

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º** 86 717

**REQUERENTE:** COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, norte-americana,  
com sede em 300 Park Avenue New York, New  
York 10022, Estados Unidos da América do Norte.

**EPÍGRAFE:** "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES AQUO  
SAS TIXOTROPICAS À BASE DE ARGILA CONTENDO  
ESTABILIZADORES DE SAIS DE METAL DE ACIDOS  
GORDOS E DE POLIFOSFATOS DE POTÁSSIO".

**INVENTORES:** Julien Drapier, Chantel Gallant e Daniel Van  
de Gaer.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris  
de 20 de Março de 1883. Estados Unidos da América em 12 de Feve-  
reiro de 1987, sob o nº 013996.



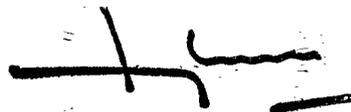
MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma suspensão aquosa tixotrópica à base de argila. Mais especificamente, o invento diz respeito à utilização de polifosfatos de potássio e sais de metal de ácidos gordos de cadeia longa como estabilizadores

=====  
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY.,

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS TIXOTRÓPICAS À BASE DE ARGILA CONTENDO ESTABILIZADORES DE SAIS DE METAL DE ACIDOS GORDOS E DE POLIFOSFATOS DE POTASSIO"



físicos para suspensões aquosas tixotrópicas à base de argila. A estabilidade física e as variações das propriedades reológicas de composições líquidas de tipo gel à base de montmorilonite, atapulgite, hectorite ou outra argila inorgânica que forma colóides ou outro espessante tixotrópico melhoram grandemente quando se incorpora na composição pequenas quantidades, tais como cerca de 1,0-2,0%, em peso, de polifosfatos de potássio e pequenas quantidades, tais como 0,2 ou 0,4%, em peso, de estearato de cálcio, magnésio, alumínio ou zinco ou outro sal de metal polivalente de um ácido gordo de cadeia longa. As composições aquosas contendo sais estruturadores inorgânicos e outros sais inorgânicos funcionais, agente de branqueamento à base de cloro, detergente estável em presença do agente de branqueamento, espessante tixotrópico e polifosfatos de potássio e sal de metal polivalente de um ácido gordo, como estabilizantes físicos, permanecem estáveis face às variações das propriedades reológicas com o tempo e separação de fases por períodos superiores a doze semanas a uma vasta gama de temperaturas. As propriedades tixotrópicas podem ser mantidas ou melhoradas quando se utilizam quantidades inferiores, nomeadamente 0,20 a 0,5% do espessante tixotrópico de argila do que na ausência do estabilizador físico à base de polifosfato de potássio. O invento diz ainda respeito à sua utilização como composições líquidas, de tipo gel, para máquinas automáticas de lavar louça.

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma suspensão aquosa tixotrópica à base de argila, com uma melhor estabilidade física. Mais especificamente, o invento diz respeito ao emprego de polifosfatos de potássio e de sais de metal de ácidos gordos de cadeia longa, como estabilizadores físicos para suspensões aquosas tixotrópicas à base de argila.

A adição de pequenas quantidades efectivas de polifosfato de potássio e de pequenas quantidades efectivas de sais de metal polivalente de ácidos gordos de cadeia longa melhora significativamente a estabilidade física e as variações das propriedades reológicas, provocadas pelo tempo, de composições detergentes com suspensões aquosas tixotrópicas à base de argila. As propriedades tixotrópicas podem ser mantidas ou tornarem-se melhores quando se utilizam níveis pequenos, tais como 0,25 a 0,50% de espessante tixotrópico à base de argila do que na ausência do estabilizador de polifosfatos de potássio.

O presente invento diz especificamente respeito a composições detergentes para a lavagem automática de louça, tendo propriedades tixotrópicas, uma melhor estabilidade química e física, uma melhor estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo, e com uma maior viscosidade aparente, e que são facilmente dispersíveis no meio de lavagem, proporcionando uma limpeza eficaz de pratos, copos, porcelana e ~~afins~~.

Os detergentes comercialmente disponíveis para máquinas de lavar louça domésticas apresentados em forma de pó têm diversas desvantagens, por ex., composição não uniforme; operações dispendiosas necessárias ao seu fabrico; tendência para empastar em armazém a elevadas humidades, resultando na formação de torrões que são difíceis de dispersar; poeira, uma fonte de particular irritação para os utilizadores que sofrem de alergias; e tendência para

empastar no dispositivo de distribuição da máquina.

A actividade recente de investigação e desenvolvimento tem-se centrado na forma em gel ou "tixotrópica" de tais composições, por ex., desengorduradores e produtos para máquinas automáticas de lavar louça caracterizados como pastas tixotrópicas. Os produtos para máquina de lavar louça assim apresentados estão principalmente sujeitos a objecções por serem insuficientemente viscosos para permanecerem "ancorados" no corpo de distribuição da máquina de lavar louça. De forma ideal, as composições de limpeza tixotrópica devem ser altamente viscosas em estado de repouso, ter natureza plástica de "Bingham" e ter valores de cedência relativamente elevados. No entanto, quando sujeitas a tensões de corte, nomeadamente quando são agitadas num recipiente ou espremidas através de um orifício, elas devem fluidificar rapidamente e, após cessação da tensão de corte aplicada, reverter rapidamente ao seu estado de elevada viscosidade/ e de natureza plástica de "Bingham". A estabilidade é de igual modo de principal importância, isto é, não deve haver uma significativa evidência de separação de fases ou falta de estanqueidade após um longo repouso.

O pedido de Patente dos E.U.A., Série No. 744.754, depositado em 14 de Junho de 1985, que é atribuído ao requerente, é dirigido a composições detergentes para lavagem de louça com suspensões aquosas tixotrópicas à base de argila, contendo estearato de alumínio, como agente estabilizante físico. As composições do pedido, Série No. 744.754; revelam uma melhoria na estabilidade física da composição detergente e uma melhoria quanto à separação de fases, em comparação com as composições que contêm argila, mas não estearato de alumínio. No entanto as formulações do pedido Série No. 744.754 têm revelado nalguns casos dificuldade na obtenção da estabilidade face às variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e a uma vasta gama de temperaturas e geralmente requerem um teor em argila

relativamente elevado, nomeadamente 0,25 a 2,0%.

O facto de as composições em forma de gel para máquinas 'automáticas de lavar louça terem as propriedades anteriormente descritas, para além das melhorias descritas no pedido anteriormente referido, Série No.744.754, provou assim serem problemáticas as composições, especialmente as destinadas a utilização em máquinas de lavar louça domésticas. Para um uso efectivo, recomenda-se geralmente que o detergente para a lavagem automática de louça, daqui em diante também designado por DLA, contenha (1) tripolifosfato de sódio (NaTPF) para amaciar ou ligar minerais de água dura e para emulsificar e/ou peptizar sujidade; (2) silicato de sódio para fornecer a alcalinidade suficiente para uma eficaz detergência e para assegurar a protecção do esmalte e contornos de porcelana fina; (3) carbonato de sódio, geralmente, considerado como sendo facultativo, para aumentar a alcalinidade; (4) um agente que liberta cloro para contribuir para a eliminação de partículas de sujidade que levam ao manchamento da água; e (5) supressor de espuma/agente tensio-activo para reduzir a espuma, aumentando desse modo a eficiência da máquina e fornecendo a necessária detergência. Ver, por ex., "SDA Detergents in Depth", "Formulations Aspects of Machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974).

