtained by plodding.

Our copending application 810/Bom/98 discloses a process of preparing a low TFM composition by a reaction of fatty acid/fat with an aluminium containing alkaline material such as sodium aluminate solution that specifically has a solid content of 20 to 55% wherein the alumina (Al_2O_3) to sodium oxide (Na_2O) is in a ratio of 0.5 to 1.55 by weight gives superior bar properties. These bars have improved hardness and smoother feel. This reaction can take place in a broad temperature range of 40 to 95°C.

It has now been found that in-situ generation of amorphous alumina by a reaction of fatty acid/fat or an acid precursor of an active detergent in presence of carboxylic acid with an equivalent weight less than 150 with an aluminium containing alkaline material such as sodium aluminate solution that specifically having a solid content of 20 to 55% wherein the alumina (Al_2O_3) to sodium oxide (Na_2O) is in a ratio of 0.5 to 1.55 by weight gives superior bar properties. These bars will be high moisture detergent compositions with good processability and improved water retention capacity.

Accordingly, this invention provides an improved process for preparing detergent bar composition comprising

from 5 to 70% by weight of detergent active

from 0.5 to 30% by weight of amorphous alumina

from 0.5 to 30% by weight of at least one alkali metal salt of carboxylic acid

from 10 to 55% by weight of water and

optionally other benefit agents

0-30% of detergent builder

which process comprises the steps of

- a. reacting one or more precursors of detergent active and at least one carboxylic acid such as herein described with an aluminium containing alkaline material such as sodium aluminate with a solid content of 20 to 55% wherein the Al_2O_3 to Na_2O is in a ratio of 0.5 to 1.55 by weight to obtain a mixture of amorphous alumina, carboxylate and detergent active at a temperature between 25°C to 95°C;
- b. adding if desired, other detergent actives, builders and minor additives such as herein described to the mixture of step (a)
- c. converting the product into bars by conventional method.

The carboxylic acid mentioned in step (a) are those which have an equivalent weight less than 150 may be selected from aliphatic monocarboxylic acids that are not fatty acids and their polymers and more preferably they are C₁ to C₉ —carboxylic acids and their polymers. Other suitable carboxylic acids are aliphatic or aromatic di-, -tri-, or polycarboxylic acids and hydroxy- and amino carboxylic acids.

It is preferred that the weight ratio of the precursor of detergent active and the carboxylic acid is in the range 1 to 60:1.

According to a preferred aspect this invention provides an improved process for preparing detergent bar composition comprising

from 5 to 70% by weight of soap or non-soap detergent active

from 0.5 to 30% by weight of amorphous alumina

from 0.5 to 30% by weight of at least one alkali metal salt of carboxylic acid

from 10 to 55% by weight of water and

optionally other liquid benefit agents

0-30% of detergent builder

which process comprises the steps of

- a. reacting at least one carboxylic acid such as herein described with an aluminium containing alkaline material such as sodium aluminate with a

23
24

solid content of 20 to 55% wherein the Al_2O_3 to Na_2O is in a ratio of 0.5 to 1.55 by weight to obtain a mixture of amorphous alumina and carboxylate at a temperature between 25°C to 95°C followed by the addition of the precursor of the detergent active;

- b. adding if desired, other detergent actives, builders and minor additives such as herein described to the mixture of step (a)
- c. converting the product into bars by conventional method.

The sodium aluminate in reaction (a) is at least equal to stoichiometric amount required for the neutralisation of carboxylic acid and the precursor of detergent active.

According to another preferred aspect of this invention there is provided a process for preparing a low TFM detergent bar composition comprising

from 15 to 70% by weight of total fatty matter

from 0.5 to 30% by weight of amorphous alumina

from 0.5 to 30% by weight of at least one alkali metal salt of carboxylic acid

from 10 to 55% by weight of water and

optionally other liquid benefit agents

balance being other and minor additives as herein described which

process comprises the steps of

- a. reacting a mixture of one or more fatty acids/fat and at least one carboxylic acid such as herein described with an aluminium containing alkaline material such as sodium aluminate with a solid content of 20 to 55% wherein the Al_2O_3 to Na_2O is in a ratio of 0.5 to 1.55 by weight to obtain a mixture of amorphous alumina, carboxylate and soap at a temperature between 25°C to 95°C;
- b. adding if desired, other detergent actives and minor additives such as herein described to the mixture of step (a)
- c. converting the product of step (b) into bars by conventional method.

According to yet another preferred aspect of this invention there is provided an improved process for preparing detergent bar composition comprising

from 10 to 70% by weight of non-soap detergent active

from 0.5 to 30% by weight of amorphous alumina

from 0.5 to 30% by weight of at least one alkali metal salt of carboxylic acid

from 10 to 35% by weight of water and

optionally other liquid benefit agents

0-60% inorganic particulates

0-30% of detergent builder

1-15% sodium aluminosilicate

28
78
75

which process comprises the steps of

- a. reacting at least one carboxylic acid such as herein described with an aluminium containing alkaline material such as sodium aluminate with a solid content of 20 to 55% wherein the Al_2O_3 to Na_2O is in a ratio of 0.5 to 1.55 by weight to obtain a mixture of amorphous alumina and carboxylate at a temperature between 25°C to 95°C followed by the addition of the precursor of the non-soap detergent active;
- b. in situ generation of sodium aluminosilicate by reacting sodium silicate with aluminium sulphate
- c. adding if desired, other detergent actives, builders, inorganic particulates and minor additives such as herein described to the mixture of step (b)
- d. converting the product of step (c) into bars by conventional method.

