

26



Nº 337.844

337844

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1 - ROTTERDAM - HOLANDA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA BARRA DE
DETERGENTE".

Prioridad: Patente británicas n.º 10.926 del 11-3-66 y
40.915 " 13-9-66.



Esta invención se refiere a barras de detergente.

Son defectos comunes en una barra terminada el hecho de que en la misma se desarrolla una alteración de su color en manchas o total y el hecho de deteriorarse el olor básico del detergente.

5 Se acepta generalmente la explicación de que la causa más probable del enranciamiento, del deterioro del olor básico, en las barras de detergente, es la oxidación de los compuestos de cadena larga, no saturados y saturados. Se comprende menos claramente el desarrollo de la alteración de color a manchas o total. Con frecuencia
10 va acompañado de un deterioro del olor básico.

La presencia de metales pesados o sus sales se sabe es una causa importante del deterioro del olor básico, de las manchas y del cambio de color de las barras de detergente. Esta causa podría eliminarse asegurándose de que los ingredientes de la barra se hallan
15 libres de tales metales y de que el detergente, durante su fabricación y tratamiento no entra en contacto con ellos. Teniendo en cuenta que se ha comprobado que una cantidad tan pequeña como 0,2 partes por millón de cobre, en ausencia de preservativos, tiene un efecto importante en el deterioro de color y de olor, esta solución sería muy
20 cara y, por ende, no es satisfactoria comercialmente.

Otra solución que se ofrece es la de utilizar un agente separador. El mecanismo para la oxidación de compuestos grasos de cadena larga se cree se debe en general a una reacción en cadena de radicales libres. Los radicales libres necesarios para propagar una reacción en cadena pueden iniciarse ya sea mediante trazas de metal pesados,
25 o bien fotoquímica o térmicamente. En las barras de detergente normales, sin preservativos, la contaminación de trazas metálicas es la responsable de un grado muy superior de desarrollo de color y de olor que el que corresponde a los grados normales de calor y de luz. Los
30 agentes separadores actúan rebajando la concentración de iones de me-

10 MAR 1967



337844

tales pesados en la barra, y por ende disminuyen el grado de iniciación de radicales libres.

5

Otros antioxidantes frecuentemente utilizados actúan mediante absorción de radicales libres y terminan así las reacciones en cadena independientemente del método de iniciación. En este procedimiento, el propio antioxidante queda destruido. Así pues, resulta deseable incluir un agente separador para disminuir el grado de iniciación de los radicales libres. Además del agente separador, se incluye a menudo otro antioxidante para absorber los radicales libres iniciados por cualesquiera iones metálicos residuales, o por fuentes de energía fotoquímicas o térmicas.

10

Un problema particular es el de impedir el deterioro del olor básico, la formación de manchas y la alteración de color en barras de detergente super-graso, por ejemplo en barras de jabón que contengan cantidades importantes de ácido graso libre.

15

Un jabón super-graso típico contiene un 10 % (calculado como porcentaje de la materia grasa total) de ácidos grasos libres, pero se conocen jabones contentivos de un 20 % de ácido graso libre. La presencia de iones metálicos, particularmente iones de hierro y de cobre, en estos jabones puede ser particularmente perturbadora. Puede utilizarse petrolato, aceites minerales, lanolina, u otros de estos agentes super-grasos, así como ácidos grasos añadidos separadamente o especialmente liberados en la barra.

20

25

Una barra de detergente no jabonoso super-graso puede contener como agente super-graso una amplia variedad de compuestos. Por ejemplo, se ha sugerido hasta un 30 % de ácido esteárico, y entre otros agentes ácidos no grasos que también se han propuesto, tenemos los mono-glicéridos de ácido graso, ésteres de cadena larga de glicoles, amidas de ácido graso, alcanólamidas de cadena larga, en particular isopropanolamidas, y ésteres de azúcares ácidos de cade-

30

337844



na larga.

Se ha descubierto ahora que incorporando una mezcla de agentes separadores, ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico, que denominaremos en adelante EHDF, ácido 1,2-diaminoetano-N,N.N', N'-tetra-acético, denominado comunmente ácido etileno-diaminoetetracético y que llamaremos en adelante EDTA, en una barra de detergente, se obtiene una barra especialmente resistente al desarrollo del enranciamiento, la formación de manchas o alteración total del color.

Quede bien entendido que el EHDF, el EDTA o ambos pueden utilizarse en forma de sus ésteres correspondientes, o, de preferencia, bajo la forma de sus sales. Las sales particularmente preferidas son las de metal alcalino, amónicas o trietanolamónicas.

Se ha descubierto que puede obtenerse una barra de detergente particularmente resistente al desarrollo del enranciamiento, de la formación de manchas o de la alteración total de color, empleando una cantidad menor de una mezcla de EHDF y de EDTA de lo que podría haberse esperado por el conocimiento del efecto de estos compuestos por separado.

La invención se refiere a una barra de detergente que contiene una mezcla sinérgica de EHDF y EDTA.

La cantidad real de EHDF y de EDTA utilizada dependerá en cierto grado del detergente particular utilizado, pero pueden confeccionarse barras conforme a la invención incorporando sólo un 0,005 % de EHDF en la mezcla con sólo un 0,005 % de EDTA. La cantidad de EHDF será, en general, de 0,005 % a 0,3 % o incluso mayor, y la de EDTA de 0,005 % a 0,3 % o superior.

Una barra de detergente preferente, conforme a la invención contiene entre 0,01 % y 0,08 % de EHDF y 0,01 % y 0,08 % de EDTA en peso.

Una barra de detergente particularmente preferida confor-



me a la invención contiene aproximadamente 0,02 % de EHDF y aproximadamente 0,02 % de EDTA, en peso.