Os produtos de limpeza que se aproximam das composições anteriormente descritas são sobretudo líquidos ou pós. A combinação de tais ingredientes numa forma de gel eficaz para utilização em máquinas domésticas tem-se mostrado difícil. Em geral tais composições omitem o agente de branqueamento à base de hipoclorito, dado ele ter tendência para reagir com outros ingredientes quimicamente activos, em particular o agente tensio-activo. Assim, a patente dos E.U.A. 4.115.308 revela pastas tixotrópicas para máquinas automáticas de lavar louça, contendo um agente de suspensão, por ex., CMC, argilas sintéticas e afins; sais inorgânicos

incluindo silicatos, fosfatos e polifosfatos; uma pequena quantidade de agente tensio-activo e um supressor de espuma. Não é revelado qualquer agente de branqueamento. A Patente dos E.U.A. No. 4.147.650 é algo semelhante, facultativamente incluindo agente de branqueamento à base de Cl-(hipoclorito), mas sem agente tensio-activo orgânico ou supressor de espuma. Para além disso, o produto é descrito como uma pasta fluida detergente, sem propriedades tixotrópicas aparentes.

A Patente dos E.U.A. No. 3.985.668 descreve desengorduradores abrasivos de consistência semelhante à do gel, contendo (1) agente de suspensão, de preferência os tipos de argila esmectite e atapulgite; (2) abrasivo, por ex., areia de sílica ou perlite; e (3) agente de enchimento consistindo em polímeros em pó de baixa densidade, perlite expandida e afins, tendo um poder flutuante e, portanto, um efeito estabilizante na composição, para além de servir como um agente dilatador, substituindo assim a água que aliás existiria para formação indesejável de uma camada sobrenadante devido à falta de estanqueidade e desestabilização de fases. Os anteriores são os ingredientes essenciais. Os ingredientes facultativos incluem o agente de branqueamento à base de hipoclorito, agente tensio-activo estável em presença do agente de branqueamento e solução tampão, por ex., silicatos, carbonatos e monofosfatos. Os estruturadores, nomeadamente NaTPP, podem ser incluídos como outros ingredientes facultativos para fornecer ou completar a função estruturante não assegurada pela solução tampão, não excedendo a quantidade de tal estruturador 5% da composição total, de acordo com a patente.

A manutenção dos níveis desejados de pH (superiores a)10 é alcançada pelos componentes solução tampão/estruturador. Um pH elevado é tido como reduzindo ao mínimo a decomposição do agente de branqueamento à base de cloro e a indesejável interacção entre o agente de bran-

queamento eo agente tensio-activo. Quando presente, o NaTPF é limitado a 5%, conforme referido. Não é revelado qualquer supressor de espuma.

Nos Pedidos de Patente Britânicos GB 2.116.199A e GB 2.140.450A, ambos atribuídos a Colgate-Palmolive, são reveladas composições DLA líquidas que têm propriedades desejavelmente tixotrópicas, de estrutura de tipo gel e que incluem cada um dos vários ingredientes necessários para uma eficaz detergência com uma máquina de lavar louça automática. A composição detergente aquosa normalmente de tipo gel para máquina automática de lavar louça, tendo propriedades tixotrópicas, inclui os seguintes ingredientes, uma base em 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 em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (e) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (f) composto de branqueamento à base de cloro, uma quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (g) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um índice de tixotropia de cerca de 2,5 a 10;
- (h) hidróxido de sódio, quando necessário, para ajustar o pH, e

(i) água a perfazer.

As composições DCA assim formuladas são de fraca formação de espuma; são facilmente solúveis no meio de lavar e muito eficazes a valores de pH melhor conducentes a um melhor rendimento de limpeza, viz, pH 10,5-14,0. As composições são normalmente de consistência de tipo gel, isto é, um material altamente viscoso, opaco, semelhante a gel, tendo uma natureza plástica de Bingham e, por isso, valores de cedência relativamente elevados. Nestas condições, a composição torna-se rapidamente fluida e é facilmente dispersa. Quando a força de corte é interrompida, a composição fluida reverte rapidamente a um estado de elevada viscosidade e natureza plástica de Bingham, muito próxima da sua anterior consistência.

A Patente dos E.U.A. 4.511.487 de 16 de abril de 1985 faz a descrição de uma pasta detergente de fraca formação de espuma para máquinas de lavar louça. O agente tixotrópico de limpeza da Patente tem uma viscosidade de pelo menos 30 Pa.s a 20°C, conforme determinado com um viscosímetro rotativo a uma velocidade do fuso de 5 revoluções por minuto. A composição é baseada numa mistura de metassilicato de sódio hidratado finamente dividido, um composto activo de cloro e um agente espessante que tem um silicato xistoso do tipo hectorite. Pode utilizar-se uma pequena quantidade de derivados tensio-activos não iónicos e carbonatos de metais alcalinos e/ou hidróxidos.

Faz-se também a descrição da formação de organo argilas pela interacção de argilas (tais como bentonite e hectorite) com compostos orgânicos, nomeadamente sais de amónio quaternário (W.S. Mardis, JAOCS, Vol. 61, No. 2, pág. 382 (1984)).

Embora estas formulações DLA líquidas anteriormente reveladas não estejam sujeitas, ou estejam sujeitas num grau menor, a uma ou mais das deficiências atrás referidas, verificou-se que são desejáveis mais melhorias na estabilidade física e estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo para aumentar o tempo de vida do produto e, desse modo, aumentar a aceitação pelo consumidor.

Ao mesmo tempo, seria altamente desejável aumentar a estabilidade física e a estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo de outras formulações líquidas tixotrópicas à base de argila, tais como desengorduradores, pastas dentífricas, sabões "líquidos" e afins.

Nesta conformidade, é um objectivo do invento apresentar aditivos anti-sedimentação para suspensões aquosas tixotrópicas à base de argila.

É um outro objectivo do invento apresentar composições DLA líquidas tendo propriedades tixotrópicas com uma melhor estabilidade física e melhor estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo.

É ainda um outro objectivo do invento, apresentar composições DLA líquidas tixotrópicas que têm níveis reduzidos de espessante tixotrópico, sem que sejam prejudicialmente afectadas as viscosidades geralmente elevadas a baixas velocidades de corte e as viscosidades inferiores a elevadas velocidades de corte, que são característica das desejadas propriedades tixotrópicas.

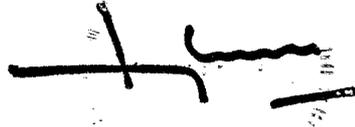
É ainda um outro objectivo deste invento melhorar a estabilidade de composições tixotrópicas aquosas à base de argila, em especial pastas ou géis detergentes liquidos para máquinas automáticas se lavar louça, incorporando-se na suspensão aquosa à base de argila uma quantidade menor de polifosfatos de potássio e uma quantidade menor de um sal de metal de ácido gordo eficaz para inibir a sedimentação das partículas em suspensão e para prevenir a separação de fases.

É um outro objectivo deste invento melhorar a estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo de composições tixotrópicas aquosas à base de argila, em especial pastas ou géis detergentes liquidos para máquina automática de lavar louça, incorporando-se na suspensão aquosa à base de argila uma pequena quantidade efectiva de polifosfatos de potássio e uma pequena quantidade efectiva de um sal de metal de ácido gordo, como agentes estabilizantes.