The invention is carried out in any mixer conventionally used in soap/detergent manufacture and is preferably a high shear kneading mixer. The preferred mixers include ploughshare mixer, mixers with kneading members of Sigma type, multi wiping overlap, single curve or double arm. The double arm kneading mixers can be of overlapping or tangential in design. Alternatively the invention can be carried out in a helical screw agitator vessel or multi head dosing pump/high shear mixer and spray drier combinations as in conventional processing.

The carboxylic acids may be selected from monocarboxylic acids such as acetic acid, propionic acid, butanoic acid, isobutyric acid, etc., di/poly carboxylic acids

such as succinic, malonic, malic, maleic, citric and tartaric acid etc. or their polymers such as polyacrylic acids, acrylic – maleic copolymers, etc..

The hydroxy carboxylic acids selected from glycolic, lactic, ricinoleic, or the amino carboxylic acids selected from glycine, valine, leucine may also be employed.

Detergent active:

The detergent active used in the process may be soap or non-soap surfactants.

The term total fatty matter, usually abbreviated to TFM is used to denote the percentage by weight of fatty acid and triglyceride residues present in soaps without taking into account the accompanying cations.

For a soap having 18 carbon atoms, an accompanying sodium cation will generally amount to about 8% by weight. Other cations may be employed as desired for example zinc, potassium, magnesium, alkyl ammonium and aluminium.

The term soap denotes salts of carboxylic fatty acids. The soap may be derived from any of the triglycerides conventionally used in soap manufacture - consequently the carboxylate anions in the soap may contain from 8 to 22 carbon atoms.

The soap may be obtained by saponifying a fat and/or a fatty acid. The fats or oils generally used in soap manufacture may be such as tallow, tallow stearines, palm oil, palm stearines, soya bean oil, fish oil, castor oil, rice bran oil, sunflower oil, coconut oil, babassu oil, palm kernel oil, and others. In the above process the fatty acids are derived from oils/fats selected from coconut, rice bran, groundnut, tallow, palm, palm kernel, cotton seed, soybean, castor etc. The fatty acid soaps can also be synthetically prepared (e.g. by the oxidation of petroleum or by the hydrogenation of carbon monoxide by the Fischer-Tropsch process). Resin acids, such as those present in tall oil, may be used. Naphthenic acids are also suitable.

Tallow fatty acids can be derived from various animal sources and generally comprise about 1-8% myristic acid, about 21-32% palmitic acid, about ~~14~~ 31% stearic acid, about 0-4% palmitoleic acid, about 36-50% oleic acid and about 0-5% linoleic acid. A typical distribution is 2.5% myristic acid, 29% palmitic acid, 23% stearic acid, 2% palmitoleic acid, 41.5% oleic acid, and 3% linoleic acid. Other similar mixtures, such as those from palm oil and those derived from various animal tallow and lard are also included.

Coconut oil refers to fatty acid mixtures having an approximate carbon chain length distribution of 8% C₈, 7% C₁₀, 48% C₁₂, 17% C₁₄, 8% C₁₆, 2% C₁₈, 7% oleic and 2% linoleic acids (the first six fatty acids listed being saturated). Other

sources having similar carbon chain length distributions, such as palm kernel oil and babassu kernel oil, are included within the term coconut oil.

Fatty acid:

A typical fatty acid blend consisted of 5 to 30% coconut fatty acids and 70 to 95% fatty acids ex hardened rice bran oil. Fatty acids derived from other suitable oils/fats such as groundnut, soybean, tallow, palm, palm kernel, etc. may also be used in other desired proportions.

Non-Soap detergents:

The composition according to the invention will preferably comprise detergent actives which are generally chosen from both anionic and nonionic detergent actives.

Suitable anionic detergent active compounds are water soluble salts of organic sulphuric reaction products having in the molecular structure an alkyl radical containing from 8 to 22 carbon atoms, and a radical chosen from sulphonic acid or sulphuric acid ester radicals and mixtures thereof.

Examples of suitable anionic detergents are sodium and potassium alcohol sulphates, especially those obtained by sulphating the higher alcohols produced by reducing the glycerides of tallow or coconut oil; sodium and potassium alkyl

80
77

benzene sulphonates such as those in which the alkyl group contains from 9 to

15 carbon atoms ; sodium alkyl glyceryl ether sulphates, especially those ethers of the higher alcohols derived from tallow and coconut oil ; sodium coconut oil fatty acid monoglyceride sulphates; sodium and potassium salts of sulphuric acid esters of the reaction product of one mole of a higher fatty alcohol and from 1 to 6 moles of ethylene oxide; sodium and potassium salts of alkyl phenol ethylene oxide ether sulphate with from 1 to 8 units of ethylene oxide molecule and in which the alkyl radicals contain from 4 to 14 carbon atoms; the reaction product of fatty acids esterified with isethionic acid and neutralised with sodium hydroxide where, for example, the fatty acids are derived from coconut oil and mixtures thereof.