La invención resulta particularmente aplicable a barras de tocador para el lavado personal.

5

Es aún más particularmente aplicable a barras de tocador super-grasas para el lavado personal. En tales barras resulta menos aceptable el deterioro en el olor y el color, y el efecto de los iones metálicos es sumamente agudo, según se explica más arriba.

10

Aun cuando el invento es particularmente aplicable a una barra de detergente en la que el detergente es jabón, se apreciará que resulta aplicable a cualquier barra de detergente que contenga un ingrediente compuesto de un residuo graso de cadena larga. Tales ingredientes pueden ser causa de que se deterioren el olor y el color de la barra cuando se hallen también presentes iones metálicos, particularmente de cobre y hierro.

15

Deseamos significar por ingrediente que contenga un residuo graso de cadena larga un compuesto contentivo de un grupo de C_{10} a C_{26} , de preferencia C_{12} a C_{20} . La cadena puede ser ramificada, pero es preferible que sea recta. El compuesto contendrá normalmente grupos funcionales, según se ilustra más abajo. El grupo C_{10} a C_{26} puede contener uno o más enlaces dobles.

20

La invención es, por ejemplo, aplicable a barras de detergente contentivas, como activadores máximos, de detergentes no jabonosos tales como sulfonatos olefinicos (preparados por la sulfonación de olefinas seguida de hidrólisis y neutralización), acilo-isonationatos grasos, acilo-tauridas grasas y sulfatos de alcoholes grasos.

25

Se apreciará que la invención es también aplicable a barras contentivas de mezclas de jabón y detergentes no jabonosos. En particular, la invención es aplicable a barras contentivas de una

30



-proporción máxima de un detergente no jabonoso junto con una proporción menor de jabón.

Pueden incorporarse ingredientes tales como perfumes y otros aditivos, en las barras de detergente a que se refiere la invención.

Cuando se usa un aditivo, tal como una alcanolamida ácida grasa, que contenga un residuo graso de cadena larga, la modalidad de acción del invento puede ser el impedir el deterioro del olor y el color de la barra debido a las proporciones del aditivo.

Ilustraremos a continuación el invento por medio de Ejemplos.

Se observará que existe una buena correlación entre los resultados de las pruebas a plazo largo y las pruebas de permanencia breve utilizadas en los Ejemplos.

EJEMPLO I

Se prepararon ejemplos de barras de tocador no super-grasientas, conforme a la invención, y se compararon con barras contenidas de EHDF y EDTA separadamente y con barras que no contenían ni EHDF ni EDTA, como sigue:

METODO DE FABRICACION: Barras no super-grasientas

Se tomó un gran volumen de trocitos de jabón secos, fabricados con una carga grasa compuesta de un 80 % de sebo y un 20 % de aceite de semilla de palma, y se mezcló perfectamente para asegurar su homogeneidad. Se tomaron especiales precauciones para reducir a un mínimo la contaminación metálica de las partículas. La carga fue subdividida en 16 sub-cargas y a cada una de 15 de ellas se le añadieron cantidades fijas de una solución de EDTA y/o una solución de EHDF. De esta forma se obtuvieron 16 cargas con todas las combinaciones posibles de cualquiera de 4 niveles de EDTA (0, 0,03, 0,12 ó 0,48 %) con cualquiera de 4 niveles de EHDF (0, 0,03, 0,12 y 0,48 %).

337844

10



Cada una de las sub-cargas fue mezclada perfectamente y pasada por un triturador de jabón, de tres cilindros, tres veces, para asegurar una distribución uniforme de los desactivadores de metal EDTA y EHDF.

5

Se dividió después nuevamente cada una de las sub-cargas en 3 partes iguales. A una de las partes se le añadió 1 ppm de cobre, en forma de una solución diluida de sulfato de cobre, y 10 ppm de hierro en forma de una solución diluida de sulfato ferroso-amónico. Asimismo, se añadieron a la segunda parte 2 ppm de cobre y 20 ppm de hierro; no se hizo ninguna adición a la tercera parte. Se mezcló perfectamente cada una de las 48 sub-cargas así producidas, se trituraron tres veces en trituradores de jabón ordinarios de tres cilindros, y se extrusieron en una extrusora-refinadora al vacío ordinaria.

10

15

El contenido final de humedad de las barras era similar al del jabón de tocador corriente, de 11-12% (materia grasa total: 78-79 %). Aparte de los materiales arriba especificados, no se incluyeron otros ingredientes; así pues, las pastillas no contenían otros preservativos o ingredientes que frecuentemente comprenden los jabones de tocador, tales como perfume, fluorescer, opacificador, etc.

20

La razón cobre/hierro escogida se aproxima a la proporción media hallada en la práctica. Prácticamente se dan con frecuencia hasta 1 ppm de cobre y 10 ppm de hierro.

25

MÉTODOS DE ALMACENAMIENTO

Antes de la evaluación del olor, se almacenó cada una de las barras de tocador bajo una de tres diferentes series de condiciones, como sigue:

30

- (1) 28 días expuesta, al descubierto, en una ventana con luz del día, orientada al norte;



(2) 28 días expuesta a la atmósfera, al descubierto, a 45°C, sin ninguna iluminación;

(3) similarmente a (2) a 37°C/con 25 % de humedad relativa.

