



MEMORIA DESCRITIVA

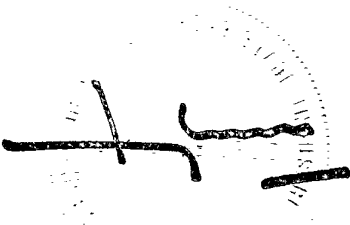
Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma composição detergente líquida estruturada para máquinas de lavar louça automáticas com nenhum ou pouco conteúdo (menos de 0,01%) em fósforo que consiste em se incluir na referida composição uma mistura de zeólito de aluminossilicato e de um polímero contendo um grupo carboxílico, solúvel na água, estável na presença de branqueador tal como poliacrilato de sódio, com um peso molecu -

=====

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE LIMPEZA ESTRUTURADA AQUOSA ESPESSADA, COM NENHUM OU POUCO CONTEUDO EM FOSFATO CONTENDO UM ZEOLITO DE ALUMINOSSILICATO"



lar relativamente baixo, para conseguir uma eficácia de limpeza comparável à de uma formulação estruturada de fosfato. As composições que incluem argila formadora de coloides inorgânica e ácido gordo alifático ou um seu sal, são viscoelásticas e fisicamente estáveis em relação à separação de fases.

O presente invento relaciona-se com composições de limpeza aquosas para limpeza de louça, etc., especialmente numa máquina de lavar louça automática. Mais especificamente, o invento relaciona-se com composições tais como incluem quaisquer agentes de enchimento fosfatos mas que proporcionem uma performance (actuação) de limpeza comparável ou superior em relação às composições de detergentes líquidas contendo fósforo para máquinas de lavar louça automática.

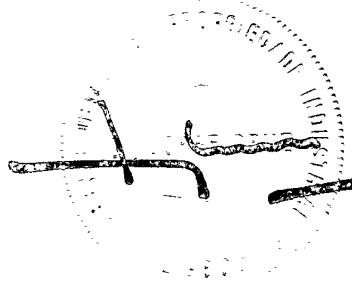
O presente invento relaciona-se especificamente com composições detergentes líquidas espessadas para máquinas de lavar louças automáticas apresentando propriedades viscoelásticas, estabilidade química e física melhoradas, e com uma performance (actuação) de limpeza aumentada apesar da ausência dos sais agentes de enchimento fosfatos e que são rapidamente dispersíveis no meio de lavagem para proporcionar uma limpeza eficaz das louças, objectos de vidro, porcelanas, etc.

Os detergentes para máquinas de lavar louça domésticas comercialmente disponíveis proporcionados sob a forma de pó apresentam várias desvantagens, por exemplo composição não-uniforme; operações caras (dispendiosas) necessárias para a sua produção; tendência para com humidades elevadas formarem uma massa quando armazenadas, resultando na formação de aglomerados que são de difícil dispersão; formação de póris, uma fonte de particular irritação para os utentes que sofram de alergias; e tendência para formar massas no elemento distribuidor à máquina de lavar louça. Contudo as formas líquidas dessas composições, não podem geralmente ser usadas nas máquinas de lavar louça automáticas devido a níveis de formação de espuma elevados, viscosidade inaceitavelmente baixas e uma alcalinidade excessivamente elevada.

Pesquisas e actividades de desenvolvimento recentes incidiram sobre a forma gel ou "tixotró-

pica" dessas composições, por exemplo agentes de limpeza e produtos para máquinas de lavar louça automática para polimento dar brilho e produtos para máquinas caracterizados como líquidos ou pastas tixotrópicos. Os produtos para máquinas de lavar louça assim proporcionados são principalmente inconvenientes pelo facto de serem insuficientemente viscoso para permanecerem "ancorados" no elemento distribuidor da máquina de lavar louça, e além disso dão origem a manchas residuais na louça, copos, porcelanas, etc.

O fornecimento de composições para máquinas de lavar louça automáticas sob a forma de gel apresentando propriedades de estabilidade de fornecimento e de limpeza satisfatória revelou assim ser bastante problemático, particularmente no que se refere a composições para utilização em máquinas de lavar louça doméstica. Para utilização eficaz, recomenda-se geralmente que o detergente para máquinas de lavar louça automáticas, aqui a seguir designado ADD, contenha (1) tripolifosfato de sódio (NaTPP) para amolecer ou fixar minerais da água dura e para emulsificar e/ou peptizar (digerir) a sujidade; (2) silicato de sódio para fornecer a alcalinidade necessária para uma detergência eficaz e para proporcionar protecção em relação ao brilho e padrão da porcelana fina; (3) carbonato de sódio, geralmente considerado facultativo, para aumentar a alcalinidade; (4) um agente que liberte cloro para auxiliar a eliminação de pequenas manchas de sujidade que levem a conspurcar a água; e (5) agente anti-espuma/surfactante para reduzir a espuma, melhorando desse modo a eficácia da máquina e fornecendo a detergência necessária. Ver, por exemplo, Detergentes SDA em Profundidade, "Formulations Aspects of Machine Dishwashing," Thomas Oberle (1974). Os agentes de limpeza que se aproximam das composições atrás descritas são principalmente líquidos ou pós. A combinação desses ingredientes numa forma espessada eficaz para máquinas domésticas mostrou-se difícil. Geralmente, essas composições omitem o branqueador hipoclorito, visto este ter tendência



para reagir com outros ingredientes quimicamente activos, particularmente surfactante, degradando desse modo o agente de suspensão ou de espessamento e prejudicando a sua eficácia.

A Patente dos E.U.A. Nº. 4.115.308 apresenta pastas tixotrópicas para máquinas de lavar louça automáticas contendo um agente de suspensão, por exemplo CMC, argilas sintéticas, etc.; sais inorgânicos incluindo silicatos, fosfatos e polifosfatos; uma pequena quantidade de surfactante e um depressor da espuma de sabão. Não é indicado um branqueador. Por outro lado, a Patente dos E.U.A. Nº. 3.684.722 apresenta uma composição de limpeza e de branqueamento hipoclorito de metal alcalino espessada com misturas de sabões de metal alcalino C₈-C₁₈ e hidrotropos, tais como óxido de amina e betainas. As patentes descrevem testes em que várias classes de agentes de espessamento polímeros orgânicos ou eram instáveis ou de qualquer outra maneira falhavam em proporcionar um espessamento adequado ou resultavam em perda de cloro disponível. Verificou-se que os poliacrilatos proporcionam espessamento durante várias semanas à temperatura ambiente ao fim das quais se decompõem.

A Patente dos E.U.A. Nº 3.985.668 descreve agentes de limpeza abrasivos que dão brilho com uma consistência mais ou menos de gel contendo (1) agente de suspensão, de preferência os tipos de argila esmectite e atapulgite; (2) abrasivo, por exemplo areia de sílica ou perlite; e (3) agentes de enchimento compreendendo polímeros em pó de densidade ligeira, perlite expandida, etc., que possuem capacidade de flutuação e conseqüentemente um efeito estabilizador sobre a composição para além de servirem como agentes de massa (de volume), substituindo desse modo água de outro modo disponível para a formação indesejável de uma camada flutuante devido a fuga de água e desestabilização de fase. Os atrás indicados são os ingrediente essenciais. Os ingredientes facultativos incluem branqueador hipoclorito, surfactante estável e tampão, por exemplo silicatos, carbonatos e monofosfatos. Os

agentes de enchimento, tais como NaTPP, podem, ser incluídos como outros ingredientes facultativos para fornecerem ou suplementarem a função de enchimento não proporcionada pelo tampão, não excedendo a quantidade desse agente de enchimento 5% da composição total, de acordo com a patente. A manutenção dos desejados níveis (maiores do que) pH 10 é alcançada pelos componentes tampão/agente de enchimento. Refere-se que um pH elevado minimiza a decomposição do branqueador com cloro e a não desejada interação entre o surfactante e o agente de branqueamento. Quando presente, NaTPP está limitado a 5%, tal como foi referido. Não é apresentado um agente anti formação de espuma.