The preferred water-soluble synthetic anionic detergent active compounds are the alkali metal (such as sodium and potassium) and alkaline earth metal (such as calcium and magnesium) salts of higher alkyl benzene sulphonates and mixtures with olefin sulphonates and higher alkyl sulphates, and the higher fatty acid monoglyceride sulphates.

Suitable nonionic detergent active compounds can be broadly described as compounds produced by the condensation of alkylene oxide groups, which are hydrophilic in nature, with an organic hydrophobic compound which may be aliphatic or alkyl aromatic in nature. The length of the hydrophilic or polyoxyalkylene radical which is condensed with any particular hydrophobic

group can be readily adjusted to yield a water-soluble compound having the desired degree of balance between hydrophilic and hydrophobic elements.

Particular examples include the condensation product of aliphatic alcohols having from 8 to 22 carbon atoms in either straight or branched chain configuration with ethylene oxide, such as a coconut oil ethylene oxide condensate having from 2 to 15 moles of ethylene oxide per mole of coconut alcohol; condensates of alkylphenols whose alkyl group contains from 6 to 12 carbon atoms with 5 to 25 moles of ethylene oxide per mole of alkylphenol; condensates of the reaction product of ethylenediamine and propylene oxide with ethylene oxide, the condensate containing from 40 to 80% of polyoxyethylene radicals by weight and having a molecular weight of from 5,000 to 11,000; tertiary amine oxides of structure R_3NO , where one group R is an alkyl group of 8 to 18 carbon atoms and the others are each methyl, ethyl or hydroxyethyl groups, for instance dimethyldodecylamine oxide; tertiary phosphine oxides of structure R_3PO , where one group R is an alkyl group of from 10 to 18 carbon atoms, and the others are each alkyl or hydroxyalkyl groups of 1 to 3 carbon atoms, for instance dimethyldodecylphosphine oxide; and dialkyl sulphoxides of structure R_2SO where the group R is an alkyl group of from 10 to 18 carbon atoms and the other is methyl or ethyl, for instance methyltetradecyl sulphoxide; fatty acid alkylolamides; alkylene oxide condensates of fatty acid alkylolamides and alkyl mercaptans.

81
78

It is also possible to include cationic, amphoteric, or zwitterionic detergent actives in the compositions according to the invention

Suitable cationic detergent actives that can be incorporated are alkyl substituted quaternary ammonium halide salts e.g. bis (hydrogenated tallow) dimethylammonium chlorides, cetyltrimethyl ammonium bromide, benzalkonium chlorides and dodecylmethylpolyoxyethylene ammonium chloride and amine and imidazoline salts for e.g. primary, secondary and tertiary amine hydrochlorides and imidazoline hydrochlorides.

Suitable amphoteric detergent-active compounds that optionally can be employed are derivatives of aliphatic secondary and tertiary amines containing an alkyl group of 8 to 18 carbon atoms and an aliphatic radical substituted by an anionic water-solubilizing group, for instance sodium 3-dodecylaminopropionate, sodium 3-dodecylaminopropane sulphonate and sodium N-2-hydroxydodecyl-N-methyltaurate.

Suitable zwitterionic detergent-active compounds that optionally can be employed are derivatives of aliphatic quaternary ammonium, sulphonium and phosphonium compounds having an aliphatic radical of from 8 to 18 carbon atoms and an aliphatic radical substituted by an anionic water-solubilising group, for instance 3-(N-N-dimethyl-N-hexadecylammonium) propane-1-sulphonate

45

betaine, 3-(dodecylmethyl sulphonium) propane-1-sulphonate betaine and 3-(cetyl methylphosphonium) ethane sulphonate betaine.

It is especially preferred for personal wash systems of the invention to include upto 30% other liquid benefit agents such as non-soap surfactants, skin benefit materials such as moisturisers, emollients, sunscreens, anti ageing compounds are incorporated at any step prior to step of milling. Alternatively certain of these benefit agents are introduced as macro domains during plodding.

Aluminium containing alkaline material:

For the purpose of the invention the alkaline material used is sodium aluminate with a solid content of 20 to 55% wherein the Al_2O_3 to Na_2O is in a ratio of 0.5 to 1.55 by weight. However the specified Al_2O_3 to Na_2O ratio is preferably 1.0 to 1.5.

Builders:

The detergency builders used in the formulation are preferably inorganic and suitable builders include, for example, alkali metal aluminosilicates (zeolites), alkali metal carbonate, sodium tripolyphosphate (STPP), tetrasodium pyrophosphate (TSPP), citrates, sodium nitrilotriacetate (NTA) and combinations of these. Builders are suitably used in an amount ranging from 1 to 30% by wt.