5

METODO DE VALORACION

10

15

20

25

30

Se evaluó el olor por equipos de colaboradores, experimentados en evaluar los olores de este modo, pero no especialmente entrenados. La valoración se planificó sobre una base estadística, destinada a permitir el conocimiento de la significación de los datos a determinar. Las 48 cargas almacenadas bajo una serie de condiciones se compararon entre sí y se repitió el procedimiento para las otras dos series de condiciones. Se utilizó una gráfica en la que cada barra era comparada, por turno, con cada una de las otras 47 barras. De este modo se compararon 1128 pares, cada par dos veces (una vez por cada orden de comprobación), y cada uno de los jabones fue comprobado 94 veces. El equipo estaba compuesto por 113 muchachas; para evitar la fatiga de los órganos olfativos, cada colaboradora comparó sólo un par cada vez y no más de 4 pares en el curso de un día de trabajo de 8 horas. En las comparaciones, se pidió a las miembros del equipo que olieran las barras con los ojos cerrados (a fin de impedir toda influencia de las diferencias de color) y que expresaran una opinión sobre "qué barra tenía un olor más fuerte". Como quiera que las muestras no habían sido perfumadas, ello significa una medida directa de la resistencia del olor básico indeseable.

Cada respuesta se registró con el valor +1 para la pastilla con olor más fuerte, 0 si no había diferencia, y -1 para aquella que presentaba un olor más débil. Se sumaron las puntuaciones correspondientes a cada miembro del equipo correspondientes a cada barra, para obtener la puntuación total de cada una de las barras. Una puntuación baja indica un olor de base bajo (buena preservación) y una



puntuación alta indica un olor de base fuerte (baja preservación).

Se adicionaron las puntuaciones de cada una de las tres series de condiciones de almacenamiento, obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla I.

TABLA I

5	Nivel de cobre en base:	0,3 ppm.	}	antes de añadir más cobre y				
	" " hierro " "	4,6 ppm.		}	hierro			
		0,48			- 45	-111	-55	-15
	Sin adición de cobre/ %	0,12		- 52	-65	-70	-34	
10	hierro	EDTA	0,03	- 42	-80	-67	0	
			0	- 7	-45	-57	-53	
				0	0,03	0,12	0,48	
				% EHDF				
			0,48	+46	-45	-43	-15	
15	Añadidas 1 ppm.		0,12	+141	-38	-6	+24	
	cobre/10 ppm. hierro %		0,03	+97	-123	-66	-42	
		EDTA	0	+96	+64	+2	+15	
				0	0,03	0,12	0,48	
				% EHDF				
20			0,48	+58	+4	-12	+3	
	Añadidas 2 ppm.		0,12	+167	+4	-37	+12	
	cobre/20 ppm. hierro %		0,03	+107	+28	+9	+6	
		EDTA	0	+120	+44	+55	+128	
				0	0,03	0,12	0,48	
25				% EHDF				

Error tipo de diferencia: 24,1.

Hay una probabilidad de 19/1 de una diferencia de 48,2 como diferencial real.

EJEMPLO II

30 En la siguiente serie de barras, que cubre la utilización



de diferentes niveles de contaminación por cobre y hierro, se empleó un diseño diferente del usado en el Ejemplo I y se cambió algo el método de fabricación y de prueba.

METODO DE FABRICACION: Barras no super-grasas

5 Se tomó un gran volumen de trocitos de jabón secos, fabricados a partir de una carga grasa de 80 % de sebo/20 % de aceite de semilla de palma, y se mezcló perfectamente para asegurar la homogeneidad. Se tomaron especiales precauciones para reducir al mínimo la contaminación metálica en las partículas. El volumen se subdividió en 30 sub-volúmenes; se añadieron preservativos y contaminación metálica a cada sub-volumenes según niveles definidos en los modelos de las tablas adjuntas. En cada caso, se añadieron primeramente los preservativos y se molieron con el jabón pesándolos tres veces por un triturador de jabón de tres cilindros. Se añadieron después los
10 contaminantes metálicos, en forma de sulfato de cobre diluido y soluciones de sulfato ferroso-amónico, y se volvió a moler el jabón en la misma forma antes de proceder a la extrusión con una extrusidora-refinadora de vacío, ordinaria. El contenido final de humedad de las barras fue similar al del jabón corriente de tocador, de 11-12 %.

15 METODOS DE ALMACENAMIENTO

 Según descritos en el Ejemplo I.

20 METODO DE VALORACION

Olor

25 El método es esencialmente el descrito en el Ejemplo 1, pero los números de experimentos fueron diferentes, conforme al menor número de volúmenes producidos.

 En cada prueba se utilizó un cuadro en el que cada uno de los 30 volúmenes o cargas se comparó por turno con cada uno de los otros 29 volúmenes. Se compararon así 435 pares, cada par dos veces (una vez por cada orden de comprobación) y cada uno de los jabo-
30



nes fue evaluado 58 veces. El equipo experimentador se compuso de 40-45 muchachas.

5 Las restricciones para evitar la fatiga olfativa, las preguntas formuladas y los métodos de puntuación fueron los mismos que se describen en el Ejemplo 1. En las tablas siguientes relativas a las condiciones de almacenamiento individual, es significativa una diferencia entre las puntuaciones de 22, al nivel de probabilidad del 95 %: es decir, existe una probabilidad de 19/1 de que una diferencia de 22 sea una diferencia real. Se dan con las tablas los datos significativos que representan la suma de puntos de todas las condiciones de permanencia en el almacenamiento.

15 TABLA II
Efecto del EHDF y del EDTA sobre las barras de tocador no supergrasas contentivas de contaminantes de cobre y hierro: Puntuaciones totales del equipo experimentador del olor.

Condiciones de almacenamiento: 28 días expuestas al descubierto a la luz del día, en una ventana orientada al norte.