Estes e outros objectivos do invento, que se tornarão mais facilmente evidentes a partir da seguinte memória descritiva do invento e suas formas preferidas de realização, são alcançadas quando se incorpora numa composição liquida aquosa, normalmente de tipo gel, uma pequena mas efectiva quantidade de estabilizadores físicos, que são polifosfatos de potássio e um sal de metal de ácido gordo de cadeia longa. Mais particularmente, de acordo com uma forma preferida e especifica de realização do invento, apresenta-se uma composição detergente, normalmente de tipo gel, para máquina automática de lavar louça, que tem incorporada nela uma quantidade de polifosfatos de potássio e uma quantidade de um sal de metal de um ácido gordo de cadeia longa, que são eficazes na inibição das variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e eficazes na inibição da sedimentação das partículas em suspensão, como um agente tixotrópico e sal estruturador de tripolifosfato de sódio.

De acordo com estes aspectos específicos, o presente invento apresenta uma composição detergente aquosa normalmente de tipo gel para máquinas automáticas de lavar louça, tendo propriedades tixotrópicas que incluem, numa base em peso:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de sódio;
- (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 em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (e) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (f) composto de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (g) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um índice de tixotropia de cerca de 2,5 a 10; e
- (h) 0 a 8% de hidróxido de sódio;
- (i) polifosfatos de potássio e um sal de metal polivalente de um ácido gordo de cadeia longa em quantidades eficazes, suficientes para aumentar a estabilidade física da composição e a estabilidade física da composição contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo; e
- (j) água a perfazer.



Também relacionado com este aspecto específico, o invento apresenta um método para lavar louça numa máquina automática com um banho de lavagem aquoso contendo uma quantidade efectiva da composição detergente (DLAL) líquida para máquinas automáticas de lavar louça, conforme anteriormente descrito.

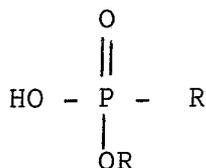
De acordo com este aspecto do invento, a composição DLAL pode ser rapidamente derramada no copo de distribuição da máquina automática de lavar louça, rornando-se prontamente espessa, em apenas alguns minutos, até ao seu estado normal pastoso ou de tipo gel.

Em geral, a eficácia da DLAL está directamente relacionada com (a) níveis de cloro disponível; (b) alcalinidade; (c) solubilidade no meio de lavagem; e (d) inibição de espuma. É aqui preferível que o pH da composição DLAL seja pelo menos cerca de 9,5, mais preferivelmente de cerca de 10,5 a 14,0 e mais prefereivelmente ainda, pelo menos cerca de 11,5. A presença de carbonato é também aqui frequentemente necessária, dado ele actuar como uma solução tampão, contribuindo para manter o nível desejado de pH. No entanto, é de evitar um excesso de carbonato, dado ele poder provocar a formação de cristais, de tipo pedra, de carbonato, prejudicando desse modo a estabilidade, tixotropia e/ou detergência do produto DLAL e prejudicando também a capacidade de distribuição do produto de, por ex., frascos em forma de tubo comprimível. A soda caustica (NaOH) tem ainda a função adicional de neutralizar o supressor de espuma de éster de ácido fosfórico ou fosfónico, quando presente, são típicas quantidades de cerca de 0,5 a 6%, em peso, de NaOH e cerca de 2 a 9%, em peso de carbonato de sódio na composição DLAL, embora seja de notar que uma alcalinidade suficiente pode ser fornecida pelo NaTPF e silicato de sódio.

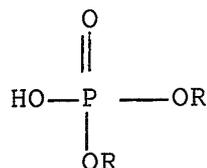
O NaTPF utilizado na composição DLAL numa gama de cerca de 8 a 35%, em peso, de preferencia cerca de 20 a 30%, em peso, deve de preferencia ser isento de metal pesado, que tende a decompor ou a inactivar o hipoclorito de sódio preferido e outros compostos de branqueamento à base de cloro.

O NaTPF pode ser anidro ou hidratado, incluindo o hexa-hidrato estável com um grau de hidratação de 6 correspondendo a cerca de 18%, em peso, de água ou mais. Obtêm-se composições DLAL especialmente preferidas quando, por exemplo, se utiliza uma relação em peso de 0,5:1 a 2:1 de NaTPF anidro a hexa-hidratado, sendo particularmente preferidos valores de cerca de 1:1.

A inibição de espuma é importante para aumentar a eficácia da máquina de lavar louça e reduzir ao mínimo os efeitos desestabilizadores que poderiam ocorrer devido à presença de espuma em excesso dentro da máquina, durante a utilização. A espuma pode ser suficientemente reduzida por selecção adequada do tipo e/ou quantidade de material activo detergente, o principal componente produtor de espuma. O grau de espuma está também um pouco dependente da dureza da água de lavar na máquina, pelo que um ajustamento adequado das proporções de NaTPF, que tem um efeito amaciador da água, pode contribuir para a obtenção do desejado grau de inibição de espuma. No entanto, é geralmente preferível incluir um supressor ou inibidor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro. São particularmente eficazes os ésteres alquílicos de ácido fosfónico da fórmula

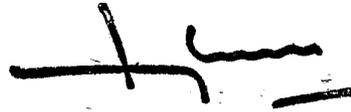


vendidos, por ex., pela BASF-Wyandotte (PCUK-PAE) e, em especial, os ésteres alquílicos de fosfato ácido da fórmula



vendidos, por exemplo, por Hooker (SAP) e Knapsack (LPKn-158), em que um ou ambos os grupos R em cada tipo de éster pode representar, independentemente, um grupo alquilo C<sub>12-20</sub>. Podem utilizar-se misturas dos dois tipos, ou de quaisquer outros tipos estáveis em presença do agente de branqueamento à base de cloro, ou misturas de mono- e di-ésteres do mesmo tipo. É especialmente preferida uma mistura de ésteres mono- e dialquílicos C<sub>16-18</sub> de fosfato ácido, tal como mono-estearil/dis-tearil-fosfatos ácidos 1,2/1 (Knapsack) ou (UGINE KULHPLAN). Quando se utiliza supressor de espuma, são típicas proporções de 0,1 a 5%, em peso, de preferencia cerca de 0,1 a 0,5%, em peso, variando a relação em peso de componente activo detergente (d) para supressor de espuma (e) geralmente de cerca de 10:1 a 1:1 e, de preferencia, de cerca de 5:1 a 1:1. Outros supressores de espuma que podem ser utilizados incluem, por exemplo, os silicones conhecidos. Para além disso, é um aspecto vantajoso deste invento o facto de muitos dos sais estabilizadores, tais como os sais de estearato, por exemplo, estearato de alumínio, serem também eficazes como supressores de espuma.

Embora se possa utilizar qualquer composto de branqueamento à base de cloro nas composições deste invento, tais como dicloro-isocianurato, dicloro-dimetil-hidantoína, ou FTS clorado, metal alcalino, por ex., potássio, lítio, magnésio e em especial sódio, é preferível o hipoclorito. A composição deve conter compostos de branqueamento à base de cloro suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4,0%, em peso, de cloro disponível, como determinado, por exemplo, por acidificação de 100 partes da composição com excesso de ácido clorídrico. Uma solução contendo cerca de 0,2 a 4,0%, em



peso, de hipoclorito de sódio contem ou fornece aproximadamente a mesma percentagem de cloro disponível. É especialmente preferida uma quantidade de cerca de 0,8 a 1,6%, em peso, de cloro disponível. Por exemplo, pode utilizar-se, de preferência, uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) de cerca de 11 a cerca de 13% de cloro disponível, em quantidades de cerca de 3 a 20%, de preferência cerca de 7 a 12%.