No Requerimento da Patente do Reino Unido GB 2.116.199A e GB 2.140.450A, ambas atribuídas a Colgate-Palmolive, composições são indicadas composições ADD líquidas (LADD) que apresentam propriedades que caracterizam desejavelmente a estrutura tixotrópica, do tipo gel e que possuem vários ingredientes necessários para uma detergência eficaz com uma máquina de lavar louça automática. A composição detergente aquosa para máquinas de lavar louça automáticas normalmente com aspecto de gel possuindo propriedades tixotrópicas inclui os ingredientes que se seguem, tendo como base o peso:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de metal alcalino;
- (b) 2,5 a 20% de silicato de sódio;
- (c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
- (d) 0,1 a 5% de material activo detergente orgânico dispersível na água, estável em relação ao branqueador com cloro;
- (e) 0 e 5% de depressor da espuma estável em relação ao branqueador com cloro;
- (f) composto branqueador com cloro numa quantidade que proporcione cerca de 0,2 a 4% do cloro disponível;
- (g) agentes de espessamento tixotrópico numa quantidade suficiente para proporcionar a composição com um índice de tixotropia de cerca de 2,5 a 10;



(h) hidróxido de sódio, como seja necessário, para ajustar o pH; e

(i) água.

Composições LADD assim formuladas formam pouca espuma; são rapidamente solúveis no meio de lavagem e mais eficazes com valores de pH alcalinos. As composições tem normalmente consistência de gel, isto é são constituídas por um material opaco geliforme, altamente viscoso possuindo um carácter plástico de Bingham e apresentando assim valores de rendimento relativamente elevados. Consequentemente, é necessária uma força de cisalhamento definida para iniciar ou aumentar o fluxo, tal como o que se obteria no interior do elemento de fornecimento agitado de uma máquina de lavar louça automática ligada à energia. Nessas condições, a composição é fluidificada rapidamente e facilmente dispersa. Quando se interrompe a força de cisalhamento, a composição fluida reverte rapidamente a uma viscosidade elevada, com o estado plástico de Bingham aproximando-se de perto da sua consistência anterior.

A Patente dos E.U.A. Nº. 4.511.487 datado de 16 de Abril, 1985, descreve uma pasta detergente com baixa formação de espuma para máquinas de lavar louça. O agente de limpeza tixotrópico patenteado tem um viscosímetro rotativo com uma velocidade de fuso de 5 rotações por minuto. A composição baseia-se numa mistura de tripolifosfato de sódio hidratado e de metasilicato de sódio hidratado, finamente dividido um composto com cloro e um agente de espessamento que é um silicato laminado do tipo hectorite. Podem ser usadas pequenas quantidades de agentes de tensão não iónicos e carbonatos e/ou hidróxidos de metal alcalino.

Recentemente, um requerente desenvolveu várias modificações e aperfeiçoamento nas composições detergentes líquidas para máquinas de lavar louça automáticas

de GB 2.116.199A e GB 2.140.450A. Por exemplo, o Requerimento dos E.U.A. da série Nº. 816.835 apresenta composições de limpeza líquidas sem agente de espessamento polímero sem argila tixotrópica com aspecto de gel que utilizam um ácido mono- ou policarboxílico tendo 8 a 22 átomos de carbono para proporcionar estabilidade física e propriedades tixotrópicas.

No requerimento copendente comumente atribuído à Série Nº 903.924 a estabilidade física das composições detergentes líquidas para máquinas de lavar louça automáticas com tixotropina à base de argila é melhorada adicionando-lhe pequenas quantidades, por exemplo cerca de 0,02 a 1% em peso, de um sal metálico polivalente de um ácido gordo de cadeia longa, tal como estearato de alumínio.

A maior parte destes detergentes líquidos para máquinas de lavar louça automáticas apresentados e comerciais e composições semelhantes dependem de sais agentes de enchimento fosfato, tais como tripolifosfato de sódio, para aumentar a performance (actuação) de limpeza.

Embora os sais fosfato como agentes de enchimento sejam altamente eficazes para esta finalidade, a sua utilização apresenta uma grande desvantagem: eles são prejudiciais para a vida aquática e para os cursos de água em geral. Com efeito, muitas jurisdições já proibiram ou estão considerando uma proibição geral dos produtos detergentes para limpeza contendo fosfato.

Embora tenha havido muitas tentativas para proporcionar agentes de enchimento alternativos e sejam muitos esses sais agentes de enchimento detergentes inorgânicos e orgânicos não-fosfatos muito poucos são capazes de na prática proporcionarem vantagens de limpeza comparáveis às dos agentes de enchimento fosfatos. Além disso, a selecção de agentes de enchimento apropriados é ainda mais difícil no meio

ambiente (na vizinhança) das presentes composições aquosas contendo agente de branqueamento visto que o agente de enchimento alternativo deve ser compatível com o agente branqueador com cloro.

Para além da sua função com um agente de enchimento de detergência, o agente de enchimento sal fosfato de metal alcalino inorgânico proporciona uma importante função ao contribuir para as propriedades reológicas das composições detergentes aquosas líquidas com aspecto de gel tixotrópicas espessadas tais como as atrás descritas em GB 2.116.199A e GB 2.140.450A. Consequentemente, a substituição de um agente de enchimento fosfato por um agente de enchimento não fosfato não revelou constituir uma tarefa fácil visto ter que se tomar em consideração tantos factores diferentes para o preenchimento das tarefas multifuncionais do agente de enchimento fosfato.

Consequentemente, constitui um objectivo principal do invento proporcionar composições de limpeza contendo agente branqueador aquoso que evite a utilização de agentes de enchimento fosfato e não contendo ou contendo apenas níveis ambientalmente toleráveis de fósforo a partir de outras fontes.

Constitui um outro objectivo do invento proporcionar composições ADD líquidas espessadas com nenhum ou pouco fosfato com estabilidade física melhorada e com propriedades reológicas.

Constitui ainda um outro objectivo do invento proporcionar composições ADD líquidas espessadas com nenhum ou baixos níveis de fósforo sem afectar prejudicialmente ou mesmo melhorando a performance (actuação, acção) de limpeza, particularmente manchas fracas e formação de película.

Estes e outros objectivos do invento que serão compreendidos mais rapidamente a partir da descrição detalhada que se segue do invento e suas apresentações preferidas são realizados por meio de uma composição líquida aquosa para limpeza com pouco ou nenhum fósforo compreendendo água, detergente orgânico dispersável na água, estável em relação ao agente de branqueamento com cloro, agente de branqueamento com cloro, silicato de metal alcalino e agente de enchimento detergente, em que o agente de enchimento de detergente compreende uma mistura de aluminossilicato de zeolito e polímero solúvel na água estável em relação ao agente de branqueamento contendo um grupo carboxilo, ou um seu sal. Mais particularmente, de acordo com uma apresentação preferida e específica do invento, proporciona-se uma composição detergente para máquinas de lavar roupa automáticas líquida viscoelástica espessada que não têm sais de enchimento fosfato e que não contêm nenhum ou apenas baixos níveis de fósforo e que é eficiente para a inibição da sedimentação das partículas suspensas insolúveis na água, tais como agente de enchimento aluminossilicato de zeolite, partículas para branqueamento, etc. A composição pode incluir argila ou outros agentes de espessamento assim como outros agentes de estabilização e outros aditivos ADD convencionais.