20 Nivel de cobre en base: 0,3 ppm. } antes de añadir más cobre y
" hierro " : 6,5 ppm. } hierro

Sin adición de cobre/hierro

25	% EDTA	0,5	+ 8			
	(como ácido libre)	0,1	- 7	-14		
		0,02	-21	-20	-10	
		0	+16	-4	-6	-13
			0	0,02	0,1	0,5
			% EHDF			

30

337844



Sin adición de cobre/hierro

5	% EDTA	0,5	-13			
	(como ácido libre)	0,1	-1	+1		
		0,02	-3	-17	-7	
		0	+21	+5	-9	-14
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

10	% EDTA	0,5	0			
	(como ácido libre)	0,1	-3	+3		
		0,02	0	-20	-12	
		0	+14	+7	0	-14
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

15	% EDTA	0,5	0			
	(como ácido libre)	0,1	+9	+7		
		0,02	+19	-8	-9	
		0	+28	+30	0	-14
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

TABLA IV

Efecto del EHDF y del EDTA sobre las barras de tocador no supergrasas contentivas de contaminantes de cobre y hierro: Puntuaciones totales del equipo experimentador del olor.

Condiciones de almacenamiento: 28 días de exposición a la atmósfera, al descubierto, a 37°C./25 % de humedad relativa, en ausencia de toda iluminación.

10 MAR



- 14 -

337844

Nivel de cobre en base: 0,3 ppm.) antes de añadir más cobre y
 " hierro " 6,5 ppm.) hierro

Sin adición de cobre/hierro

5	% EDTA	0,5	-4			
	(como ácido libre)0,1		0	-18		
		0,02	-13	-1	-9	
		0	+32	+2	+3	-5
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

10 Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

15	% EDTA	0,5	0			
	(como ácido libre)0,1		0	-6		
		0,02	+3	-5	-17	
		0	+25	+9	-16	-12
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

20	% EDTA	0,5	-7			
	(como ácido libre)0,1		+14	-7		
		0,02	+1	-10	-6	
		0	+31	+25	-5	-4
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

TABLA V

25 Efecto del EHDF y del EDTA sobre barras de tocador no supergrasas,
contentivas de contaminantes de cobre y hierro: Suma de las puntua-
ciones de las pruebas hechas por los equipos de experimentadores en
cuanto al olor, con tres series de condiciones de almacenamiento.

30 Nivel de cobre en base: 0,3 ppm.) antes de añadir más cobre y
 " hierro " : 6,5 ppm.) hierro

337844

10 MAR.



Sin adición de cobre/hierro

5	% EDTA	0,5	-9			
	(como ácido libre)	0,1	-8	-31		
		0,02	-37	-38	-26	
		0	+69	+3	-12	-32
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

10	% EDTA	0,5	+14			
	(como ácido libre)	0,1	+24	-11		
		0,02	-15	-23	-31	
		0	+53	+10	-34	-22
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

15	% EDTA	0,5	+19			
	(como ácido libre)	0,1	+46	-10		
		0,02	+30	-33	-16	
		0	+74	+61	-4	-11
20			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Error tipo de diferencia: 19; una diferencia de 38 es significativa en un grado de probabilidad del 95 %.

EJEMPLO III

25 El efecto del EHDF y del EDTA en las barras super-grasas fue comprobado como sigue.

METODO DE FABRICACION: Jabón super-graso

30 Se fabricó un gran volumen de jabón con una carga grasa de un 50 % de sebo/un 50 % de aceite de semilla de palma y se pasó a un estado supergraso mediante adición de un 10 % de ácidos grasos



(calculado como porcentaje de la materia grasa total), preparados por acidificación de la misma base del jabón. Se tomaron especiales precauciones para reducir al mínimo la contaminación metálica en las partículas finales de jabón super-graso seco.

5 La preparación de los 30 sub-volúmenes se realizó exactamente de la misma manera que la de los jabones no super-grasos descritos en el Ejemplo II.

Los métodos de conservación en almacenamiento fueron los utilizados en el Ejemplo II.

10 El olor se evaluó según descrito en el Ejemplo I.

El color se evaluó como sigue:

15 Se pidió a veinticinco muchachas que ordenaran las barras en cada experimento de almacenamiento según el orden de blancura. Puntuación 1 para la más blanca, 2 para la más blanca siguiente, y así sucesivamente. El resultado medio para cada barra aparece en las Tablas.

Los resultados obtenidos referentes a olor y color se indican en las Tablas VI a XII,

20

25

30

Table with multiple rows and columns of data, mostly containing dashes (--) indicating missing or zero values.



TABLA V

337844

Efecto del EHDF y EDTA sobre barras de tocador super-grasas conten-
tivas de contaminantes de cobre y hierro: Puntuaciones totales de las
pruebas del equipo de experimentación en cuanto a olor.

5 Condiciones de almacenamiento: 28 días de exposición, al descubierto,
a la luz del día, en una ventana orientada al norte.

Nivel de cobre en la base: 0,5 ppm }
" hierro " : 8,9 ppm } antes de añadir más cobre y hierro

Sin adición de cobre/hierro

10		0,5	+ 10		
	% EDTA	0,1	-2	-2	
	(como ácido libre)	0,02	-17	-19	-15
		0	+5	0	-17 -23
			0	0,02	0,1 0,5

15

% EHDF

Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

		0,5	+23		
	% EDTA	0,1	+8	-13	
	(como ácido libre)	0,02	+9	-10	-5
20		0	+17	0	0 -13
			0	0,02	0,1 0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

		0,5	+15		
	% EDTA	0,1	+14	+10	
	(como ácido libre)	0,02	+16	-9	-7
25		0	+10	+13	-12 +14
			0	0,02	0,1 0,5

% EHDF

30



TABLA VII

Efecto del EHDF y del EDTA sobre barras de tocador super-grasas con-
tentivas de contaminantes de cobre y hierro: Puntuaciones totales de
las pruebas del equipo de experimentación en cuanto a olor.