O silicato de sódio, que fornece alcalinidade e protecção às superfícies duras, tais como esmalte e contornos de porcelana fina, é utilizado numa quantidade que varia de cerca de 2,5 a 20%, em peso, de preferência cerca de 5 a 15%, em peso, da composição. O silicato de sódio é geralmente adicionado na forma de uma solução aquosa, tendo de preferência uma relação de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de cerca de 1:2 a 1:2,8.

O material activo detergente útil para este fim deve ser estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro, em especial agente de branqueamento à base de hipoclorito, e são preferidos os dos tipos de agentes tensio-activos, dispersíveis em água, orgânicos aniónicos, de óxido de amina, óxido de fosfina, sulfóxido ou betaína, sendo os aniónicos mencionados em primeiro lugar os mais preferidos. Eles são utilizados em quantidades que variam de cerca de 0,1 a 5%, de preferência de cerca de 0,3 a 2,0%. Os agentes tensio-activos particularmente preferidos para este fim são os mono e/ou dissulfatos ou dissulfonatos de mono- e/ou dialquil ( $\text{C}_{8-14}$ ) linear ou ramificado-difenil-óxido de metal alcalino, comercialmente disponíveis como 'Dowfax 3B-2' (marca registada) e 'Dowfax 2A-1'. Para além disso, o agente tensio-activo deve ser compatível com os outros ingredientes da composição. Os outros agentes tensio-activos adequados incluem alquil-primário-sulfatos, alquil-sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos e alquil-sec.-sulfatos. Os exemplos incluem alquil  $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ -sulfatos de sódio, tais como dodecil-sulfato de sódio e sulfato de álcool de sódio e

de sebo; alcanos  $C_{10}$ - $C_{18}$ -sulfonatos de sódio, tais como hexadecil-1-sulfonato de sódio e alquil  $C_{12}$ - $C_{18}$  benzeno-sulfonatos de sódio, tais como dodecil-benzeno-sulfonatos de sódio. Podem também utilizar-se os correspondentes sais de potássio. Como outros agentes tensio-activos ou detergentes adequados, os agentes tensio-activos de óxido de amina são tipicamente da estrutura  $R_2R^1N-O$ , em que cada R representa um grupo alquilo inferior, por exemplo, metilo, e  $R_1$  representa um grupo alquilo de cadeia longa tendo de 8 a 22 átomos de carbono, por exemplo um grupo laurilo, miristilo, palmitilo ou cetilo. Em vez de um óxido de amina, pode utilizar-se um agente tensio-activo correspondente, óxido de fosfina  $R_2R^1PO$  ou sulfóxido  $RR^1SO$ . Os agentes tensio-activos de betaína são tipicamente da estrutura  $R_2R^1N-R'-COO^-$ , em que cada R representa um grupo alquilenos inferior tendo de 1 a 5 átomos de carbono. São exemplos específicos destes agentes tensio-activos o óxido lauril-dimetilamina, o óxido miristil-dimetil-amina, os correspondentes óxidos e sulfóxidos de fosfina e as correspondentes betaínas, incluindo o acetato de dodecil-dimetil-amónio, o pentanoato de tetradecil-dietil-amónio, o hexanoato de hexadecil-dimetil-amónio e afins. Por razões de biodegradabilidade, os grupos alquilo nestes agentes tensio-activos devem ser lineares, e são preferidos aqueles compostos.

Os agentes tensio-activos do tipo anterior, todos bem conhecidos na técnica da especialidade, são descritos, por exemplo, nas Patentes dos E.U.A. Nos. 3.985.668 e 4.271.030.

Os espessantes tixotrópicos, isto é, agentes espessantes ou agentes de suspensão que fornecem um meio aquoso com propriedades tixotrópicas, são conhecidos na técnica da especialidade e podem ser orgânicos ou inorgânicos, solúveis em água, dispersíveis em água ou que formam coloides, e monoméricos ou poliméricos e devem, evidentemente, ser estáveis nestas composições, por ex., estáveis em presença de uma elevada alcalinidade e compostos de branqueamento à

base de cloro, tais como hipoclorito de sódio. Os especialmente preferidos incluem, em geral, as argilas inorgânicas, que formam coloides, dos tipos esmectite e/ou atapulgite. Estes materiais foram geralmente utilizados em quantidades de cerca de 1,5 a 10, de preferencia 2 a 5%, em peso, para conferirem as desejadas propriedades tixotrópicas e natureza plástica de 'Bingham' nas formulações DLAL anteriormente revelados nas patentes já referidas GB 2-116.199A e GB 2.140.450A do requerente.

É uma das vantagens das formulações DLAL do presente invento, o facto de as desejadas propriedades tixotrópicas e natureza plástica de 'Bingham' poderem ser obtidas na presença dos polifosfatos de potássio e dos estabilizadores de sal de metal de ácido gordo do presente invento, com quantidades inferiores de espessantes tixotrópicos. Por exemplo, quantidades de argilas inorgânicas, que formam coloides, dos tipos esmectite e/ou atapulgite na gama de cerca de 0,1 a 0,5%, de preferencia 0,2 a 0,4%, em especial 0,25 a 0,30%, são geralmente suficientes para que sejam alcançadas as desejadas propriedades tixotrópicas e natureza plástica de 'Bingham', quando utilizadas em combinação com os estabilizadores físicos de polifosfatos de potássio e sais de metal de ácido gordo.

As argilas esméticas incluem a montmorilonite (bentonite), hectorite, atapulgite, esmectite, saponite e afins. As argilas de montmorilonite são as preferidas e são vendidas com nomes como "Thixogel" (marca registada) No. 1 e "Gelwhite" (Marca registada) GP,H,etc., pela Georgia Kaolin Company e "ECCAGUM" (Marca registada) GP,H, etc., pela Luthern Clay Products. As argilas de atapulgite incluem os materiais comercialmente disponíveis com o nome de "Attagel" (Marca registada), isto é, "Attagel 40", "Attagel 50" e "Attagel 150" pela Engelhard Minerals e Chemicals Corporation. São igualmente úteis para este fim misturas de tipos esmectite e atapulgite em relações em peso de 4:1 a

1:5. Os agentes de espessamento ou de suspensões dos tipos anteriores são bem conhecidos na técnica da especialidade e são descritos, por ex., na Patente dos E.U.A. 3.985.668 atrás referida.

Os agentes abrasivos e de polimento devem ser evitados nas composições DLAL, porque danificam a superfície da louça fina, cristais e afins.

A quantidade de água contida nestas composições deve, evidentemente, nem ser tão elevada que produza uma viscosidade indevidamente baixa, e uma fluidez elevada nem tão reduzida que produza uma viscosidade indevidamente elevada e uma fluidez reduzida, sendo em ambos os casos diminuídas ou destruídas as propriedades tixotrópicas. Uma tal quantidade é facilmente determinada por experimentação de rotina em qualquer caso específico, variando geralmente de cerca de 30 a 75%, em peso, de preferência cerca de 30 a 65%, em peso. A água deve também, de preferência, ser desionizada ou macia.

Até aqui, a descrição do produto DLAL, salvo anotação em contrário, está conforme com as composições reveladas nos Pedidos de Patentes Inglesas atrás referidas, GB 2.116.199A e GB 2.140.450, que são atribuídas ao requerente.

Os produtos DLAL dos Pedidos de Patentes Inglesas GB 2.116.199A e GB 2.140.450 apresentam melhores propriedades reológicas, conforme avaliação por teste da viscosidade do produto, em função da velocidade de corte. As composições apresentaram uma maior viscosidade a uma baixa velocidade de corte e uma menor viscosidade a uma elevada velocidade de corte, indicando os valores uma eficiente fluidificação e gelificação, bem dentro das velocidades de corte existentes numa máquina normal de lavar louça.