82
29

Benefit agents:

Examples of moisturisers and humectants include polyols, glycerol, cetyl alcohol, carbopol 934, ethoxylated castor oil, paraffin oils, lanolin and its derivatives. Silicone compounds such as silicone surfactants like DC3225C (Dow Corning) and/or silicone emollients, silicone oil (DC-200 Ex-Dow Corning) may also be included. Sun-screens such as 4-tertiary butyl-4'-methoxy dibenzoylmethane (available under the trade name PARSOL 1789 from Givaudan) and/or 2-ethyl hexyl methoxy cinnamate (available under the trade name PARSOL MCX from Givaudan) or other UV-A and UV-B sun-screens. Water soluble glycols such as propylene glycol, ethylene glycol, glycerol, may be employed at levels upto 10%.

Inorganic particulates:

Inorganic particulate phase is not an essential ingredient of the formulation but may be incorporated especially for hard surface cleaning compositions. Preferably, the particulate phase comprises a particulate structurant and/or abrasive which is insoluble in water. In the alternative, the abrasive may be soluble and present in such excess to any water present in the composition that the solubility of the abrasive in the aqueous phase is exceeded and consequently solid abrasive exists in the composition.

Suitable inorganic particulates can be selected from, particulate zeolites, calcites, dolomites, feldspars, silicas, silicates, other carbonates, bicarbonates, borates, sulphates and polymeric materials such as polyethylene.

The most preferred inorganic particulates are calcium carbonate (as Calcite), mixtures of calcium and magnesium carbonates (as dolomite), sodium hydrogen carbonate, borax, sodium/potassium sulphate, zeolite, feldspars, talc, kaolin and silica.

Calcite, talc, kaolin, feldspar and dolomite and mixtures thereof are particularly preferred due to their low cost and colour.

The inorganic particulate structurants such as alumino silicate may be generated in situ using aluminium sulphate and sodium silicate in the formulation. It is also possible to incorporate readily available sodium alumino-silicate into the formulation.

Other additives:

Other additives such as one or more water insoluble particulate materials such as talc, kaolin, polysaccharides such as starch or modified starches and celluloses may be incorporated.

Minor additives:

In step (b) of the process minor and conventional ingredients preferably selected from enzymes, antiredeposition agents, fluorescers, colour, preservatives and perfumes, also bleaches, bleach precursors, bleach stabilisers, sequestrants.

soil release agents (usually polymers) and other polymers may optionally be incorporated up to 10 wt%.

Illustrations of a few non-limiting examples are provided herein showing comparative results of the composition prepared by the present invention and beyond the invention.

EXAMPLES:

Illustrations of a few non-limiting examples are provided herein showing comparative results of the composition prepared by the present invention and with aluminium hydroxide. The composition details and their results are described in Table 1.

Process for preparing the soap bar:

a. Conventional Process (Example 1 to 3)

A batch of 50 kg soap was prepared by melting a mixture of fatty acids at 80-85°C in a crucher and neutralising with 48% sodium hydroxide solution in water. Additional water was added to obtain the moisture content of about 33%. The soap mass was spray dried under vacuum and formed into noodles. The soap noodles were mixed with soda ash, talc, perfume, colour, titanium dioxide in a sigma mixer and passed twice through a triple roll mill. The milled chips were plodded under vacuum and formed into billets. The billets were cut and stamped into tablets.

b. Process of generation of hydrated alumina (Example 4)

A batch of 50 kg soap was prepared by melting a mixture of fatty acids at 80-85°C in a sigma mixer and neutralising with 40% sodium aluminate solution. The sodium aluminate solution was prepared by dissolving solid alumina trihydrate in sodium hydroxide solution at 90-95 °C. The soap was cooled to about to 35°C and mixed with soda ash, perfume, colour, titanium dioxide. The soap was then passed twice through a triple roll mill. The milled chips were plodded under vacuum and formed into billets. The billets were cut and stamped into tablets.

c. --- Process according to the invention (Example 5 & 6)

A batch of 50 kg soap was prepared by melting a mixture of fatty acids and citric acid (Example 5) and along with linear alkyl benzene sulphonic acid (LAS) (Example 6) at 80-85°C in a sigma mixer and neutralising with 40% sodium aluminate solution. The sodium aluminate solution was prepared by dissolving solid alumina trihydrate in sodium hydroxide solution at 90-95 °C. The soap was cooled to about to 35°C and mixed with soda ash, perfume, colour, titanium dioxide and other conventional additives. The soap was then passed twice through a triple roll mill. The milled chips were plodded under vacuum and formed into billets. The billets were cut and stamped into tablets.

The samples prepared as described above were tested for hardness and in use properties such as water retention, hardness and feel by the following procedure.

Water retention:

The bars were weighed and stored at room temperature ~ 25-30°C for 90 days.

The weight of the bars were taken periodically upto 90 days. The data is presented as % water retained in the bar at the end of 90 days.