De acordo com este aspecto particular, o presente invento proporciona uma composição detergente para máquinas de lavar louça automáticas normalmente com aspecto de gel tendo propriedades viscoelásticas que incluem, numa base de peso:

- (a) 5 a 35% de aluminossilicato de zeolito;
- (b) 25 a 40% de silicato de sódio;
- (c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
- (d) 0,1 a 5% de material activo detergente orgânico dispersível na água, estável em relação ao agente de branqueamen-

- to com cloro;
- (e) 0 a 5% de agente depressor da espuma estável em relação ao agente de branqueamento com cloro;
 - (f) composto para branqueamento com cloro numa quantidade que proporcione cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
 - (g) 0 a 5% de um ácido gorduro de cadeia longa ou de um seu sal;
 - (h) 0 a 5% de agente de espessamento argila;
 - (i) 0 a 8% de hidróxido de sódio; e
 - (j) água para equilíbrio.

Também relacionado com este aspecto específico, o invento proporciona um método para a limpeza de louça numa máquina de lavar louça automática com um banho aquoso contendo uma quantidade eficaz da composição (LADD) de detergente líquida para máquinas de lavar louça automáticas. De acordo com este aspecto do invento, a composição LADD pode ser derramada rapidamente no elemento taça distribuidor da máquina de lavar louça automática e será suficientemente viscosa, para permanecer com segurança no interior do elemento distribuidor até lhe serem aplicadas forças de cisalhamento, tal como a pulverização com água a partir da máquina de lavar louça, altura em que o valor do rendimento da composição será excedido e a composição irá fluir.

O invento será agora descrito com maior detalhe tendo em vista as suas apresentações específicas.

Tomando em consideração as preocupações em relação ao meio ambiente que se opõe ao problema da eutroficação de lagos, rios e outros cursos de água atribuída ao depósito de fósforo a partir dos detergentes e de outros produtos nos cursos de água, tem-se tido uma grande preocupa-

ção em retirar os fosfatos dos produtos detergentes.

Contudo, as tentativas para substituir o agente de enchimento fosfato a partir das composições líquidas tixotrópicas para máquinas de lavar louça automáticas do tipo usado pelo signatário deste requerimento e que incluem tipicamente 0 a 3% de agente de espessamento argila - geralmente do tipo esmectite que sofre tumefacção pela água; 10 a 25% de silicato de metal alcalino; 0 a 0,5% de estabilizador do ácido gordo; pequenas quantidades de agentes de branqueamento, detergente estável em relação ao agente de branqueamento, agente anti-espuma estável em relação ao agente de branqueamento, carbonato de sódio, soda caustica, etc., e cerca de 20 a 25% de sal fosfato de metal alcalino com agente de enchimento detergente, resultaram em perda das propriedades tixotrópicas e usualmente agravamento da performance (acção) de limpeza. Embora os mecanismos exactos da disrupção das propriedades reológicas causando perda de tixotropina não tenham sido completamente elucidados parece que existe pelo menos uma certa interação entre as partículas do agente de enchimento fosfato suspensas e os outros ingredientes da formulação, especialmente o agente de espessamento argila e o ácido gordo ou estabilizador do sal de ácido gordo e esta interação contribui para o aumento da tensão produzida e da viscosidade plástica, da composição.

O presente invento baseia-se na surpreendente descoberta de que propriedades reológicas e estabilidade física, isto é resistência à separação de fase, sedimentação, etc., semelhantes às existentes nas composições anteriores ADD aquosas líquidas constituídas por fosfatos, podem ser conseguidas incluindo na composição aluminossilicato de zeólito como um agente de enchimento detergente insolúvel na água inorgânico misturado com um polímero contendo grupo carboxilo, solúvel na água, estável em relação ao agente de branqueamento como um agente reológico multifuncional



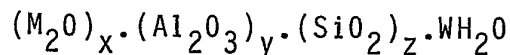
e agente de enchimento detergente e aumentando o nível de silicato de metal alcalino para mais do que 25% em peso. Ao mesmo tempo, podem-se conseguir aperfeiçoamentos na performance (acção) em relação às manchas e formação de película (isto é menos manchas e redução da formação de película).

Embora as composições do presente invento não apresentem propriedades tóxicas, elas apresentam propriedades viscoelásticas e têm um ponto de cedência (a tensão máxima numa curva de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento) suficientemente elevado para que essas composições não fluam sob a forma exercida pelo seu próprio peso., isto é forças gravitacionais. Assim, as composições do invento podem ser facilmente derramadas para um elemento fornecedor de uma máquina de lavar louça automática e não fluirão até se aplicar uma tensão de cisalhamento suficientemente elevada, tal como a força do jacto de água batendo no interior do elemento de distribuição durante o ciclo de dispersão.

Evidentemente, compreende-se que quando não é necessária uma estabilidade física durante longos períodos de várias semanas ou meses e quando não é necessário proporcionar uma solução altamente espessada, os níveis elevados de silicato, o agente de espessamento argila e/ou ácido gordo ou estabilizador de ácido gordo podem ser omitidos da formulação sem afectarem prejudicialmente a performance (actuação) de limpeza proporcionada pelo agente de enchimento aluminossilicato de zeolito e pelo polímero estável em relação ao agente de branqueamento contendo grupo carboxilo (ou seu sal) solúvel na água.

Os agentes de enchimento que são aqui úteis são os aluminossilicatos insolúveis na água, tanto do tipo cristalino como amorfo. São descritos vários zeolitos cristalinos na Patente Britânica No.1.504.168, Patente dos E.U.A. No.4.409.136 e Patentes Canadianas Nos.1.072.835 e 1.087.477, todas elas aqui incorporadas como referência para

essas descrições. Um exemplo de zeólitos amorfos aqui úteis podem ser encontrados na Patente Belga 835.351 e esta patente também, é aqui incorporada como referência. Os zeólitos têm geralmente a fórmula

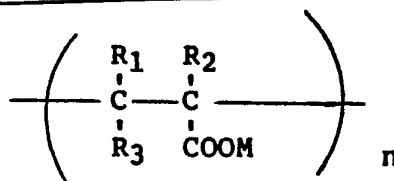


em que X é 1, y varia entre 0,8 e 1,2 e é de preferência 1, z varia entre 1,5 e 3,5 ou mais e de preferência entre 2 e 3 e w varia entre 0 e 9, de preferência entre 2,5 e 6 e M é um metal alquilo, de preferência sódio ou potássio, especialmente de preferência sódio. Um zeólito típico é do tipo A ou tem uma estrutura semelhante, sendo o tipo 4A particularmente preferido. Os aluminossilicatos preferidos possuem capacidades de permuta iônica de cerca de 200 miliequivalentes por grama ou mais, por exemplo 400 meq/g.

O agente de enchimento aluminossilicato de zeólito pode estar presente nas formulações nas mesmas quantidades que foram reputadas úteis para os agentes de enchimento fosfatos de metal alcalino, variando geralmente entre cerca de 5 e 35 por cento em peso, de preferência entre cerca de 20 e 30 por cento em peso.

Os polímeros solúveis na água estáveis em relação ao agente de branqueamento contendo grupo carboxili aqui úteis incluem, por exemplo, os homopolímeros e copolímeros de ácido acrílico e os seus sais. Estes materiais são geralmente comercialmente disponíveis e podem ser descritos como se segue.