Em termos práticos, isto significa melhores características de derramamento e processamento, bem como menor falta de estanqueidade no copo de distribuição da máquina, em comparação com os anteriores produtos DLA líquidos ou em gel.

Para velocidades de corte aplicadas correspondendo a 3-30 rpm, as viscosidades (Brookfield) variavam, de forma correspondente, de cerca de 10 000 a 30 000 cps a cerca de 2000 a 6000 cps, conforme medido à temperatura ambiente, por meio de um viscosímetro de Brookfield LVT, após 3 minutos, utilizando-se um fuso No. 4 um dia após o fabrico. Uma velocidade de corte de  $7,4 \text{ sec}^{-1}$  corresponde a cerca de 3 rpm do fuso. Um aumento aproximado de 10 vezes na velocidade de corte produz uma redução de cerca de 3 a 9 vezes na viscosidade. Com os géis DLA anteriores, a correspondente redução na viscosidade foi de apenas duas vezes, aproximadamente. Para além disso, com tais composições, a viscosidade inicial medida a cerca de 3 rpm era apenas de cerca de 2500 a 2700 cps. As composições do anterior invento do requerente apresentam assim fluidificações de pata-mar a velocidades de corte inferiores e de uma extensão significativamente maior em termos de aumentos crescentes na velocidade de corte versus redução crescente na viscosidade. Esta propriedade dos produtos DLAL do anterior invento é resumida em termos de um índice tixotrópico (IT) que é a relação da viscosidade aparente a 3 rpm e a 30 rpm. As composições anteriores têm um IT de 2 a 10. As composições DLAL submetidas a teste apresentaram um substancial e rápido retorno à anterior consistência em estado de repouso, quando a força de corte foi interrompida.

O presente invento baseia-se na descoberta de que a estabilidade física, isto é, a resistência à separação de fases, sedimentação, etc., das composições DLAL aquosas líquidas dos Pedidos de Patentes Inglesas GB 2.116.199A e GB 2.140.450 e do Pedido de Patente dos E.U.A.,

Série No. 744.754 podem ser significativamente melhoradas ou não prejudicialmente afectadas enquanto que, ao mesmo tempo existe uma melhoria significativa da estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e pela temperatura, quando se adiciona à composição uma pequena mas efectiva quantidade de polifosfatos de potássio e pequenas quantidades efectivas de um sal de metal de um ácido gordo de cadeia longa.

Como um exemplo da melhoria das propriedades reológicas, verificou-se que as viscosidades aparentes a baixas velocidades de corte, por ex., a cerca de 3 rpm do fuso, podem frequentemente aumentar de duas a três vezes com a incorporação de tão pouco como 1 a 2%, ou menos, dos polifosfatos de potássio e tão pouco como 0,25% a 0,50% do estabilizador de sal de metal de ácido gordo. Ao mesmo tempo, a estabilidade física pode melhorar até um ponto tal que mesmo após doze semanas ou mais, a gamas de temperaturas que vão quase do ponto de congelamento a 40°C e mais, as composições que contêm os estabilizadores de polifosfatos de potássio e o sal de metal são estáveis para as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e pela temperatura e não sofrem qualquer separação visível de fases.

Os polifosfatos de potássio que podem ser utilizados encontram-se, em geral, comercialmente disponíveis. São exemplos específicos de polifosfatos de potássio o tripolifosfato de potássio (TPF), o pirofosfato de potássio e hexametafosfato de potássio. O tripolifosfato de potássio (TPF) é o preferido.

A quantidade dos polifosfatos de potássio necessárias para alcançar o desejado aumento da estabilidade física dependerá de factores como a natureza do sal de ácido gordo, a natureza e quantidade do agente tixotrópico, composto activo detergente, sais inorgânicos, TPF de sódio, outros ingredientes DLAL, bem como armazenamento antecipado e condições de expedição.

As quantidades dos agentes estabilizadores de polifosfatos de potássio (50% IA) que podem ser utilizadas situam-se na gama de cerca de 0,5 a 3,0%, de preferência de cerca de 0,80 a 2,0%, muito preferivelmente cerca de 1,0-1,8%.

Os ácidos gordos de cadeia longa preferidos são os ácidos gordos superiores alifáticos que têm de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, mais preferivelmente de cerca de 10 a 20 átomos de carbono, e mais preferivelmente ainda cerca de 12 a 18 átomos de carbono, inclusive do átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo. O radical alifático pode ser saturado ou insaturado e pode ser linear ou ramificado. São preferidos os ácidos gordos saturados de cadeia linear. Podem utilizar-se misturas de ácidos gordos, tais como os derivados de fontes naturais, nomeadamente ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, etc., ou de fontes sintéticas disponíveis a partir de processos de fabrico industrial.

Deste modo, os exemplos dos ácidos gordos a partir dos quais se podem formar os estabilizadores de sal de metal polivalente, incluem, por exemplo, ácido decanóico, ácido dodecanóico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eicosanóico, ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, misturas destes ácidos, etc. São preferidos o ácido esteárico e os ácidos gordos mistos.

Os metais preferidos são os metais polivalentes dos Grupos IIA, IIB e IIIB, tais como magnésio, cálcio, alumínio e zinco, embora se possam também utilizar outros metais polivalentes, incluindo os dos Grupos IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB, e VIII da "Tabela Periódica dos Elementos". Os exemplos específicos daqueles outros metais polivalentes incluem Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc. Em geral, os metais podem estar

presentes num estado bivalente a pentavalente. De preferencia, os sais de metal são utilizados no seu estado de oxidação superior. Naturalmente, para as composições DLAL bem como quaisquer outras aplicações em que a composição do invento esteja ou possa vir a estar em contacto com artigos usados para o manuseamento, armazenamento ou serviço de produtos alimentares ou que, de outro modo, possam estar em contacto com, ou consumidos por pessoas ou animais, o sal de metal deve ser seleccionado tendo-se em consideração a toxicidade do metal. Para este fim, os sais de cálcio e magnésio, são especialmente muito preferidos como aditivos alimentares geralmente seguros.

Muitos destes sais de metal encontram-se comercialmente disponíveis, por exemplo os sais de aluminio encontram-se disponíveis na forma triácida, por ex., estearato de aluminio como tri-estearato de aluminio,  $AL(C_{17}H_{35}COO)_3$ . Os sais de mono-ácidos, por ex., mono-estearato de aluminio  $AL(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$  e sais de diácidos, por ex., di-estearato de aluminio,  $AL(OH)(C_{17}H_{35}COO)_2$ , e misturas de dois ou três dos sais de mono-, di-, e triácidos podem ser utilizados para tais metais, por ex., AL, com valências de + 3 e misturas de sais de mono- e diácidos podem ser utilizados para aqueles metais, por ex., Zn, com valências de + 2.

Na forma mais preferida, os diácidos dos metais com valência de + 2 e os triácidos de metais com valência de + 3, os tetra-ácidos de metais com valência de + 4 e os penta-ácidos de metais com valência de + 5 podem ser utilizados em quantidades predominantes. Por exemplo, pelo menos 30%, de preferencia pelo menos 50% e muito preferivelmente de 80 a 100% do sal de metal total deve apresentar-se no estado de oxidação mais elevado possível, isto é, cada um dos locais possíveis de valência é ocupado por um resíduo de ácido gordo.

Os sais de metais, como anteriormente mencionado, encontram-se em geral comercialmente disponíveis, mas podem ser facilmente produzidos por, por exemplo, saponificação de um ácido gordo, por ex., gordura animal, ácido esteárico, etc.; ou o correspondente éster de ácido gordo, seguida de tratamento com um hidróxido ou óxido do metal polivalente, por exemplo, no caso do sal de alumínio, com alúmen, alumina, etc.

O estearato de cálcio, isto é, di-estearato de cálcio, o estearato de magnésio, isto é, di-estearato de magnésio, o estearato de alumínio, isto é, tri-estearato de alumínio e o estearato de zinco, isto é, di-estearato de zinco, são os estabilizadores preferidos de sais de ácidos gordos polivalentes. Os sais de metal de ácidos gordos mistos, tais como os ácidos derivados de fontes naturais, por ex., ácido de coco, bem como ácidos gordos mistos resultantes do processo de fabrico comercial, são também utilizados, com vantagem, como uma fonte económica e eficaz do ácido de cadeia longa.

A quantidade dos estabilizadores de polifosfatos de potássio e sal de ácido gordo suficiente para se alcançar o desejado aumento da estabilidade física dependerá também de factores como a natureza do sal de ácido gordo, a natureza e quantidade do agente tixotrópico, composto activo detergente, sais inorgânicos, NaTPF, outros ingredientes DLAL, bem como armazenamento antecipado e condições de expedição.

Geralmente, contudo, são aconselháveis quantidades de agentes estabilizantes de sal de metal polivalente de ácido gordo na gama de cerca de 0,10 a 0,5%, de preferencia de cerca de 0,2 a 0,4%, e muito preferivelmente de cerca de 0,25 a 0,30%. A utilização dos polifosfatos de potássio com os agentes estabilizadores de sais de metal polivalente de ácidos gordos fornecem estabilidade físico de longa duração, estabilidade contra as variações das propriedades

reológicas provocadas pelo tempo e temperatura e a ausência de separação de fases em repouso ou durante o transporte tanto a baixas como elevadas temperaturas, conforme requerido para um produto comercialmente aceitável.

Numa outra forma de realização do invento, os próprios ácidos gordos podem ser utilizados como estabilizadores em lugar dos sais de metal de ácidos gordos anteriormente descritos.

Por exemplo, os ácidos gordos de cadeia longa que podem ser utilizados são os ácidos gordos alifáticos superiores, tendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, de preferencia de cerca de 10 a 20 átomos de carbono, e mais preferivelmente de cerca de 12 a 18 átomos de carbono, inclusive do átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo. O radical alifático pode ser saturado ou insaturado e pode ser linear ou ramificado. São preferidos os ácidos gordos saturados de cadeia linear. Podem utilizar-se misturas de ácidos gordos, nomeadamente dos derivados de fontes naturais, tais como ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, etc., ou de fontes sintéticas resultantes de processos de fabrico industriais.

Deste modo, os exemplos dos ácidos gordos que podem utilizar-se como estabilizadores incluem, por exemplo, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido plamítico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido oleico, ácido eicosanoico, ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, misturas destes ácidos, etc. Pode utilizar-se ácido behénico, ácido esteárico e ácidos gordos mistos.

Muitos dos ácidos gordos encontram-se comercialmente disponíveis. Por exemplo, o ácido esteárico e o ácido behénico encontram-se facilmente. Os ácidos gordos mistos, tais como os ácidos derivados de fontes naturais, por ex., ácido de coco, bem como os ácidos gordos mistos

resultantes do processo de fabrico comercial, são também utilizados com vantagem, como uma fonte económica e eficaz de ácidos gordos de cadeia longa. Os sais de sódio e potássio dos ácidos gordos podem também ser utilizados como estabilizadores.

A quantidade dos estabilizadores de ácidos gordos e/ou os seus sais de sódio ou de potássio que podem ser utilizados situam-se na mesma gama da dos sais de metal de ácidos gordos anteriormente mencionados.

Dos exemplos seguintes ver-se-á que, dependendo das quantidades, proporções e tipos dos estabilizadores físicos e agentes tixotrópicos, a adição dos polifosfatos de potássio e do sal de ácido gordo, não só aumenta a estabilidade física, mas também, nalguns casos, provoca um aumento simultâneo na viscosidade aparente e fornece estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e/ou temperatura.

Os agentes estabilizantes físicos são adicionados imediatamente antes de se adicionar o agente espessante de argila. Com exclusão do composto de branqueamento à base de cloro, a concentração de sal total (NaTPF, carbonato e silicato de sódio) é geralmente cerca de 20 a 50%, em peso, de preferencia cerca de 30 a 40%, em peso, da composição.

Um método preferido para proceder à mistura dos ingredientes das formulações DLAL envolve, primeiramente, a formação de uma mistura de água, supressor de espuma, detergente, estabilizadores físicos (tripolifosfato de potássio e sal de ácido gordo) e agente tixotrópico, por ex., argila. Estes ingredientes são misturados em conjunto em condições de corte elevado, de preferencia com inicio à temperatura ambiente, para formar uma dispersão uniforme. Os restantes ingredientes são introduzidos nesta porção pre-misturada, em condições de corte reduzido. Por exemplo, a

quantidade necessária da pré-mistura é introduzida numa misturadora de corte reduzido, sendo a seguir adicionados os restantes ingredientes, com misturação, quer em sequência, quer simultaneamente. De preferencia, os ingredientes são adicionados em sequência, embora não seja necessário completar a adição de todo um ingrediente antes de se iniciar a adição do ingrediente seguinte. Para além disso, pode dividir-se um ou mais dos ingredientes em porções que são adicionadas por diversas vezes. Obtiveram-se bons resultados adicionando-se os restantes ingredientes na sequência seguinte: hidróxido de sódio, carbonato de metal alcalino, silicato de sódio, tripolifosfato de sódio (hidratado), tripolifosfato de sódio (anidro ou até 5% de água), agente de branqueamento (de preferencia hipoclorito de sódio) e hidróxido de sódio.

Pode incluir-se nestas composições outros ingredientes convencionais em pequenas quantidades, geralmente inferiores a cerca de 3%, em peso, nomeadamente perfume, agentes hidrotrópicos tais como tolueno, xileno benzeno de sódio e sulfonatos de cumeno, conservantes, corantes e pigmentos e afins, sendo todos evidentemente estáveis em presença do composto de branqueamento à base de cloro e elevada alcalinidade (propriedades de todos os componentes). São especialmente preferidos para corantes, as ftalocianinas cloradas e polisulfetos de aluminossilicato que fornecem, respectivamente, agradáveis cores verde e azul. Pode utilizar-se  $TiO_2$  para branquear ou neutralizar descolorações.

As composições DLA líquidas deste invento são facilmente utilizadas da maneira conhecida para lavar pratos, outros utensílios da cozinha e afins numa máquina automática de lavar louça, equipada com um adequado recipiente de distribuição de detergente, num banho de lavagem aquoso contendo uma quantidade efectiva da composição.

Apesar do invento ter sido especialmente descrito em relação com a sua aplicação a detergen-

tes líquidos para máquinas automáticas de lavar louça, será facilmente entendido por um perito na técnica da especialidade, que as vantagens que se obtêm com a adição do tripolifosfato de potássio e sal de metal de ácido gordo de cadeia longa, nomeadamente uma maior estabilidade física da suspensão tixotrópica à base de argila e estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo, são igualmente alcançadas com outras suspensões tixotrópicas à base de argila, tais como as formulações de pastas desengor durantes descritas na Patente dos E.U.A. 3.985.668 anteriormente referida.