Yield Stress:

Yield stress quantifies the hardness of a soap bar. The yield stress of the bars at a specified temperature was determined by observation of the extent to which a bar was cut by a weighted cheese wire during a specified time. The apparatus consists of a cheesewire (diameter d in cm) attached to a counter balanced arm which can pivot freely via a ball race bearing. A billet of soap is positioned under the wire such that the wire is just in contact with one edge of the billet. By applying a weight (W g.) directly above the cheesewire a constant force is exerted on the wire which will slice into the soap. The area over which the force acts will increase as the depth of cut increases and therefore the stress being exerted will decrease until it is exactly balanced by resistance of the soap and the wire stops moving. The stress at this point is equal to the yield stress of the soap. The time taken to reach this point was found to be 30 secs. so that a standard time of 1 min was chosen to ensure that the yield stress had been reached. After this time the weight was removed and the length of the cut (L in Cm) measured. The yield stress is calculated using the semi-empirical formula:

48

$$Y.S = \frac{3W}{8} \times \frac{98.1}{L \times d} \text{ Pascal (Pa.)}$$

Feel:

A standard washing procedure in cold water is followed for estimation of grittiness by feel by a group of trained panellists. The score is given over scale of 1-10, where score of 1 relates to the best feel and 10 to the poorest. The toilet soaps with acceptable quality generally have a feel score in the range of 7.8 to 8.0.

Table 1

Composition % wt.	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
TFM-Na	73.4	68	50	66	55	48
Amorphous alumina	-	-	-	-	12	14
Carboxylic-Na	-	-	-	-	12	12
Non-soap active (LAS Na)	-	-	-	-	-	4
Hydrated Alumina	-	-	-	13.5	-	-
Talc	11	11	29	-	-	-
Minor ingredients	3	3	3	3	3	3
Water	12.5	18	18	17.5	18	19
Bar Properties						
% water after 90 days (at RT)	7.5	7.5	7.0	8.3	10.1	12.81
Hardness (Pa)	2.9	1.2	2.8	2.8	2.8	2.8
Feel	8.3	8.3	8.3	7.7	7.7	7.7

The data presented in Table 1 show that when the bar is formulated with the conventional material such as talc the level of water that can be incorporated is only upto about 13%. If the water level is increased, the bars become un-processable. The in use properties such as feel are inferior as compared to the high TFM soaps. The bars prepared according to the invention, structure higher levels of water or other liquid benefit agents. have good physical properties and

85
82

also retain higher % of this water during storage as compared to any of the conventional bars described above, while maintaining the sensory properties of high TFM soaps.

Non-Soap detergent Bar Processing:

Control Process:

A 10 Kg batch was prepared. Several control formulations and that according to the invention were processed using the compositions as indicated in Table 2. Linear alkyl benzene sulphonate (LAS) was taken in a sigma mixer and neutralised using sodium carbonate (Example 7). Other ingredients such as builders, inorganic particulates, other conventional ingredients, water etc and the ingredients were mixed and plodded by the conventional route. A mixture of LAS and citric acid (Example 8) was taken in the mixer and the same procedure was followed. In Example 9 LAS was neutralised with sodium aluminate instead of sodium carbonate and in Example 10 this was followed by the addition of citric acid and the rest of the procedure was as described for Example 7.

Process according to the invention:

Amorphous alumina- carboxylate and detergent active was generated by a reaction of a mixture of LAS and citric acid with sodium aluminate with 44% solid content having an Al_2O_3 to Na_2O ratio of 1.1 by weight in a sigma mixer (Example 11). The other ingredients as indicated in Table 2 were added and mixed. The dough was converted into bars by the conventional route.

The bars were analysed by the following procedure.

Penetration Value (PV)

Penetration value indicating the hardness of the bar was measured using a cone penetrometer the details of a typical instrument and the method of measurement is given below.

Cone type Penetrometer

MANUFACTURER: Adair Dutt & Company, Bombay.

RANGE OF MEASUREMENT: 0 - 40 mm

RANGE OF VERIFICATION: 20 in steps of 5

Procedure of Measurement: Let the entire mass (comprises of penetrometer needle and standard weight) which just rests on the test sample, drop freely and thus penetrate the test mass to a specific distance for a specified period of time and read of this distance as $1/10^{\text{th}}$ of mm.. Take the average after repeating the exercise for at least 3 times.

Density of the bar:

The density of the bar is measured by the standard method and calculated using the formula

$$\text{Density (grams/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Weight of bar (grams)}}{\text{Volume in cm}^3}$$

86
83

Water Activity:

Water activity is a measure of water loss encountered during storage from a substance. It is expressed in terms of relative humidity (%) and was measured using a water activity meter (TH 200 Thermo constanter from Novasina).

Table 2

Composition % wt.	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10	Ex 11
Detergent active (LAS)	21	21	21	21	21
Citric acid	-	2	-	2	2
Hydrated alumina	-	-	6.4	6.4	-
Amorphous alumina	-	-	-	-	9.5
Builders (STPP, Soda)	20	20	20	20	20
Calcite	36.44	34	24.5	22.5	16
China clay	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
Sodium aluminosilicate	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Conventional ingredients	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Water	6.5	7.0	12	12	15.5
Product Characteristics					
Penetration Value	20	20	25	25	25
Water activity %	82	82	88	88	78
Density	1.9	1.9	1.75	1.75	1.6

Data presented in Table 2 show that incorporation of amorphous alumina in the formulation gives a synergistic benefit as compared to use citric acid or hydrated alumina alone or in combination in the formulation.