Os polímeros de ácido poliacrílico e os seus sais que podem ser usados compreendem polímeros de baixo peso molecular solúveis na água tendo a fórmula



em que R_1 , R_2 e R_3 podem ser iguais ou diferentes e podem ser hidrogênio, C_1 - C_4 alquilo inferior, ou suas combinações; n é um número variando entre 5 e 250, de preferência entre 10 e 150, e com maior preferência entre 20 e 100; e M representa hidrogênio, ou um metal alcalino, tal como sódio ou potássio. O substituinte preferido para M é sódio.

Os grupos R_1 , R_2 e R_3 preferidos são hidrogênio, metilo, etilo e propilo. O monômero acrílico preferido é aquele em que R_1 e R_3 são hidrogênio, por exemplo ácido acrílico, ou quando R_1 e R_3 são hidrogênio e R_2 é metilo por exemplo monômero de ácido metacrílico.

O grau de polimerização, isto é o valor de n , é geralmente determinado pelo limite compatível com a solubilidade do polímero ou copolímero na água. Os grupos terminais ou finais do polímero ou copolímero não são de importância crítica e podem ser H, OH, CH_3 ou um hidrocarboneto de baixo peso molecular.

Típicamente os copolímeros de ácido poliacrílico podem incluir copolímeros de, por exemplo, ácido acrílico ou de ácido metacrílico e um anidrido de ácido poliacarboxílico ou ácido, tal como anidrido succínico, ácido

maleico, anidrido maleico, ácido cítrico, etc. São preferidos copolímeros de ácido acrílico ou metacrílico com anidrido maleico.

O monômero de ácido acrílico ou de ácido metacrílico compreende 40-60 por cento em peso, por exemplo cerca de 50 por cento em peso do copolímero com um ácido ou anidrido policarboxílico.

O polímero de ácido poliacrílico pode ter um peso molecular (peso médio) de 500 ou 1.000 a 25.000 de preferência 1.500 a 15.000 e especialmente de preferência 2.000 a 10.000. Os copolímeros podem ter pesos moleculares elevados, por exemplo, até cerca de 100.000.

Exemplos específicos de polímeros de ácido poliacrílico que podem ser usados incluem os polímeros de ácido acrílico Acrysol LMW de Rohm and Haas, tais como o Acrysol LMW-45NX, um sal de sódio neutralizado, que tem um peso molecular de cerca de 4.500 e Acrysol LMW-20NX, um sal de sódio neutralizado, que tem um peso molecular de cerca de 2.000.

Um exemplo específico de copolímero de ácido poliacrílico que pode ser usado é Sokalan CP5 (a partir de BASF) que tem um peso molecular de cerca de 70.000 e que é o produto de reação de mais ou menos os mesmos moles de ácido metacrílico e de anidrido maleico que foi completamente neutralizado para formar o seu sal de sódio.

Os polímeros e copolímeros atrás referidos podem ser produzidos por processos conhecidos na técnica. Ver, por exemplo, a Patente dos E.U.A. Nº. 4.203.858.

Verificou-se que os polímeros estáveis em relação ao agente de branqueamento contendo grupo car-

boxilo solúvel na água proporcionam três funções primárias nas composições detergentes líquidas para máquinas de lavar roupa automáticas deste invento; controlo reológico; isolamento do cálcio; e dispersão da sujidade.

Como agente de controlo reológico, o aditivo polímero funciona aparentemente como um agente de espessamento e juntamente com os elevados níveis de silicato de metal alcalino, argila (quando presente) e ácido gordo ou sal (quando presente), comunica viscoelasticidade à composição e uma viscosidade plástica variando entre cerca de 200 e 10.000 centipoises, de preferência 2.000 e 8.000 centipoises, ou seja 5.000 centipoises. As desejadas variações da viscoelasticidade e da viscosidade plástica são melhor conseguidas quando o peso molecular não é superior a 10.000, especialmente entre 2.000 e 10.000, ou seja entre cerca de 4.000 e 5.000.

Como agente de isolamento do cálcio é importante que o polímero possua uma solubilidade na água especialmente boa. Aqui de novo, são conseguidos melhores resultados quando o polímero tem um peso molecular de 10.000 ou menos, especialmente entre 2.000 e 10.000.

De um modo semelhante ao de um agente que dispersa a sujidade contribuindo para a desejada melhoria das propriedades anti-mancha e anti-formação de película, os pesos moleculares do aditivo polímero variam de preferência entre 2.000 e 10.000.

A quantidade de aditivo polímero ou copolímero de ácido poliacrílico necessária para se conseguir o desejado aumento da estabilidade física e da performance (acção) de limpeza dependerá de factores tais como a natureza do ácido gordo ou sal (quando presentes), da natureza e quantidade do agente de espessamento argila (quando presente), do composto activo detergente, do agente de branqueamento,

assim como das condições previstas de armazenamento e de envio (distribuição).

Geralmente, contudo, as quantidades de aditivo polímero ou copolímero de ácido acrílico que podem ser usadas variam entre cerca de 0,5 e 10% em peso, de preferência entre cerca de 0,80 e 8,0 por cento em peso, especialmente de preferência entre cerca de 2 e 6 por cento em peso.

O material activo detergente aqui útil deve ser estável na presença de agente de branqueamento com cloro, especialmente agente de branqueamento hipoclorito, e são preferidos os do tipo surfactante dispersível na água sulfóxido ou betaina, óxido de fosfina, óxido de amina, aniônicos orgânicos, sendo os mais preferidos os aniônicos mencionados em primeiro lugar. São usados em quantidades que variam entre cerca de 0,1 e 5%, de preferência entre cerca de 0,3 e 2,0%. Os surfactantes particularmente preferidos aqui referidos são mono e/ou dissulfatos óxido difenílico mono- e/ou di-(C₈-C₁₄) alquilo de metal alcalino lineares ou ramificados comercialmente disponíveis por exemplo como DOWFAX (nome comercial registado) 3B-2 e DOWFAX 2A-1. Em geral, os sulfonatos de parafina têm tendência para aumentar indevidamente a viscosidade provocando problemas de força de cisalhamento. Além disso, o surfactante deve ser compatível com os outros ingredientes da composição. Outros surfactantes apropriados incluem os sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo e sulfatos de sec.-alquilo primários. Exemplos incluem C₁₀-C₈ alquilo sulfatos de sódio, tais como dodecilsulfato de sódio e alcóolsulfato sebáceo de sódio; C₁₀-C₁₈ alcanosulfonatos de sódio, tais como hexadecil-1-sulfonato de sódio e C₁₁-C₁₈ alquilbenzenossulfonatos de sódio, tais como dodecilbenzenossulfonatos de sódio. Podem ser utilizados os correspondentes sais de potássio.

Tal como outros surfactantes ou detergentes apropriados, os surfactantes de óxido de amina têm tipicamente a estrutura R_2R^1NO , em que R representa um grupo alquilo inferior, por exemplo, metilo, e R^1 representa um grupo alquilo de cadeia longa de 8 a 22 átomos de carbono, por exemplo, um grupo laurilo, miristilo, palmitilo ou cetilo. Em vez de um óxido de, amina, pode ser usado um correspondente surfactante óxido de fosfina R_2R^1PO ou sulfóxido RR^1SO . Os surfactantes betaina têm tipicamente a estrutura $R_2R^1N - R''COO-$, em que cada R representa um grupo alquilo inferior tendo entre 1 e 5 átomos de carbono. Exemplos específicos destes surfactantes são óxido de laurildimetilamina, óxido de miristildimetilamina, os correspondentes óxidos e sulfóxidos fosfitos, e as correspondentes betainas, incluindo acetato de dodecildimetilamônio, pentanoato de tetradecildietilamônio, hexanoato de hexadecildimetilamônio, etc. Quanto à biodegradabilidade, os grupos alquilo nestes surfactantes devem ser lineares, e esses compostos são preferidos.