O invento pode ser posto em prática de várias maneiras e far-se-á a descrição de uma série de formas de realização específicas para ilustrar o invento com referência aos exemplos que o acompanham.

Todas as quantidades e proporções aqui referidas são em peso relativamente à composição, salvo indicação em contrário.

#### Exemplo 1

Para se demonstrar o efeito dos estabilizadores de tripolifosfatos de potássio e de sal de metal, prepararam-se formulações DLA líquidas com várias quantidades dos estabilizadores de tripolifosfatos de potássio e sal de ácido gordo e espessante tixotrópico à base de argila, a saber:

FORMULAÇÕES TIXOTROPICAS À BASE DE ARGILA

	<u>Percentagem</u>
Água desionizada (ajustada a 100%)	33,06 a 42,55
Mono-estearil-fosfato	0,16
Dowfax 3B2' (monodecil/didecil- -difenil-óxido-dissulfonato de sódio-solução aquosa a 45%)	0,8
TPF de potássio (50% IA)	0 - 1,6
Estearato de alumínio	0 - 0,4
'Pharmagel H'	0,25 - 2,0

Estes produtos são misturados a um elevado corte à temperatura ambiente, sendo a seguir adicionados os seguintes ingredientes à temperatura ambiente.

Solução de soda cáustica (50% NaOH)	2,2 a 10,2
carbonato de sódio, anidro	5,00
silicato de sódio, solução a 47,5% numa relação de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,4	15,74
Hexa-hidrato de TPF de sódio ( 'Thermphos N hexa' )	12,00
TPF de sódio (substancialmente anidro, isto é, 0,5%, em especial 3% de humidade ( 'Thermphos NW' )	12,00
Solução de hipoclorito de sódio (cloro disponível a 11%)	9,00

Faz-se a preparação das formulações DLA líquidas 1 a 9, que são medidas quanto à densidade, viscosidade aparente a 3 e 30 rpm e estabilidade física (separação

de fases) em repouso e um teste de expedição. Os resultados obtidos são indicados nos Quadros I e II.

Dos valores indicados nos Quadros I e II, tiram-se as seguintes conclusões.

A incorporação de 0,1% de estearato de alumínio numa fórmula contendo 1,25% de 'Pharmagel H', Operação 2 (controle) leva a um aumento da estabilidade física sem que seja alterada a viscosidade aparente em comparação com a operação 1 (controle).

A incorporação de 0,4% de estearato de alumínio numa fórmula contendo 0,25% de 'Pharmagel H', operação 3 (controle), em comparação com as operações 1 (controle) e 2 (controle), leva a um aumento da estabilidade física e da viscosidade aparente. A utilização de um nível superior de estearato de alumínio de 0,4%, Operação 3 (controle) permite também a redução do nível de argila a partir de 1,25%, Operação 2 (controle) a 0,25%, Operação 3 (controle), enquanto é mantida a estabilidade física da formulação.

Os valores do Quadro I indicam também que o uso simultâneo de cerca de 1,6% de TPF de potássio numa fórmula contendo 0,5% ou 0,3% de 'Pharmagel H', Operação 4 e 6, não afecta prejudicialmente a estabilidade física das formulações, enquanto permite a estabilização das variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo.

QUADRO I

OPERAÇÃO	FORMULAÇÃO	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	VISCOSIDADE BROOK LVT (KCPS)(1)	SEPARAÇÃO DE LÍQUIDOS SEM AGITAÇÃO (%)						TESTE DE EXPEDIÇÃO (%)	
				FRASCO DE VIDRO 4°C		FRASCO DE VIDRO 35°C		FRASCO DE VIDRO 43°C			
				(2)	(2)	(2)	(2)	(3)	(3)	(3)	(4)
1 (Con- trole)	H <sub>2</sub> O		30								
	KTPF (50%IA)	1,108									
	Soda caustica (50%IA)	=0%									
	Estearato de alumínio 'Pharmagel H'	=2,28 =0% =2%	1,25	13	1-3	1-2	0	0	1-5	-	-
2 (Con- trole)	H <sub>2</sub> O		30								
	KTPF (50%IA)	=41,758									
	Soda caustica (50%IA)	=0%									
	Estearato de alumínio 'Pharmagel H'	=2,28 =0,18 =1,258	1,32	28	0	0	0	0	1	-	-
3 (Con- trole)	H <sub>2</sub> O		30								
	KTPF (50%IA)	=42,458									
	Soda caustica (50%IA)	=0%									
	Estearato de alumínio 'Pharmagel H'	=2,28 =0,48 =0,258	1,35	10	0	0	0	0	0	-	-
4 (Con- trole)	H <sub>2</sub> O		30								
	KTPF (50%IA)	=40,608									
	Soda caustica (50%IA)	=1,68									
	Estearato de alumínio 'Pharmagel H'	=2,28 =0,48 =0,58	1,33	38	0	0	0	0	0	-	-



Notas ao Quadro I

- (1) Medida com um fuso 4 após 3 minutos em amostras com 24 horas.
- (2) Em altura (TA = temperatura ambiente =  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ )
- (3) Em peso (TA = temperatura ambiente =  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ )
- (4) Separação de líquidos medida após 6 semanas e 200 Km num automóvel (em peso num frasco de plástico).

Exemplo 2

Para se determinar as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo, fez-se a medição das viscosidades aparentes das Operações 2 a 7 do Exemplo 1 a 3 RPM é 30 RPM após 1 dia, 2 semanas, 4 semanas, 6 semanas e 12 semanas e os valores obtidos são indicados no Quadro II seguinte.

Os valores do Quadro II indicam que a adição de 1,6% (Operações 4, 6 e 7) leva a uma forte estabilização das variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo sem que se alterem as estabilidades físicas das formulações com um teor de argila de 'Pharmagel H' de 0,3% e 0,5%, em comparação com as operações 3 (controle) e 5 (controle) que revelam significativas variações da viscosidade aparente provocadas pelo tempo.

QUADRO II

UTILIZAÇÃO SIMULTANEA DE TPF DE POTÁSSIO E TRI-ESTEARATO DE ALUMINIO

VISCOSIDADE DE BROOKFIELD LVT A 3 E 30 RPM APÓS O PERIODO INDICADO A TA (KCPS)(1)

OPERAÇÃO	1 DIA	2 SEMANAS	4 SEMANAS	6 SEMANAS	12 SEMANAS
2 (controle)	28/6,8	24/3,4	34/8,9	53/7	41/6,7
3 (controle)	10/2,9	51/6,4	(2)	48/7,6	200/ 20
4 (controle)	38/6,9	56/8	70/9,8	91/12	100/13
5 (controle)	20/3,9	21/3,0	46/5,1	61/5,1	70/6,3
6 (controle)	8/3,8	30/4	26/5,0	30/5,1	38/5,4
7 (controle)	20/4,1	35/10,1	20/5,0	25/6	36/10

(1) Medida com fuso 4 após 3 minutos num frasco de vidro deixado numa prateleira

(2) Sem medição.

Exemplo 3

Faz-se a preparação da seguinte formação DLA líquida tixotrópica, de tipo gel, seguindo-se os mesmos procedimentos gerais como no Exemplo 1:

<u>Ingrediente</u>	<u>Quantidade</u> <u>% em peso</u>
Silicato de sódio (solução a 47,5% numa relação de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,4)	7,48
Mono-estearil-fosfato	0,16
'Dowfax 3B-2'	0,36
'Thermphos NW'	12,0
'Thermphos N hexa'	12,0
TPF de potássio(50% IA)	1,6
Estearato de alumínio	0,25
Carbonato de sódio, anidro	4,9
Solução de soda cáustica (50% NaOH)	6,2
'Pharmagel H'	1,25
Solução de hipoclorito de sódio (11%)	1,0
Água	a perfazer

pH = 13 a 13,4

Podem também adicionar-se à formulação quantidades menores de perfume, corante, etc.