30.

Characterisation of the amorphous alumina:

The sample of amorphous alumina generated by melting a mixture of fatty acids and citric acid along with linear alkyl benzene sulphonic acid (LAS) (Example 6) at 80-85°C in a sigma mixer and neutralising with 40% sodium aluminate and a hydrated alumina generated by melting a mixture of fatty acids at 80-85°C in a sigma mixer and neutralising with 40% sodium aluminate solution (Example 4) has been analysed for crystallinity. The XRD spectrum has been recorded for 2θ ranging from 0 – 70. The sample has been scanned at 0.5° per second. The XRD spectrum recorded for amorphous alumina has been presented in figure 1 and that for hydrated alumina in figure 2. The absence of any distinct peaks in the spectrum presented in Figure 1 shows the amorphous nature of the alumina generated by the process according to the invention in comparison to hydrated alumina (control) presented in Figure 2 which shows distinct peaks indicating crystalline nature.

Dated this 8th day of December 1999

HINDUSTAN LEVER LIMITED



(V.R. Dhanuka)
Deputy Head of Laboratory

2-Theta - Scale

HLRC SIEM - DS000 XRD 08-Jun-1999 16 11

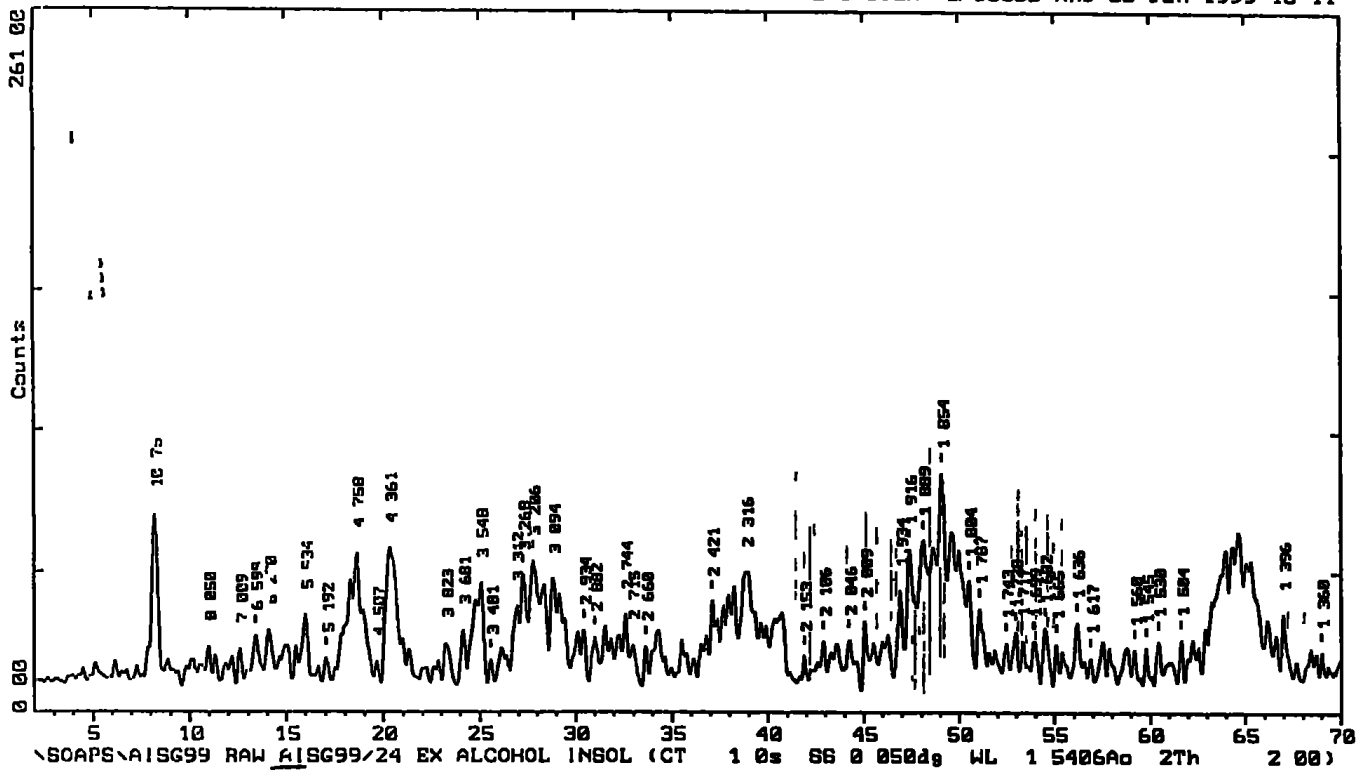


Figure 1 XRD spectrum of amorphous alumina generated according to the process of the invention