Os surfactantes do tipo anterior, todos bem conhecidos nesta técnica, são descritos, por exemplo, nas Patentes dos E.U.A. Nº. 3.985.668 e 4.271.030.

Embora qualquer composto de branqueamento com cloro possa ser utilizado nas composições deste invento, tais como isocianurato de dicloro, dicloro-dimetil hidantoina, ou TSP clorinado, é especialmente preferido hipoclorito de metal alcalino por exemplo potássio, lítio, magnésio e especialmente sódio. A composição deve conter suficiente composto branqueador com cloro para proporcionar cerca de 0,2 a 0,4% em peso de cloro disponível, tal como é determinado, por exemplo, pela acidificação de 100 partes da composição com ácido clorídrico em excesso. Uma solução contendo cerca de 0,2 a 4,0% em peso de hipoclorito de sódio contem ou proporciona aproximadamente a mesma percentagem de cloro disponível. É especialmente preferido cerca de 0,8 a 1,6% em peso

de cloro disponível. Por exemplo, solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) com entre cerca de 11 e cerca de 13% de cloro disponível em quantidades de cerca de 3 a 20%, de preferência cerca de 7 a 12%, pode ser usada com vantagem.

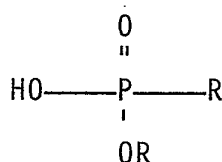
O silicato de sódio ou potássio, que proporciona alcalinidade e protecção das superfícies duras, tais como o brilho e o padrão da porcelana fina, é normalmente utilizado numa quantidade variando entre cerca de 2,5 e 20 ou 25 por cento em peso. Com níveis superiores a cerca de 10 por cento em peso o silicato também proporciona uma acção anti-mancha aumentada.

Contudo, para uma viscoelasticidade preferida das composições detergentes para máquinas de lavar louça aquosas líquidas fisicamente estáveis deste invento é essencial incorporar quantidades do silicato de metal alcalino em excesso em relação às quantidades normalmente utilizadas, especialmente mais do que 25 por cento em peso, por exemplo, entre cerca de 28% e 40%, especialmente entre cerca de 30 e 38%, em peso da composição.

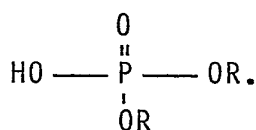
O silicato de sódio é geralmente adicionado sob a forma de uma solução aquosa, de preferência tendo uma relação $\text{NaO}:\text{SiO}_2$ de cerca de 1:2,2 a 1:2,8, por exemplo, 1:2,4. A maior parte dos outros componentes da composição, especialmente NaOH, hipoclorito de sódio e depressor da formação de espuma podem também ser adicionados sob a forma de uma dispersão ou solução aquosa.

A inibição da formação de espuma é importante para aumentar a eficácia da máquina de lavar louça e minimizar os efeitos desestabilizadores que podem ocorrer devido à presença de excesso de espuma no interior da máquina durante a utilização. A espuma pode ser suficientemente reduzida por meio de selacção apropriada do tipo e/ou quantidade

do material activo detergente, o principal componente produtor de espuma. O grau da formação de espuma depende também de certo modo da dureza da água de lavagem na máquina pelo que um ajustamento apropriado das proporções de NaTPP que têm um efeito amaciador da água pode ajudar a proporcionar o desejado grau de inibição de formação de espuma. Contudo, é geralmente preferido incluir um depressor ou inibidor da formação de espuma estável em relação ao agente de branqueamento com cloro. Particularmente eficaz neste aspecto, em que se pode tolerar um certo conteúdo de fósforo, são os ésteres de ácido fosfónico alquílico com a fórmula



e especialmente os ésteres de fosfato ácido alquílico com a fórmula



Nas fórmulas atrás referidas, um ou ambos os grupos R em cada tipo de éster podem representar independentemente um grupo C₁₂-C₂₀ alquílo. Os derivados etoxilados de cada tipo de éster por exemplo, os produtos de condensação de um mole de éster com 1 a 10 moles, de preferência 2 a 6 moles, com maior preferência 3 ou 4 moles de óxido de etileno podem também ser usados. Alguns exemplos dos atrás referidos são disponíveis comercialmente, tais como os produtos SAP de Hooker e LPKn-158 de Knapsack. Podem ser utilizadas misturas dos dois tipos, ou

de quaisquer outros tipos estáveis em relação aos agentes de branqueamento com cloro, ou misturas de mono- e di-ésteres do mesmo tipo. E especialmente preferida uma mistura de ésteres fosfato de ácido mono- e di- C_{16} - C_{18} alquilico tais como fosfatos de ácido monostearílico/distearílico 1,2/1, e os seus condensados com 3 a 4 mole de óxido de etileno. Quando utilizado, proporções de 0,01 a 0,5 por cento em peso, de preferência 0,02 a 0,4 por cento em peso, especialmente cerca de 0,1 a 0,2 por cento em peso, do depressor de formação de espuma na composição são típicas, variando geralmente a relação de pesos entre o componente detergente activo e o agente depressor de espuma entre cerca de 20:1 e 4:1 e de preferência entre cerca de 10:1 e 5:1. Com estes níveis baixos de agente anti-formação de espuma, o conteúdo total de fósforo na composição será geralmente e de preferência de não mais que 0,01 por cento em peso, tendo como base a composição total.

Quando se deseja excluir totalmente o fósforo pode-se utilizar qualquer um dos agentes anti-formação de espuma de silicone compatíveis com o agente de branqueamento.

Nas composições LADD espessadas preferidas deste invento, o espessamento é proporcionado por argilas inorgânicas, que sofrem tumefacção pela formação de colóide dos tipos esmectite e/ou atapulgite. Estes materiais podem geralmente ser usados em quantidades de cerca de 0,1 a 10, de preferência de 1 a 5, por cento em peso, para conferir as propriedades desejadas. Contudo, na presença dos estabilizadores do ácido gordo ou do sal metálico do ácido gordo, podem ser usadas menores quantidades das argilas formadoras de colóides inorgânicos dos tipos esmectite e/ou atapulgite. Por exemplo, quantidades de argila variando entre cerca de 0,1 e 3%, de preferência 0,1 e 2,5%, especialmente 0,1 a 2%, são geralmente suficientes para se conseguir as desejadas propriedades viscoelásticas quando usadas em combinação com o estabili-

zador ácido gordo (ou sal de ácido gordo), e outros ingredientes.

As argilas esmectite incluem montmorillonite (bentonite), Hectorite, atapulgite, esmectite, saponite, etc. As argilas montmorillonite são preferidas e encontram-se disponíveis com nomes comerciais, tal como Thixogel (nome comercial registada) Nº. 1 e Gelwhite (nome comercial registado) GP, H, etc., de Georgia Kaolin Company; e ECCAGUM (nome comercial registado) GP, H., de Luthern Clay Products. As argilas atapulgite incluem os materiais que se encontram disponíveis comercialmente com o nome comercial Attagel (nome comercial registado), isto é Attagel 40, Attagel 50 e Attagel 150 de Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. São também úteis aqui misturas dos tipos esmectite e atapulgite com relações de pesos variando entre 4:1 e 1:5. São bem conhecidos na técnica agentes de espessamento ou de suspensão dos tipos atrás referidos.