5

Condiciones de almacenamiento: 28 días de exposición a la atmósfera,
al descubierto, a 37°C/25 % de humedad relativa, en ausencia de toda
iluminación.

Nivel de cobre en la base: 0,5 ppm }
" hierro " : 8,9 ppm } antes de añadir más cobre y hierro

Sin adición de cobre/hierro

10

	0,5	+14			
% EDTA	0,1	+27	-22		
(como ácido libre)	0,02	-5	-9	0	
	0	+19	-8	-12	-6
		0	0,02	0,1	0,5

15

% EHDF

Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

20

	0,5	+15			
% EDTA	0,1	+29	-20		
(como ácido libre)	0,02	+21	-27	-13	
	0	+12	-4	-19	-2
		0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

25

	0,5	+22			
% EDTA	0,1	+20	-16		
(como ácido libre)	0,02	+25	-9	-22	
	0	+26	+1	-21	-16
		0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

30



337844

TABLA VIII

Efecto del EHDF y del EDTA sobre barras de tocador super-grasas con-
tativas de contaminantes de cobre y hierro: Puntuaciones totales de
las pruebas del equipo de experimentación en cuanto a olor.

5 Condiciones de almacenamiento: 28 días de exposición a la atmósfera,
al descubierto, a 45°C, en ausencia de toda iluminación.

Nivel de cobre en la base: 0,5 ppm }
" hierro " : 8,9 ppm } antes de añadir más cobre y hierro

Sin adición de cobre/hierro

	0,5	+5			
10 % EDTA	0,1	0	-10		
(como ácido libre)	0,02	-31	-24	-19	
	0	0	+3	-6	-23
		0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

15 Añadidas 0,5 ppm cobre/5ppm hierro

	0,5	+6			
% EDTA	0,1	+17	-8		
(como ácido libre)	0,02	+10	-9	-12	
	0	+4	+14	-7	+1
		0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

	0,5	+14			
25 % EDTA	0,1	+24	-4		
(como ácido libre)	0,02	+21	-9	+11	
	0	+19	+12	-9	+10
		0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

30



337844

TABLA IX

Efecto del EHDF y DEL EDTA sobre barras de tocador super-grasas con-
tentivas de contaminantes de cobre y hierro: Suma de las puntuaciones
del equipo de experimentación, en cuanto a olor, con tres series de
condiciones de conservación en almacenamiento.

5

Nivel de cobre en la base: 0,5 ppm

" hierro " : 8,9 ppm

Sin adición de cobre/hierro

10

% EDTA

(como ácido libre)

0,5

0,1

0,02

0

+29

+25

-53

+24

0

-34

-52

-5

0,02

-34

-35

0,1

-52

0,5

% EHDF

15

Añadidas 0,5 ppm cobre/5ppm hierro

% EDTA

(como ácido libre)

0,5

0,1

0,02

0

+44

+54

+40

+33

0

-41

-46

+10

0,02

-30

-26

0,1

-14

0,5

% EHDF

20

Añadidas 1 ppm cobre/10ppm hierro

% EDTA

(como ácido libre)

0,5

0,1

0,02

0

+51

+58

+62

+55

0

-10

-27

+26

0,02

-18

-42

0,1

+8

0,5

% EHDF

30

337844¹⁰



TABLA X

Efecto del EHDF y del EDTA sobre barras de tocador super-grasas con-
taminadas de contaminantes de cobre y hierro: Puntuaciones totales
(método de ordenación) del equipo experimentador en cuanto a color.

5

Condiciones de almacenamiento: 28 días de exposición, al descubierto,
a la luz del día, en una ventana orientada al norte.

Nivel de cobre en la base: 0,5 ppm }
" hierro " : 8,9 ppm } antes de añadir más cobre y hierro

Sin adición de cobre/hierro

10

	0,5	27,3			
% EDTA	0,1	23,0	7,0		
(como ácido libre)	0,02	7,4	2,3	2,4	
	0	18,5	7,8	11,3	2,9
	0	0,02	0,1	0,5	

15

% EHDF

Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

20

	0,5	29,4			
% EDTA	0,1	25,1	13,0		
(como ácido libre)	0,02	20,8	6,5	2,7	
	0	24,0	11,8	17,0	14,6
	0	0,02	0,1	0,5	

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

25

	0,5	29,7			
% EDTA	0,1	26,6	20,2		
(como ácido libre)	0,02	22,1	12,5	8,6	
	0	27,1	17,4	10,7	15,4
	0	0,02	0,1	0,5	

% EHDF

30

10 MAR 1967

337844

TABLA XI

Efecto del EHDF y del EDTA sobre barras de tocador super-grasas con-
tentivas de contaminantes de cobre y hierro: Puntuaciones totales
(método de ordenación) del equipo experimentador en cuanto a color.

5 Condiciones de almacenamiento: 28 días de exposición a la atmósfera,
al descubierto, a 45°C, en ausencia de toda iluminación.

Nivel de cobre en la base: 0,5 ppm) antes de añadir más cobre y
" " hierro " : 8,9 ppm) hierro

Sin adición de cobre/hierro

10	% EDTA	0,5	22,8			
	(como ácido libre)	0,1	22,2	5,9		
		0,02	4,6	1,6	2,6	
		0	18,6	8,2	5,5	2,0
			0	0,02	0,1	0,5

15 % EHDF

Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

	% EDTA	0,5	26,2			
	(como ácido libre)	0,1	26,0	12,8		
		0,02	21,0	7,9	7,4	
20		0	28,8	16,4	15,4	10,8
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

	% EDTA	0,5	26,3			
25	(como ácido libre)	0,1	27,6	18,3		
		0,02	24,0	12,5	11,5	
		0	30,0	20,0	11,9	15,6
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

30



TABLA XII 337844

Efecto del EHDF y del EDTA sobre barras de tocador super-grasas con- tentivas de contaminación de cobre y hierro: Puntuaciones totales (método de ordenación) del equipo experimentador en cuanto a color.