HINDUSTAN LEVER LIMITED

Dated this 8th day of December 1999

V. R. Dhanuka
(V R Dhanuka)
Deputy Head of Laboratory

2-Theta - Scale

HLRC SPMENS D5000 XRD 03-Jul-1998 15 13

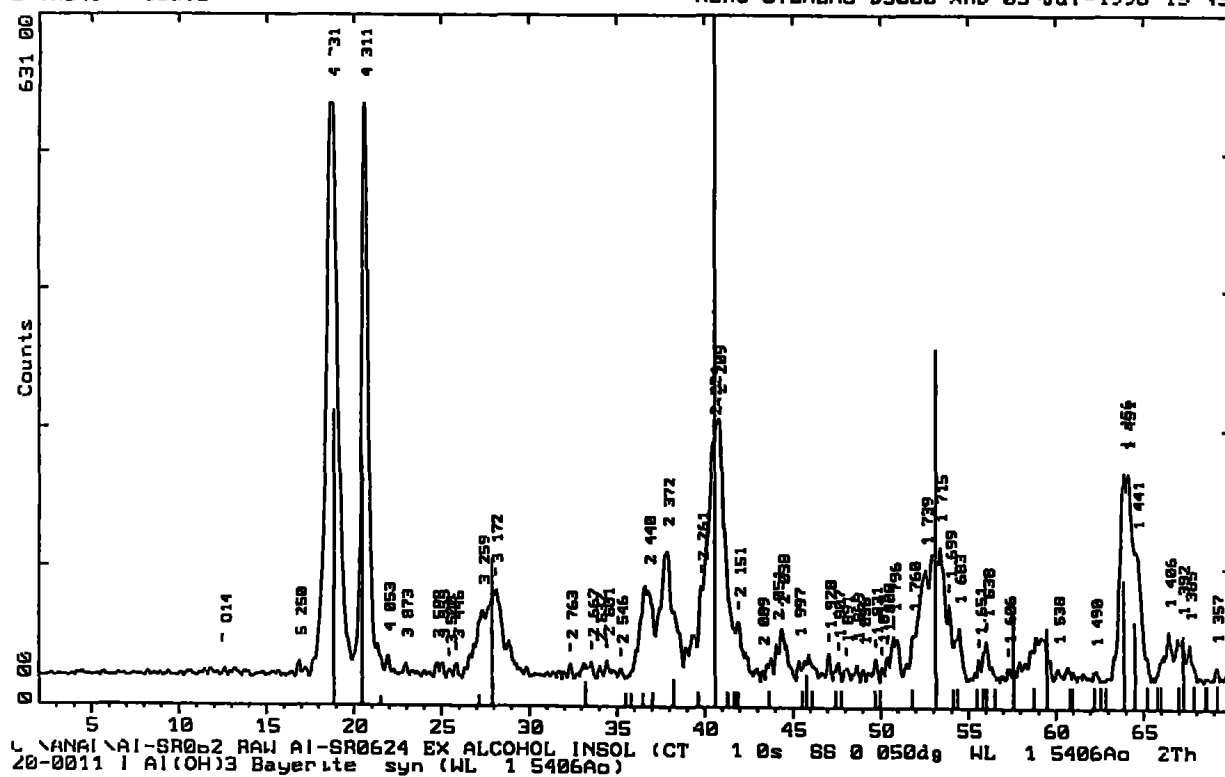


Figure 2 XRD spectrum of hydrated alumina as Control

Dated this 8th day of December 1999

HINDUSTAN LEVER LIMITED

V R Dhanuka
(V R Dhanuka)
Deputy Head of Laboratory

TRADUCCION OFICIAL NO. 8201

De un documento escrito en inglés.

=====

Expediente No. 00-093.162

C 2080 (C) CO

TRASPASO DE DERECHOS DE PRIORIDAD

Nosotros,

HINDUSTAN LEVER LIMITED

Una compañía organizada bajo las leyes de la India domiciliada en

Hindustan Lever House, 165/166 Backbay Reclamation,

Mumbai 400 020, Maharastra, India

Por el presente traspasamos a

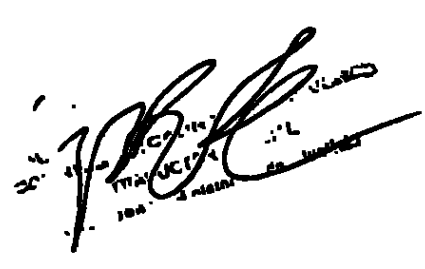
UNILEVER N.V.

una compañía holandesa domiciliada en

Weena 455, 3013 AL Rotterdam, Países Bajos

La totalidad de nuestro derecho para solicitar y obtener una patente registrada a su nombre junto con el derecho de prioridad, en

COLOMBIA

A handwritten signature in dark ink is written over a circular official stamp. The stamp contains the text "OFICINA DE MARCAS DE LA REPUBLICA DE COLOMBIA" around the perimeter. The signature is slanted and appears to be "J. B. C.".

90
87

de conformidad con las estipulaciones de la Convención Internacional para la
Protección de la Propiedad Industrial sobre la base de

Solicitud de Patente No: 904/BOM/99

Fecha: Diciembre 8 de 1999 (12.08.99)

Presentada en India

Por: HINDUSTAN LEVER LIMITED (como arriba)

Unilever N.V., por el presente acepta dicha transferencia y traspaso.

EN TESTIMONIO DE ELLO, se firma el presente documento el de 2000.