A estabilidade física, isto é a resistência à separação de fase, sedimentação, etc., destas composições ADD aquosas líquidas podem ser significativamente melhoradas adicionando à composição uma pequena mas eficaz quantidade de um ácido gordo de cadeia longa ou um seu sal metálico. Efectivamente, nas condições de pH alcalino preferido das composições de LADD, isto é pH 10,5 a 13,5, os ácidos gordos serão convertidos nos sais de metal alcalino correspondentes.

Os ácidos gordos de cadeia longa preferidos são os ácidos gordos alifáticos mais elevados tendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, com maior preferência de cerca de 10 a 20 átomos de carbono, e com especial preferência de cerca de 12 a 18 átomos de carbono, inclui si-vé do átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo. O radical alifático pode ser saturado ou não saturado e pode ser

saturado ou não saturado e pode ser linear ou ramificado. São preferidos os ácidos gordos saturados de cadeia linear. Podem ser usadas misturas de ácidos gordos, tais como os derivados de fontes naturais, tais como o ácido gordo sebáceo, ácido gordo de côco, ácido gordo de soja, etc., ou derivados de fontes sintéticas disponíveis a partir de processos de produção industrial.

Assim, exemplos de ácidos gordos incluem, por exemplo, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eicosanoico, ácido gordo sebáceo, ácido gordo de côco, ácido gordo de soja, misturas destes ácidos, etc. São preferidos o ácido esteárico e ácidos gordos misturados.

Podem também ser usados os sais metálicos de ácidos gordos e pode ser usado qualquer um dos metais monovalentes e polivalentes. Os metais monovalentes incluem, por exemplo, os metais alcalinos, especialmente sódio e potássio. Os sais de sódio (sabões) são especialmente preferidos.

Os metais polivalentes preferidos são os metais polivalentes dos Grupos IIA, IIB e IIIB do Quadro Periódico dos Elementos, tais como magnésio, cálcio, alumínio e zinco, embora outros metais polivalentes incluindo os dos Grupos IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB, e VIII do Quadro Periódico dos Elementos possam também ser usados. Exemplos específicos desses outros metais polivalentes incluem Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. Geralmente os metais podem estar presentes no estado divalente ou polivalente. De preferência, os sais de metal polivalente são usados nos seus estádios de oxidação mais elevada. Naturalmente, para as composições LADD, assim como para quaisquer outras aplicações em que a composição do invento vá ou possa vir a estar em contacto com artigos usados para manufactura, armazenamen-

to ou serviço de produtos alimentares ou que por qualquer outro meio entrem em contacto com ou sejam consumidos por pessoas ou animais, o sal metálico deve ser seleccionado tomando em consideração a toxicidade do metal. Para esta finalidade, os sais de cálcio e de magnésio são especialmente altamente preferidos como aditivos alimentares geralmente inócuos.

Muitos destes sais metálicos encontram-se comercialmente disponíveis. Por exemplo, os sais de alumínio encontram-se disponíveis sob a forma triácida, por exemplo estearato de alumínio como triestearato de alumínio, $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. Os sais de monoácido, por exemplo monostearato de alumínio e sais de diácido, por exemplo diestearato de alumínio, e misturas de dois ou três dos sais mono-, di- e triácidos podem ser usados para aqueles metais, por exemplo Al, com valências de +3, e misturas dos sais mono- e diácidos podem ser usadas para esses metais, por exemplo Zn, com valências de +2. É mais preferido que os diácidos com os metais +2 valentes e os triácidos com os metais +3 valentes, e os tetraácidos com os metais +4 e os pentaácidos com os metais +5 valentes, sejam usados em quantidades predominantes.

Os sais metálicos, tal como foi atrás mencionado, encontram-se geralmente disponíveis comercialmente mas podem ser produzidos facilmente por exemplo, por saponificação de um ácido gordo, por exemplo gordura animal, ácido esteárico, etc. ou o correspondente éster de ácido gordo, seguindo-se o tratamento com um hidróxido ou com um óxido do metal polivalente, por exemplo, no caso de sal de alumínio, com alúmen, alumina, etc., ou por reacção de um sal de metal solúvel com um sal de ácido gordo solúvel.

O estearato de cálcio, isto é diestearato de cálcio, estearato de magnésio, isto é diestearato de magnésio, estearato de alumínio, isto é triestearato de alumínio e estearato de zinco, isto é diestearato de zinco,

são os estabilizadores de sal de ácido gordo polivalente preferidos.

Ácidos gordos misturados, tais como os ácidos que ocorrem naturalmente, por exemplo ácido de côco, assim como ácidos gordos misturados resultantes de processos de produção comercial são também usados com vantagem como fontes baratas mas eficazes de ácido gordo de cadeia longa.

Além disso, podem também ser usados os dímeros ou trímeros destes ácidos.

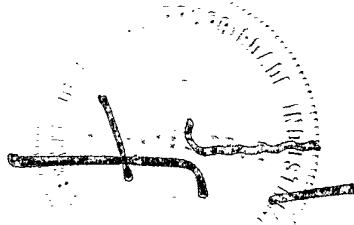
A quantidade de estabilizadores de ácido gordo ou de sal de ácido gordo para se conseguir a desejada melhoria da estabilidade física dependerá de factores tais como a natureza do ácido gordo (ou do seu sal), a natureza e quantidade do agente de espessamento argila, o composto activo detergente, sais inorgânicos, outros ingredientes LADD, assim como as condições previstas de armazenamento e envio (distribuição)

Geralmente, contudo, quantidades de agentes de estabilização do sal de ácido gordo de metal polivalente variando entre cerca de 0,02 e 1%, de preferência entre cerca de 0,06 e 0,8%, especialmente de preferência entre cerca de 0,08 e 0,4%, proporcionam a estabilidade a longo prazo e a ausência de fase de separação após repouso ou durante o transporte a temperaturas tanto baixas como elevadas como é desejado para um produto comercialmente aceitável.

Embora não desejado uma ligação com qualquer teoria em particular tal como o modo de actuação dos estabilizadores do ácido gordo (sal metálico), põe-se a hipótese de que estes estabilizadores, que em condições alcalinas, são sais aniônicos, interactuam com a superfície das

partículas da argila catiónica usada como agente de espessamento pelo que as metades de ácido gordo ajudam a manter as partículas de argila em suspensão. Além disso, dependendo das quantidades, proporções e tipos dos estabilizadores físicos e agentes de espessamento argilas, a adição de ácido gordo (ou do seu sal) não apenas faz aumentar a estabilidade física como também proporciona um aumento simultâneo na viscosidade aparente. Relações entre o ácido gordo (sal) e o agente de espessamento argila variando entre cerca de 0,08-0,4 por cento em peso do agente de espessamento argila são usualmente suficientes para proporcionar estes benefícios simultâneos e, desse modo, a utilização destes ingredientes nestas relações é mais preferida.