5 Condiciones de almacenamiento: 28 días de exposición a la atmósfera, al descubierto, a 37°C./25% humedad relativa, en ausencia de toda iluminación.

Nivel de cobre en la base: 0,5 ppm } antes de añadir más cobre y
" hierro " : 8,9 ppm } hierro

Table with 5 columns: EDTA concentration, EHDF concentration, and scores for different conditions. Includes sub-headers 'Sin adición de cobre/hierro' and 'Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro'.

Table with 5 columns: EDTA concentration, EHDF concentration, and scores for different conditions. Includes sub-headers 'Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro' and 'Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro'.

Table with 5 columns: EDTA concentration, EHDF concentration, and scores for different conditions. Includes sub-headers 'Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro' and 'Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro'.

337844¹⁰



La Tabla XIII da los datos significativos respecto a las puntuaciones de olor.

TABLA XIII

5

Diferencia entre puntuaciones para expresión significativa con una proporción de un 95 % de probabilidad

Error tipo de diferencia

10

28 días de exposición a la luz natural	11,0	22
28 días a 45°C	11,0	22
28 días a 37°C., 25% R.R.	11,0	22
Suma de puntuaciones	19,0	38

15

Los grados de expresión significativa dentro de unos límites de confianza del 95 % para los datos de color aparecen en las figuras 1, 2 y 3. Se calcularon éstos por los resultados de la ordenación, mediante análisis estadístico.

TABLA XIV

20

Clave para los números de referencia de las producciones, utilizables con las figuras 1, 2 y 3 correspondientes al color.

Sin adición de cobre/hierro

% EDTA (como ácido libre)	0,5	2558			
	0,1	2556	2557		
	0,02	2553	2554	2555	
	0	2549	2550	2551	2552
		0	0,02	0,1	0,5

% EHDf

30

- 25 - 337844¹⁰



Añadidas 0,5 ppm cobre/5 ppm hierro

5	% EDTA	0,5	2568			
	(como ácido libre)	0,1	2566	2567		
		0,02	2563	2564	2565	
		0	2559	2560	2561	2562
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

Añadidas 1 ppm cobre/10 ppm hierro

10	% EDTA	0,5	2578			
	(como ácido libre)	0,1	2576	2577		
		0,02	2573	2574	2575	
		0	2569	2570	2571	2572
			0	0,02	0,1	0,5

% EHDF

15 La figura 1 corresponde a una exposición durante 28 días a la luz natural, con orientación al norte (Tabla X).

La figura 2 corresponde a 28 días a 45°C. (Tabla XI).

La figura 3 corresponde a 28 días a 37°C. y un 25 % de humedad relativa (Tabla XII).

20 En la fig. 1 0 - 4,5 = crema muy claro
 4,5 - 19,2 = crema claro
 19,2 - 21,35 = crema
 21,35 - 25,5 = crema oscuro
 25,5 - 30 = crema muy oscuro

25 En la fig. 2 0 - 14 = crema
 14 - 20,3 = crema oscuro
 20,3 - 23,4 = castaño claro
 23,4 - 27,1 = castaño
 27,1 - 30,0 = castaño oscuro.

30

337844²⁶



1	En la fig. 3	0	-	11,7	-	crema
		11,7	-	21,4	-	crema oscuro
		21,4	-	24,4	-	castaño claro
		24,4	-	30,0	-	castaño.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita, de
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para preparar una barra de detergen-
te que contiene un preservativo caracterizado por el hecho de que -
una mezcla sinérgica de 0,005 a 0,3% en peso de la barra del pre-
servativo conocido "per se" EHDF y 0,005 a 0,3% en peso de la barra
del preservativo conocido "per se" EDTA, es incorporada a la barra.

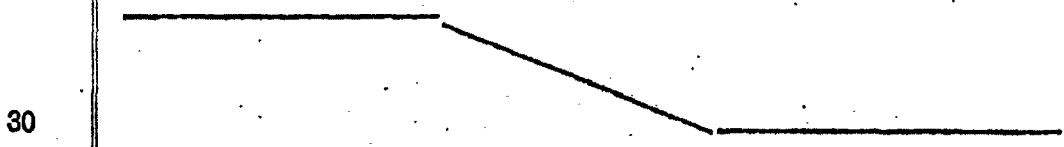
15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado por el hecho de que la barra de detergente está formada de ja-
bón.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, ca-
racterizado por el hecho de que el porcentaje de EHDF es de entre -
0,01 y 0,08%, y el porcentaje de EDTA es de entre 0,01 y 0,08%.

20 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el porcentaje de -
EHDF es de 0,02% y el porcentaje de EDTA es de 0,02%.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la barra de detergen-
te es super-grasosa.

25 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO
PARA PREPARAR UNA BARRA DE DETERGENTE".