Verificou-se que a composição tem boas propriedades tixotrópicas, boa estabilidade contra a separação de fases e boa estabilidade contra as variações das proprie-

dades reológicas provocadas pelo tempo.

#### Exemplo 4

Faz-se a preparação de uma formulação DLA líquida tixotrópica de tipo gel como no Exemplo 3, com a diferença de o TPF de potássio ser substituído por 1,6% (50% IA) de pirofosfato de potássio. Obtêm-se resultados semelhantes aos do Exemplo 3.

#### Exemplo 5

Fez-se a preparação da seguinte formulação DLA líquida tixotrópica de tipo gel de acordo com os mesmos procedimentos gerais como no Exemplo 1:

<u>Ingredientes</u>	<u>Quantidade</u> <u>% em peso</u>
Silicato de sódio (solução a 47,5% numa relação de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2,4)	7,48
Mono-estearil-fosfato	0,16
'Dowfax 3B-2'	0,36
'Thermphos NW'	12,0
'Thermphos N hexa'	12,0
TPF de potássio (50% IA)	1,6
Ácido esteárico	0,4
Carbonato de sódio, anidro	5,0
Solução de soda cáustica (50% NaOH)	3,1
'Pharmagel H'	0,5
Solução de hipoclorito de sódio (11%)	1,0
Água	a perfazer

Podem também adicionar-se à formulação quantidades menores de perfume, corante, etc.

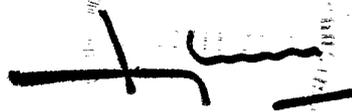
Exemplo 6

Faz-se a preparação da seguinte formulação DLA líquida tixotrópica de tipo gel de acordo com os mesmos procedimentos gerais como no Exemplo 1:

<u>Ingrediente</u>	<u>Quantidade</u> <u>% em peso</u>
Silicato de sódio (solução a 47,5% numa relação de Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> de 1:2,4)	7,48
Mono-estearil-fosfato	0,16
'Dowfax 3B-2'	0,36
'Thermphos NW'	12,0
'Thermphos N hexa'	12,0
TPF de potássio (50% IA)	1,6
Ácido behénico	0,2
Carbonato de sódio, anidro	5,0
Solução de soda caustica (50% NaOH)	6,2
'Pharmagel H'	0,5
Solução de hipoclorito de sódio (11%)	1,0
Água	a perfazer

Podem também adicionar-se à formulação pequenas quantidades de perfume, corante, etc.

É evidente que a anterior memória descritiva é dada meramente como forma de ilustração e que podem ser feitas variações sem que haja um afastamento do espírito do invento.



REIVINDICAÇÕES

1a. - Processo para a preparação de uma composição líquida tixotrópica aquosa, caracterizado por se incluir na referida composição: um agente tixotrópico à base de argila, polifosfato de potássio e pelo menos um ácido gordo de cadeia longa ou um sal de metal de um ácido gordo de cadeia longa, estando o referido polifosfato de potássio e o referido ácido gordo ou sal de metal de ácido gordo numa quantidade efectiva para aumentar a estabilidade física e melhorar as variações das propriedades reológicas, com o tempo, da composição, água, e pelo menos um ingrediente adicional seleccionado do grupo formado por detergentes orgânicos, agentes modificadores do pH, agente de branqueamento à base de cloro, estruturador para detergentes, agente sequestrante, inibidores de espuma, partículas abrasivas e suas misturas.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incluir na referida composição pelo menos um de entre tripolifosfato de potássio, pirofosfato de potássio e hexametofosfato de potássio.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incluir na referida composição tripolifosfato de potássio.

4a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o sal de metal consistir num sal de metal polivalente de um metal do Grupo II, III ou IV da Tabela Periódica dos Elementos de um ácido gordo de cadeia longa tendo de cerca de 8 a 22 átomos de carbono ou uma mistura de dois ou mais daqueles ácidos gordos.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o metal polivalente ser

aluminio, zinco, cálcio ou magnésio.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o sal de metal de ácido gordo ser estearato de aluminio, estearato de cálcio ou estearato de magnésio.

7a. - Processo para a preparação de uma composição aquosa tixotrópica, para máquina automática de lavar louça, caracterizado por se incluir na referida composição, em peso, em valores aproximados:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de sódio
- (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 em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (e) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (f) composto de branqueamento à base de cloro, numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (g) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um índice de tixotropia de cerca de 2 a 10;
- (h) 0 a 8% de hidróxido de sódio;
- (i) um agente estabilizante das propriedades físicas de reológicas, que consiste em pelo menos um de entre tripolifosfato de potássio, pirofosfato de potássio e hexametáfosfato de potássio e um sal de metal polivalente de um ácido gordo de cadeia longa; e
- (j) água a perfazer.

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador ser tripoli-fosfato de potássio.

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador ser pirofosfa-to de potássio.

10a. - Processo de acordo com a rei-vindicação 7, caracterizado por o estabilizador ser hexameta-fosfato de potássio.

11a. - Processo de acordo com a reivin-dicação 7, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser um sal de metal polivalente de um ácido gordo alifático tendo de cerca de 8 a 22 átomos de carbono.

12a. - Processo de acordo com a rei-vindicação 7, caracterizado por o ácido ter de cerca de 12 a 18 átomos de carbono.

13a. - Processo de acordo com a rei-vindicação 7, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser o sal de alumínio ou o sal de zinco do referido ácido gordo.

14a. - Processo de acordo com a rei-vindicação 7, caracterizado por o estabilizador de sal de me-tal ser estearato de alumínio.

15a. - Processo de acordo com a rei-vindicação 7, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser estearato de zinco.

16a. - Processo de acordo com a rei-vindicação 7, caracterizado por se incluir ainda na referida composição 0,1 a 0,5%, em peso, de argila, 0,5 a 3,0%, em peso, de polifosfato de potássio e 0,1 a 0,5, em peso, de sal de metal de ácido gordo.

17a. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o espessante tixotrópico (g) ser uma argila inorgânica, que forma coloides.

18a. - Processo para a preparação de uma composição aquosa tixotrópica, para máquina automática de lavar louça, caracterizado por se incluir na referida composição, em peso, em valores aproximados:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato;
- (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 em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (e) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (f) composto de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (g) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um índice de tixotropia de cerca de 2 a 10;
- (h) 0 a 8% de hidróxido de sódio;
- (i) um agente estabilizante das propriedades físicas e reológicas que consiste em polifosfato de potássio e num sal polivalente de um ácido gordo alifático tendo de 12 a 18 átomos de carbono; e
- (j) água a perfazer.

19a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por se incluir na referida composição tripolifosfato de potássio.

20a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por se incluir na referida composição pirofosfato de potássio.

21a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser o sal de alumínio ou o sal de zinco do referido ácido gordo.

22a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser estearato de alumínio.

23a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser estearato de zinco.

24a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por se incluir ainda na referida composição 0,2 a 0,4%, em peso, de argila, 0,8 a 2,0%, em peso, de polifosfato de potássio e 0,2 a 0,4%, em peso, de sal de metal de ácido gordo.

25a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o espessante tixotrópico (g) ser uma argila inorgânica, que forma coloides.

Lisboa, 8 de Fevereiro de 1988



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