Geralmente, a eficácia de LADD relaciona-se directamente com (a) níveis disponíveis de cloro; (b) alcalinidade; (c) solubilidade no meio de lavagem; e (d) inibição da formação de espuma. É preferível aqui que o pH da composição LADD tenha pelo menos um valor de 9,5, com maior preferência entre cerca de 10,5 e 13,5 e com a maior preferência pelo menos cerca de 11,5. Com valores de pH relativamente inferiores, o produto LADD é frequentemente demasiadamente viscoso, isto é tem um aspecto sólido, não sendo assim rapidamente fluidizado sob os níveis de força de cisalhamento criados no interior do elemento fornecedor em condições normais de actuação da máquina. Essencialmente, a composição perde muita, se não toda, da sua característica viscoelástica. É assim frequentemente necessária a adição de NaOH para aumentar o pH acima das médias atrás referidas, e para aumentar as propriedades de fluidez. A presença de carbonato é também aqui frequentemente necessário, visto actuar como um tampão que ajuda a manter o desejado nível de pH. Contudo, deve-se evitar-se um excesso de carbonato, visto poder levar à formação de cristais de carbonato com formato de agulha, prejudicando desse modo a estabilidade, tixotropia e/ou detergência do produto LADD, e prejudicando também a distribuição do produto a



partir de, por exemplo, garrafas com tubo de compressão. A soda caustica (NaOH) tem ainda outra função, a de neutralizar o agente depressor da espuma ácido fosfórico ou fosfônico quando presente. Cerca de 0,5 a 3 por cento em peso de NaOH e cerca de 2 a 9 por cento em peso de carbonato de sódio na composição LADD são valores típicos, embora se deva notar que pode ser proporcionada uma suficiente alcalinidade pelo silicato de metal alcalino.

A quantidade de água contida nestas composições deve, evidentemente, ser nem tão elevada que produza uma indevida baixa viscosidade e fluidez, nem tão baixa que produza uma indevida elevada viscosidade e baixa fluidez, estando em ambos os casos as propriedades de viscoelasticidade diminuídas ou destruídas. Essa quantidade é rapidamente determinada por experimentação de rotina em qualquer caso particular, variando geralmente entre cerca de 25 e 75 por cento em peso, de preferência entre cerca de 55 e 65 por cento em peso, na totalidade, a partir de todas as fontes. A água deve também de preferência ser desionizada ou amaciada (tornada menos dura).

Outros ingredientes convencionais podem ser incluídos nestas composições em pequenas quantidades geralmente inferiores a cerca de 3 por cento em peso, tais como perfume, agentes hidrotrópicos, tais como benzeno tolueno xileno de sódio e sulfonatos cumeno, preservativos, corantes e pigmentos, etc., sendo todos eles, evidentemente, estáveis em relação ao composto para branqueamento com cloro e em relação à alcalinidade elevada (propriedades de todos os componentes). Especialmente preferidos para a coloração são as ftalocianinas clorinadas e polissulfuretos de silicato de alumínio que proporcionam, respectivamente, agradáveis tonalidades verdes e azuis. O TiO_2 pode ser utilizado para embranqueamento ou neutralização de tonalidades acessórias. Os abrasivos ou agentes de polimento devem ser evitados nas composições LADD

visto poderem deteriorar a superfície de louças objecto de vidro finos, etc.

De acordo com um método preferido para a produção destas composições, deve primeiro dissolver-se ou dispersar-se todos os sais inorgânicos, por exemplo carbonatos (quando utilizados), silicatos e zeólito, no meio aquoso. Os componentes de espessamento incluindo o polímero contendo grupo carboxilo e argila (quando presentes) são adicionados por último. O depressor da espuma (quando utilizado) é proporcionado preliminarmente sob a forma de uma dispersão aquosa, tal como acontece com o agente de espessamento. A dispersão depressora da espuma, a soda caustica (quando utilizada) e sais inorgânicos são primeiro misturados a temperaturas elevadas em solução aquosa (água desionizada) e, em seguida, arrefecidos, usando agitação completa. O agente de branqueamento, o surfactante, ácido gordo (ou o seu estabilizador sal metálico), polímero e dispersão espessante à temperatura ambiente são em seguida adicionados à solução arrefecida (25-35°C). Com exclusão do composto para branqueamento com cloro, a concentração total de (sal por exemplo silicato e carbonato de sódio) é geralmente de cerca de 20 a 50 por cento em peso, de preferência 25 a 40 por cento em peso na composição.

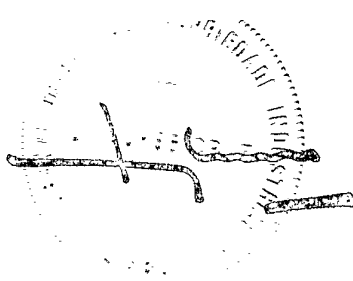
Um outro método altamente preferido para misturar os ingredientes das formulações LADD envolve primeiro a formação de uma mistura de água, supressor da espuma, detergente, polímero contendo grupo carboxilo, ácido gordo ou sal de argila. Estes ingredientes são misturados entre si até se alcançarem condições de cisalhamento elevado, de preferência começando à temperatura ambiente, para formar uma dispersão uniforme. Nesta porção pré-misturada, os restantes ingredientes são introduzidos em condições de mistura com baixo cisalhamento. Por exemplo, a quantidade requerida da pré-mistura é introduzida num misturador de baixo cisalhamento e em seguida os restantes ingredientes são adicionados, com mistura, quer sequencialmente quer simultaneamente.

De preferência, os ingredientes são adicionados sequencialmente, embora não seja necessário completar a adição da totalidade de um ingrediente antes de começar a adicionar o ingrediente seguinte. Além disso, um ou mais dos ingredientes podem ser divididos em porções e adicionados em diferentes alturas. Foram obtidos bons resultados adicionando os restantes ingredientes na sequência que se segue: hidróxido de sódio, carbonato de metal alcalino, silicato de sódio, aluminossilicato de zeólito, agente de branqueamento (de preferência hipoclorito de sódio) e hidróxido de sódio.

As composições ADD líquidas deste invento são utilizadas rapidamente de um modo conhecido para a lavagem de louça, outros utensílios de cozinha, etc., na máquina de lavar louça automática, e proporcionando com um distribuidor apropriado de detergente, num banho de lavagem aquoso contendo uma quantidade eficaz da composição.

Embora o invento tenha sido particularmente descrito em relação com a sua aplicação a detergentes para máquinas de lavar louça automáticas será rapidamente compreendido por qualquer especialista nesta técnica que com ou sem os benefícios da viscoelasticidade e estabilidade física que são obtidos pelas quantidades adicionais de silicato de metal alcalino e pela interacção da argila e do ácido graxo, as vantagens de limpeza proporcionadas pela combinação de detergente estável em relação ao agente de branqueamento, agente de branqueamento, e agente de enchimento zeólito e polímero contendo grupo carboxilo solúvel na água, estável em relação ao agente de branqueamento tornam as composições deste invento úteis como um tipo geral de composição para limpeza de louça, objectos de vidro, cutelaria, tachos, panelas, etc.

A performance (acção) de limpeza, em termos de remoção de uma ampla gama de manchas de comida, da composição do invento é comparável ou ligeiramente superior à dos detergentes com agentes de enchimento polifosfato de me-



tal alcalino, por exemplo tripolifosfato de sódio. Por exemplo em testes de limpeza contra vários resíduos alimentares, alguns deles cozinhados, incluindo ovo, manteiga de amendoim, chá, café, leite, leite chocolateado, sumo de tomate, arroz, mistura de arroz/queijo, molho branco, farinha de aveia e espinafres, a composição LADD do invento alcançou uma limpeza ligeiramente superior ou igual limpeza para 14 a 16 nódos de comida em vários substratos (copos, chávenas, cutelaria, pratos, tachos) e apenas ligeiramente inferior para as nódos de leite chocolateado e arroz cozinhado em tachos.

Além disso, tal como será indicada no exemplo que se segue, as composições deste invento são geralmente superiores às composições com agente de enchimento fosfato em termos de formação de manchas e de película.

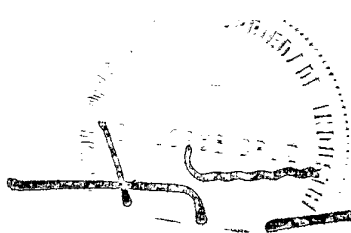
O invento pode ser posto em prática de várias maneiras e foi descrito um determinado número de apresentações específicas a fim de ilustrar o invento como referência o exemplo acompanhante.