- 27 - 33784426



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 10 de Marzo de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

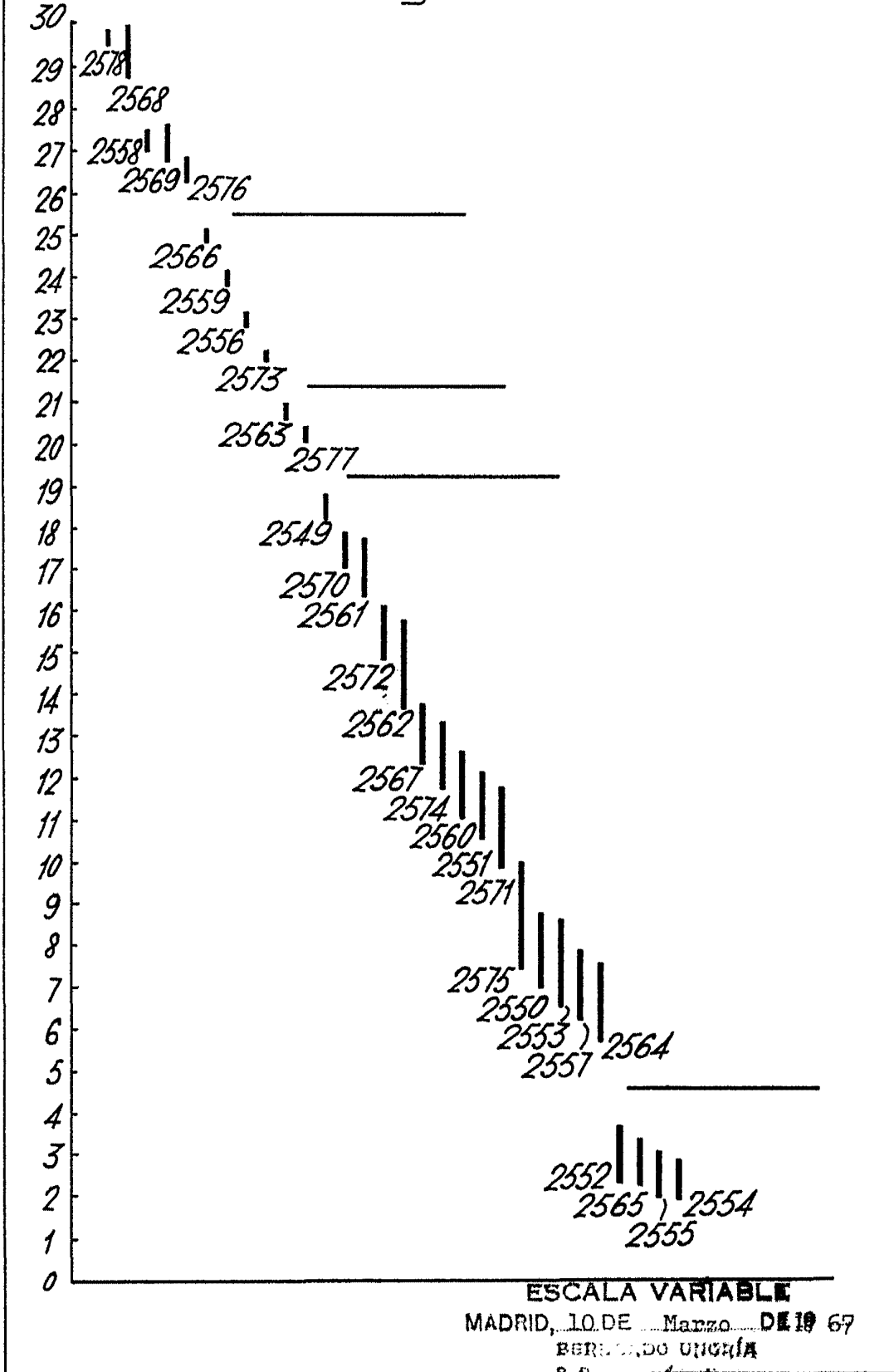
15

20

25

30

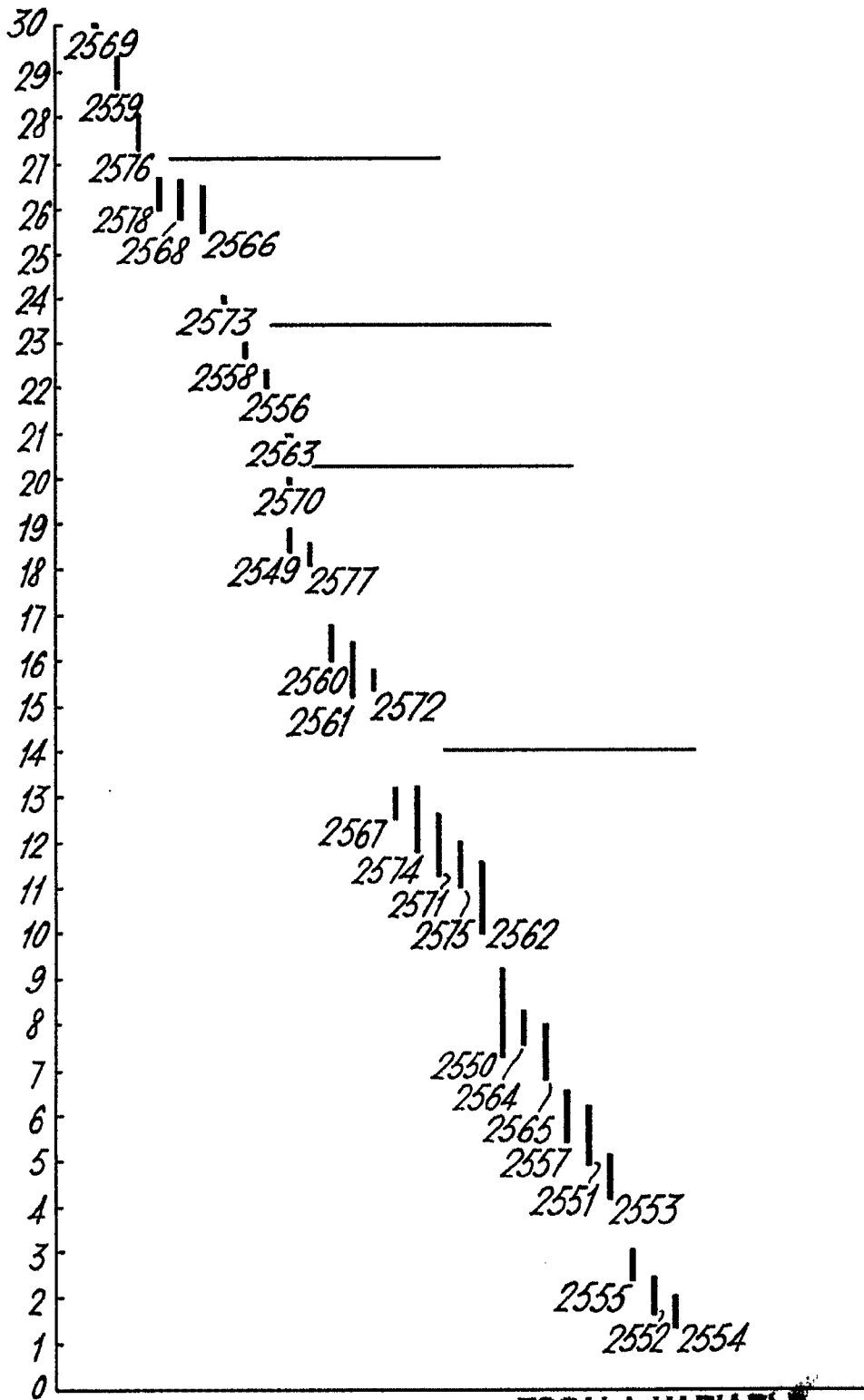
Fig. 1.



Handwritten signature or initials.



Fig. 2.



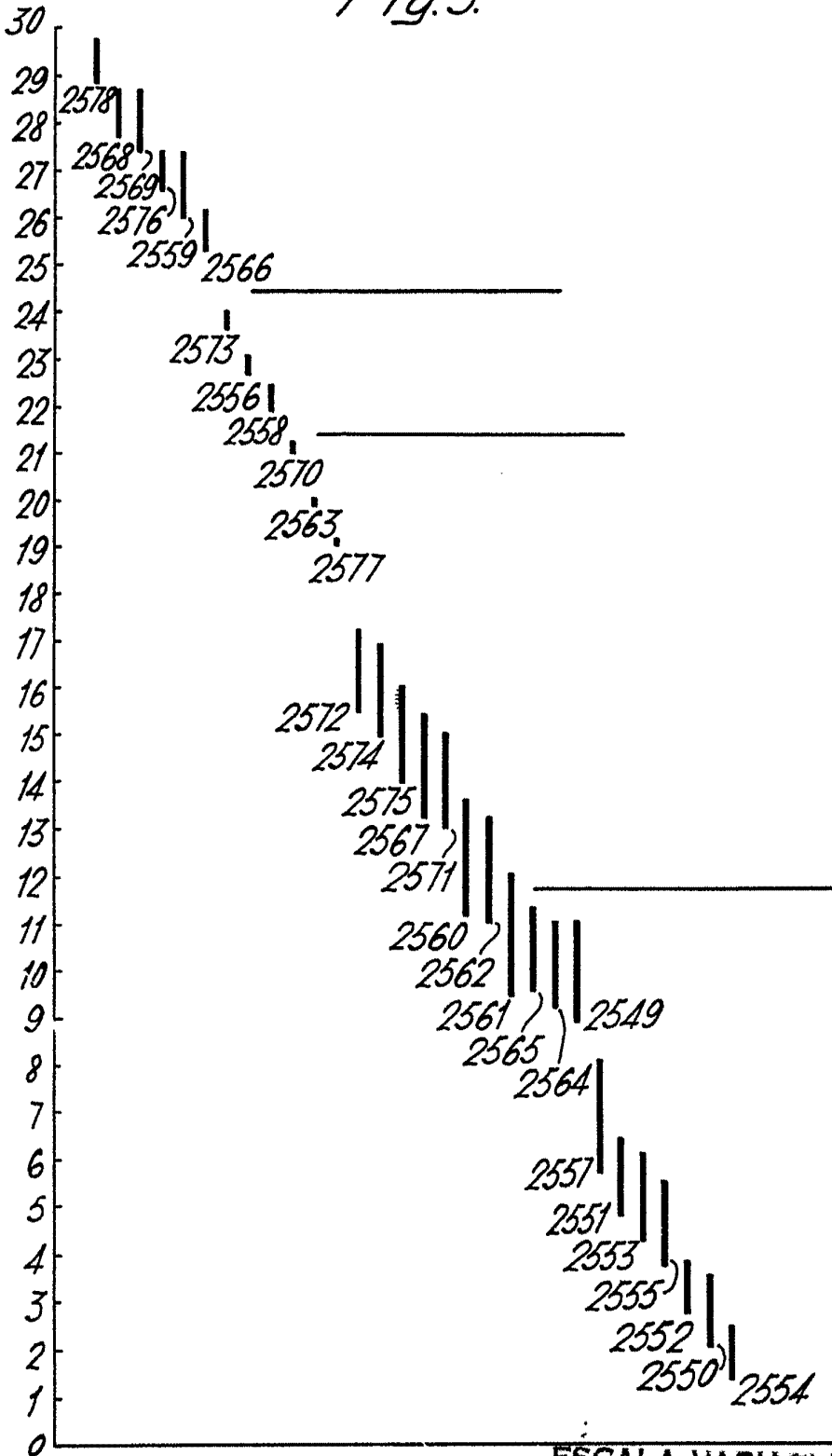
ESCALA VARIABLE

MADRID, 10 DE Marzo DE 1967

BERNARDO UNCHU



Fig. 3.



ESCALA VARIABLE
MADRID, 10 DE Marzo DE 1967
BERNARDO UGARRIA
P. P.