HINDUSTAN LEVER LIMITED

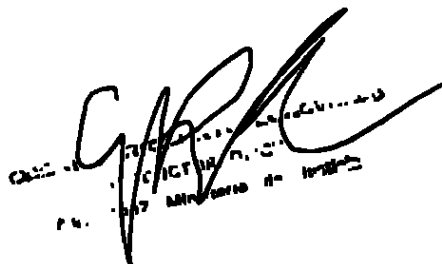
Firma ilegible

Por: HINDUSTAN LEVER LIMITED - Firmante Autorizado

UNILEVER N.V.,

Firma ilegible

Por: Sandra EDWARDS



UNILEVER N.V. - Firmante autorizado

Sello de caucho: Certificado Verificado y Autenticado

en el pueblo de Egham en Surrey

El día 14 de Diciembre de 2000

Firma ilegible

KENNETH GREENWOOD - NOTARIO PÚBLICO - HORNE ENGALL AND FREEMAN

Sello en relieve estampado sobre una lámina de papel metalizado: KENNETH
GREENWOOD – NOTARIO PÚBLICO – EGHAM, SURREY

=====

REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA E IRLANDA DEL NORTE

No **D650393**

Fecha: Diciembre 14 de 2000

Este documento tiene la firma/sello de K. Greenwood

Actuando en su condición de Notario Público.

Firmado por: A. Beckwith

Firma ilegible

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Beckwith', written over a circular embossed seal. The signature is fluid and cursive.

Por el Secretario de Estado Principal de Su Majestad.

Para Asuntos Extranjeros y de la Comunidad

Sello impreso y sello en relieve: Ministerio de Asuntos Extranjeros y de la
Comunidad – Londres – Con el escudo inglés en el centro.

=====

82
89

Es traducción fiel y completa, de la cual queda copia en el archivo de esta oficina de traducciones para su confrontación, a la cual me remito.

El documento fué legalizado en la Oficina de Legalizaciones del Ministerio de Relaciones Exteriores bajo el número 004727 de Enero 23 de 2001.

Derechos de traducción: \$26.640.00

Bogotá, D.C., 25 de enero de 2001

=====

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
214853
Oficina de Legalizaciones
CALLE 14 APT. 502 E. 19
BOGOTÁ D.C.
DOCUMENTO DESPEJADO
LAS FIRMAS INDICADAS.

COPIA DEL
RESPONSABLE DEL DOCUMENTO
CONTIENE 30 PD. 20112
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

ASSIGNMENT OF PRIORITY RIGHTS

We,

HINDUSTAN LEVER LIMITED
a company organised under the laws of India of
Hindustan Lever House, 165/166 Backbay Reclamation,
Mumbai 400 020, Maharashtra, India.

hereby assign to

UNILEVER NV
a Dutch company of
Weena 455, 3013 AL Rotterdam, Netherlands

our entire right to apply for and to obtain a registered patent in their name, together with
the right of priority, in

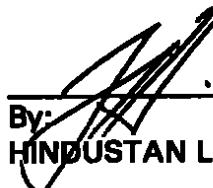
COLOMBIA

in conformity with the provisions of the International Convention for the Protection of
Industrial Property on the basis of

Patent Application No: 904/BOM/99
Dated: 8 December 1999 (08.12.99)
Filed in: India
By: HINDUSTAN LEVER LIMITED (as above)

Unilever N.V., hereby accepts such transfer and assignment.

IN WITNESS WHEREOF, the present document is hereby signed on the
HINDUSTAN LEVER LIMITED,

By: 
HINDUSTAN LEVER LIMITED - Authorised Signatory

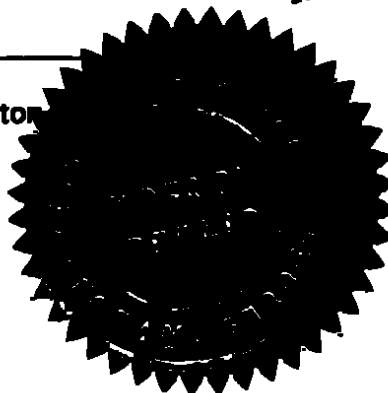
UNILEVER N.V.

By: Sandra EDWARDS
UNILEVER N.V. - Authorised Signatory

Certified Verified And Authenticated
In The Town Of Egham In Surrey
This 14th Day Of December 2000.

KENNETH GREENWOOD
NOTARY PUBLIC
HORNE ENGALL AND FREEMAN

Notarise/Apostille/Legalise



100

02278-12.

CONSUL DE COLOMBIA DE FI
E - B C C C C C C C C C

EJERCÍA EN LA FECHA LAS FUNCIONES

DEFINICION DE LA FERIA

Y QUE SU FIRMA Y SELLOS SON LOS QUE ACOSTUMBRA EN SUS ACTOS

OFICIALES **15 DEC 2000**

LONDRES _____

U-FRECHOS: 150 225

PABLO IMPUESTO DE TIMBRE

JAIRO BERRIO VILLARRE
Consul General

JAIRO BERRIO VILLARREAL
Consul General