Todas as quantidades e proporções aqui referidas são em peso das composições e não ser que indicado de um modo diferente.

EXEMPLO

São preparadas as duas composições que se seguem a fim de comparar as propriedades da composição do invento com uma composição semelhante com agente de enchimento fosfato.

<u>Componente</u>	<u>Série Nº.1 Inventor</u>	<u>Serie Nº. 2 Inventor</u>
Água, desionizada	16,44	30,44
Ácido esteárico	0,10	0,10
Argila esmectite (Van Gel ES)	1,50	1,50
Silicato de Sódio (47,5% de solução de Na ₂ O:SiO ₂ relação de 1:2,4)	35,00	25,00
Tripolifosfato de sódio (substancialmente anidro, isto é cerca de 3% de humidade)	-----	12,00
Tripolifosfato de sódio hexahidrato	-----	12,00
Aluminossilicato de zeolito	24,00	-----
Carbonato de sódio, anidro	6,00	6,00
Hipoclorito de sódio (1% cloro disponível)	9,00	9,00
Surfactante (Dowfax 3B-2, 45% de solução aquosa de mono- e di-decil dissulfato- nato de Na)	0,80	0,80
Agente anti-espuma (Knapsack LPKn 158, mistura de ésteres mono- e di-estearil (C ₁₆ -C ₁₈) alquilo de ácido fosfórico, relação molar de cerca de 1:1,3)	0,16	0,16
Solução de soda caustica (50% de NaOH)	3,00	3,00
Poliacrilato de sódio (MW=4.500) (solução a 45%)	4,00	-----
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>



Cada uma das formulações das Séries 1 e 2 são testadas para comparar a performance (acção) de limpeza (formação de manchas e películas sobre os objectos de vidro) usando uma máquina de lavar louça Kenmore com 100 gramas de objectos de vidro usando água da torneira temperatura a 130°F e 120 ppm de dureza. O processo do teste é descrito em ASTM D3566-79, exceptuando o facto de apenas serem usados quatro ciclos de limpeza. A formação de películas e de manchas é avaliada de acordo com as escalas que se seguem:

Escala de Avaliação da Película

1. Melhor, nenhuma película aparente
2. Ligeira película, tornando-se aparente
3. Película aparente, em aumento
4. Aumento continuado de película significativa
5. Película tornando-se excessiva
6. Elevada película, excessiva produção
7. Aumento continuado de película excessiva

Escala de Avaliação da Mancha

- A. Melhor - nenhuma mancha
 - B. Muito poucas manchas aparentes
 - C. Nítidas
 - D. Cobertura significativa de aproximadamente 50%.
- Os resultados são indicados a seguir:

Grau de Performance (Acção)

<u>Ciclo</u>	<u>Manchas</u>		<u>Películas</u>	
	<u>Série 1</u>	<u>Série 2</u>	<u>Série 1</u>	<u>Série 2</u>
1	A,B	B	1,2	1,2
2	A;B	B	1,2	1,2
3	A,B-B	B-C	1,2	1,2
4	B	B-C	2	2

Serão obtidos resultados semelhantes aos atrás descritos se se substituir o poliacrilato por copolímero de ácido metacrílico/anidrido maleico, por exemplo Sokolan CP5.



REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de uma composição de limpeza líquida aquosa estruturada com nenhum ou pouco conteúdo em fósforo caracterizado por se incluir na referida composição água, detergente orgânico dispersível em água, estável em presença de branqueador à base de cloro, silicato de metal alcalino, branqueador de cloro e estruturador para detergentes, em que o referido estruturador para detergentes compreende uma mistura de um zeólito de aluminossilicato e um polímero estável na presença do branqueador, solúvel na água, contendo grupos carboxilo.

2ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o polímero estável em presença do branqueador ser um polímero de ácido poliacrílico ou de poliacrilato e ter um peso molecular variando entre cerca de 1.000 e cerca de 25.000.

3ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o polímero estável em presença do branqueador ter um peso molecular variando entre cerca de 2.000 e cerca de 10.000.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o estruturador para detergentes compreender entre cerca de 5 e cerca de 35% em peso do zeólito de aluminossilicato e entre cerca de 0,5 e 10% em peso de polímero estável em presença de branqueador.

5ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incluir ainda na referi-

da composição um agente de espessamento à base de argila formadora de colóides inorgânica.

6ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se incluir ainda na referida composição um ácido carboxílico alifático C_8 a C_{22} ou um seu sal.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incluir ainda na referida composição um depressor da formação de espuma estável em presença do branqueador.

8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o depressor da formação de espuma compreender um éster fosfato ácido de alquilo ou um éster alquílico de ácido fosfônico contendo um a dois grupos C_{12} - C_{20} alquilo, ou uma sua mistura.

9ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se obter uma composição sem fósforo.

10ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por se incluir ainda na referida composição um depressor da formação de espuma à base de silicone.

11ª. - Processo para a preparação de uma composição detergente líquida aquosa espessada para máquinas de lavar louça automáticas contendo não mais do que

cerca de 0,01% em peso de fósforo, caracterizado por se incluir na referida composição, aproximadamente, em peso,

- (a) 5 a 35% de zeólito de aluminossilicato;
 - (b) mais de 25% de silicato de sódio;
 - (c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
 - (d) 0,1 a 5% de material activo detergente orgânico, dispersível em água, estável em presença do branqueador;
 - (e) 0 a 5% de depressor da formação de espuma estável em presença de branqueador;
 - (f) composto branqueador à base de cloro numa quantidade que proporcione cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
 - (g) 0 a 3% de um agente de espessamento à base de argila formadora de colóides inorgânicos;
 - (h) 0 a 0,5% de um ácido gordo alifático tendo de 8 a 22 átomos de carbono, seus dímeros ou seus trímeros, ou seus sais metálicos;
 - (i) 0 a 8% de hidróxido de sódio;
 - (j) 0,5 a 10% de um polímero contendo grupos carboxilo, solúvel na água; estável em presença do branqueador; e
 - (k) água;
- tendo a referida composição um pH de pelo menos 9,5.

12^a. - Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o polímero estável em presença do branqueador ser um polímero de ácido poliacrílico ou de poliacrilato e ter um peso molecular variando entre cerca de 1.000 e cerca de 25.000.

13^a. - Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o polímero estável em presença do branqueador ter um peso molecular variando entre cer-

ca de 2.000 e cerca de 10.000.

14ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por se incluir na referida composição 0,03 a 0,5% do referido ácido gordo alifático ou no seu sal (h) e 0,1 a 3% do referido agente de espessamento à base de argila (g).

15ª. - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o ácido gordo ser ácido esteárico ou um seu sal e a argila ser uma argila esmectite ou uma argila atapulgite.

16ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o composto branqueador à base de cloro (f) ser hipoclorito de sódio.

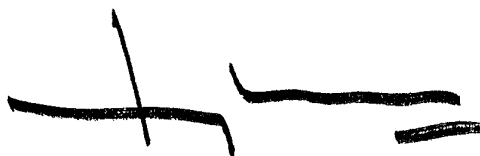
17ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por se incluir na referida composição pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso do agente depressor da formação de espuma (e).

18ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o agente depressor da formação de espuma ser um éster fosfato ácido de alquila ou um éster alquílico de ácido fosfônico contendo um ou dois grupos C₁₂-C₂₀ alquila, ou uma sua mistura.

19ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por se obter uma composição

tendo um pH de cerca de 10,5 a cerca de 13,5.

Lisboa, 21 de Setembro de 1988



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA