



( I O ) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 90771 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C11D017/00 A

C11D003/395 B

C11D003/20 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.06.07	(73) <i>Titular(es):</i> COLGATE PALMOLIVE COMPANY 300 PARK AVENUE N. Y. 10 022 NOVA IORQUE US
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.06.09 US 204476	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.12.29	(72) <i>Inventor(es):</i> MYRIAM DELVAUX BE FRANCO ANGELI BE JULIEN DRAPIER BE DANIEL VAN DE GAER BE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 09/94 1994.09.16	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DETERGENTES LÍQUIDAS DE ELEVADA ALCALINIDADE, PARA MÁQUINA AUTOMÁTICA DE LAVAR LOUÇA, CONTENDO UM AGENTE TIXOTRÓPICO À BASE DE ARGILA

(57) *Resumo:*

[Fig.]

90771



MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições detergentes líquidas aquosas estruturadas para máquina automática de lavar louça com melhor rendimento de limpeza e estabilidade física. Mais especificamente o invento diz respeito a utilização de níveis superiores de alcalinidade para me-

=====  
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DETERGENTES LÍQUIDAS DE ELEVADA ALCALINIDADE PARA MÁQUINA AUTOMÁTICA DE LAVAR LOUÇA. CONTENDO UM AGENTE TIXOTRÓPICO À BASE DE ARGILA"

lhorar o rendimento de limpeza e as propriedades reológicas de composições detergentes líquidas espessadas e estabilizadas de ácidos gordos de cadeia longa ( e seus sais de metal) para máquina automática de lavagem louça.

O presente invento diz especificamente respeito a um processo para a preparação de composições detergentes para lavagem automática de louça tendo propriedades tixotropicas. melhor estabilidade química e física e com maior viscosidade aparente e que são facilmente dispersíveis no meio de lavagem para fornecer um melhor rendimento de limpeza para pratos copos porcelana e afins

O processo caracteriza-se por se incluir nas referidas composições um agente tixotrópico à base de argila, uma quantidade de um sal de metal alcalino de pelo menos um ácido gordo de cadeia longa eficaz para aumentar a estabilidade física do composto. um agente de branqueamento à base de cloro. um estruturador para detergentes e ainda componentes de metal alcalino e alcalino-terroso numa quantidade tal que o pH de uma solução aquosa com cerca de 10g/l da referida composição. seja de pelo menos 11.2.

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições detergentes líquidas aquosas estruturadas para máquina automática de lavar louça, com melhor rendimento de limpeza e estabilidade física. Mais especificamente, o invento diz respeito à utilização de níveis superiores de alcalinidade para melhorar o rendimento de limpeza e as propriedades reológicas de composições detergentes líquidas espessadas e estabilizadas de ácidos gordos de cadeia longa (e seus sais de metal) para máquinas automáticas de lavar louça.

O presente invento diz especificamente respeito a um processo para a preparação de composições detergentes para lavagem automática de louça, tendo propriedades tixotropicas, melhor estabilidade química e física e com maior viscosidade aparente e que são facilmente dispersíveis no meio de lavagem para formar um melhor rendimento de limpeza para pratos, copos, porcelana e afins.

Os detergentes para máquinas de domésticas de lavar louça comercializados em forma de pó têm várias desvantagens, por ex. composição não uniforme, operações dispendiosas necessárias para o seu fabrico; tendência para aglutinação em armazém 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 aglutinar no dispositivo da máquina de lavar louça. No entanto, as formas líquidas daquelas composições não podem geralmente ser utilizadas nas máquinas automáticas de lavar louça.

A recente actividade de pesquisa e desenvolvimento tem-se centrado na forma de gel ou "tixotropica" de tais composições, por ex. produtos de limpeza

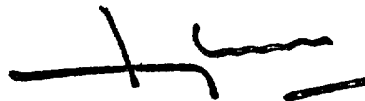
de desengorduramento e produtos para máquina automática de lavar louça caracterizados como pastas tixotropicas. Os produtos para maquina de lavar louça, assim apresentados são principalmente sujeitos a objecções por serem insuficientemente viscosos e para permanecerem "ancorados" no copo de distribuição da maquina de lavar louça. De forma ideal as composições de limpeza tixotropica devem ser altamente viscosas num estado de repouso, de natureza plástica de Bingham e tem valores de cedência relativamente elevados. Contudo, quando sujeitas a tensões de corte, tal como quando são agitadas num recipiente ou espremidas por um orificio, elas devem fluidificar rapidamente e, após cessação da tensão de corte aplicada, reverter rapidamente ao estado de elevada viscosidade/natureza plastica de Bingham. A estabilidade é igualmente de principal importância, isto é, não deve haver evidencia significativa de separação de fases ou falta de estanqueidade após um longo repouso. A condição de as composições para maquina automática de lavar louça em forma de gel deverem ter as anteriores propriedades mostrou-se assim ser problematica, em especial no que respeita as composições para uso em máquinas de lavar louça domesticas. Para uma utilização eficaz, e geralmente recomendado que o detergente para lavagem automática de louça, a partir de agora também designado por DLA, contenha (1) tripolifosfato de sodio (TPFNa) para amaciar ou ligar minerais de agua dura e para emulsificar e/ou peptizar sujidade; (2) silicato de sodio para fornecer a alcalinidade necessaria para uma eficaz detergencia e para dar protecção ao esmalte e contorno de porcelana fina; (3) carbonato de sodio, geralmente considerado como sendo facultativo, para aumentar a alcalinidade; (4) um agente de libertação de cloro para contribuir para a eliminação de manchas de sujidades que levam ao manchamento da agua; e (5) supressor de espuma/agente tensio-activo para reduzir a espuma, aumentando assim a eficacia da maquina e fornecendo a necessaria detergencia. Veja-se, por exemplo,

"SDA DETERGENTS IN DEPTH" Formulation Aspects of Machine Dishwashing. Thomas Oberle (1974) Os produtos de limpeza que se aproximam das composições anteriormente descritas são sobretudo líquidos ou pó. Tem-se notado difícil combinar tais ingredientes numa forma de gel eficaz para utilização em máquinas domésticas. Em geral, tais composições omitem o agente de branqueamento a base de hipoclorito dado este ter tendência para reagir com outros ingredientes quimicamente activos, em particular agente tenso-activo. Assim, a Patente dos E.U.A. 4.115.308 revela pastas tixotropicas para máquinas automáticas de lavar louça contendo um agente de suspensão por ex., CMC, argilas sintéticas ou afins; sais inorgânicos incluindo silicatos, fosfatos e polifosfatos; uma pequena quantidade de agente tenso-activo e um supressor de espuma.

Não é feita qualquer revelação quanto a um agente de branqueamento. A Patente dos E.U. 4.147.650 é algo semelhante, incluindo facultativamente um agente de branqueamento a base de Cl-(hipoclorito), mas sem agente tenso-activo orgânico ou supressor de espuma.

Para além disso, o produto é descrito como uma pasta detergente sem propriedades tixotropicas aparentes.

A Patente dos E.U. 3.985.668 descreve produtos de limpeza desengordurantes abrasivos de consistência de tipo gel contendo (1) agente de suspensão, de preferência os tipos de argila de esmectite, e atapulgite (2) abrasivo, por ex., areia e de sílica ou perlite; e



(3) agente de enchimento constituído por polimeros em pó de baixa densidade perlite expandida e afins. que tem um poder flutuante e desse modo um efeito estabilizante na composição para além de servir como um agente de dilatação substituindo desse modo a indesejada camada de sobrenadante por agua. cuja formação e devida a falta de estanqueidade e desestabilização de fases.

Os ingredientes anteriores são os ingredientes essenciais. Os ingredientes facultativos incluem agente de branqueamento à base de hipoclorito, agente tensio-activo estavel em presença de agente de branqueamento e solução tampão, por ex.. silicatos, carbonatos e monofosfatos.

O estruturadores, nomeadamente TPFNa, podem ser incluídos como outros ingredientes facultativos, por fornecerem ou completarem a função estruturante, não assegurada pela solução tampão, não excedendo a quantidade daquele estruturador 5% da composição total, de acordo com a patente.

Alcança-se a manutenção dos desejados níveis de pH de 10 a /ou superiores, pelos componentes solução tampão/estruturador um elevado pH e tido como reduzindo ao mínimo a decomposição de agente de branqueamento a base de cloro e a indesejada interacção entre o agente tensio-activo e o agente de branqueamento. Quando presente, o TPFNa esta limitado a 5%, como referido. Não é revelado um supressor de espuma.

No pedido de Patente Inglesa GB 2.116.199A e GB 2.140.450A, ambos atribuídos a Colgate-Palmolive, são reveladas composições DLA líquidas, que têm propriedades de caracterização desejavelmente tixotropicas, estruturadoras de tipo gel e que incluem cada um dos vários ingredientes necessários para uma eficaz detergência dentro duma máquina automática de lavar louça.

A composição detergente aquosa, normalmente de tipo gel, para máquina automática de lavar louça, tendo propriedades tixotropicas, inclui os seguintes ingredientes, numa 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 a base de cloro;
- (e) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento a base de cloro;
- (f) composto de branqueamento, a base de cloro, numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0.2 a 4% de cloro disponível.
- (g) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para dar à composição um índice de tixotropia de cerca de 2.5 a 10;



(h) hidróxido de sodio, quando necessário, por ajustar o pH; e

(i) água a perfazer.

As composições DLA assim formuladas são de fraca formação de espuma; são rapidamente solúveis por meio de lavagem e muitíssimo eficazes a valores de pH que melhor conduzem a um melhor rendimento de limpeza viz. pH de 10.5-14. As composições têm normalmente a consistência do gel, isto é, um material altamente viscoso, opaco e de tipo gelificado, tendo uma natureza plástica de Bingham e, por isso, valores de cedência relativamente elevados. Nesta conformidade, é necessária uma definida força de corte para iniciar ou aumentar o fluxo. Em tais condições a imposição é rapidamente fluidificada e facilmente dispersa. Quando a força de corte é interrompida, a composição fluida reverte rapidamente para uma elevada viscosidade, uma 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 descreve uma pasta detergente de baixa formação de espuma para máquinas de lavar louça. O agente de limpeza tixotrópico da patente tem uma viscosidade de pelo menos 30 Pa.s a 20°C, como determinado por um viscosímetro rotativo a uma velocidade do fuso de 5 revoluções por minuto. A composição baseia-se numa mistura de metassilicato de sódio hidratado finamente dividido, num composto de cloro activo e um agente espessante que é uma sílica xistosa do tipo hectorite. Pode-se utilizar uma pequena quantidade de derivados tensio-activos não iónicos e carbonatos e/ou hidróxidos de metais alcalinos.

Embora estas formulações DLA líquidas anteriormente reveladas não estejam sujeitas, ou estejam sujeitas em menor grau, a uma ou mais das deficiências atrás referidas, verificou-se que na prática real são necessárias outras melhorias na estabilidade física para aumentar a duração de vida do produto, aumentando desse modo a sua aceitação pelo consumidor.

No pedido de atribuição comum e igualmente pendente, série no.903.924 depositado em 5 de Setembro de 1986, cuja revelação é aqui incorporada como referência, alguns dos presentes inventores indicaram o emprego de quantidades menores de sais de metal de ácidos gordos, nomeadamente estearato de alumínio, como aditivos, anti-sedimentação, para melhoria da estabilidade física e propriedades reológicas das composições DLA líquidas aquosas tixotrópicas a base de argila.

Embora este anterior pedido revele níveis de alcalinidade suficientes para fornecer as composições DLAL valores de pelo menos 9,5 de referência pelo menos 12,5 na prática real, estes níveis de pH das composições correspondem a níveis de pH no banho de lavagem aquoso, que são substancialmente inferiores, normalmente com um pH inferior a 11. Por exemplo, as composições exemplificadas nos exemplos da série no.903.924, incluem 2,2% em peso, ou 3,1% em peso de uma solução de soda cáustica (NaOH a 50%), para dar a composição um pH de 13 aproximadamente. No entanto, quando adicionados ao banho de lavagem aquoso a um nível de concentração típica de cerca de 10 gramas por litro, o banho de lavagem tem um pH inferior a 11, nomeadamente 10,9.

Embora estes anteriores composições apresentassem uma estabilidade física melhorada e um rendimento de limpeza aceitavel. era desejavel obter-se um rendimento de limpeza ainda melhor. Com este objectivo. os presentes inventores decidiram aumentar o nivel de alcalinidade das composições DLA liquidas contendo argila/sal de ácidos gordos. como revelado no pedido anteriormente referido Serie No. 903.924.

Descobriu-se de forma surpreendente que uma alcalinidade crescente. nao so fornecia a desejada melhoria no rendimento de limpeza. como inesperadamente. tambem fornecia uma noticia e notavel melhoria na estabilização contra alterações com o tempo. das propriedades reológicas. Tambem se descobriu e igualmente de forma bastante suppreendente. que a niveis superiotes de alcalinidade se acentua bastante a redução do cloro disponivel nas composições contendo agente de branqueamento à base de cloro.

Nesta conformidade. é um objectivo do invento apresentar composições DLA liquidas tendo um melhor rendimento de limpeza bem como melhor estabilidade física e propriedades reológicas.

E ainda um outro objectivo do invento apresentar composições DLA liquidas contendo um agente de branqueamento a base de cloro. em que a perda de cloro disponivel com o tempo e reduzida.

Mais especificamente, é um objectivo deste invento melhorar o rendimento de limpeza e a estabilidade física de pastas ou geis detergentes líquidos aquosos para máquina automática de lavar louça contendo partículas em suspensão (por ex., sais estruturadores agente de branqueamento, etc), espessante à base de argila e estabilizador de sais de metal de ácidos gordos.

Estes e outros objectivos do invento, que se tornaram mais facilmente entendidos a partir da seguinte memória descritiva do invento e suas formas preferidas de realização, são alcançadas por uma composição detergente líquida aquosa, estruturada, espessada, à base de argila, altamente alcalina, para máquina automática, de lavar louça, contendo um estabilizador físico, que é um sal de metal de ácido gordo de cadeia longa, e contendo compostos alcalinos de modo que, quando a composição é adicionada a um banho de lavagem aquoso, a uma concentração de 10 gramas por litro o banho de lavagem tem um pH de pelo menos 11.2. Numa forma preferida de realização a composição inclui ainda um composto de branqueamento à base de cloro, estando assim devido aos elevados níveis de alcalinidade, menos sujeita a perda de cloro disponível durante o armazenamento.

De acordo com uma forma de realização especialmente preferida, o presente invento apresenta uma composição detergente aquosa espessada para máquina automática de lavar louça que inclui, numa base em peso:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de metal alcalino;
- (b) 2.5 a 20% de silicato de metal alcalino;
- (c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;

(d) 2 a 10% de hidróxido de metal alcalino;

(e) 0.1 a 5% de material activo detergente organico dispersivel em agua. estavel em presença do agente de branqueamento a base de cloro;

(f) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;

(g) composto de branqueamento a base de cloro. numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0.2 a 4% de cloro disponivel;

(h) 0.1 a 10% de argila inorganica que forma coloides;

(i) um sal de metal de um acido gordo de cadeia longa uma quantidade eficaz para aumentar estabilidade fisica da composicao; e

(j) agua a perfazer;

fornecendo a quantidade total de:

(b) silicato de sodio. (c) carbonato de metal alcalino e (d) hidróxido de metal alcalino um pH suficientemente elevado para que. quando a composicao e diluida num banho de lavagem aquoso para fornecer uma concentração de 10 gramas por litro. o PH do banho de lavagem aquoso seja pelo menos de 11,2.

O invento também apresenta um método para limpar louça numa máquina automatica de lavar louça, com um banho de lavar aquoso contendo uma quantidade eficaz da composicao detergente liquida para máquinas automatica de lavar louça (DLAL) como anteriormente descrito.

De acordo com este aspecto de invento, a composicao DLAL pode ser facilmente derramada para

um copo de distribuição de máquina automática de lavar louça e será suficientemente viscosa para permanecer segura dentro do copo de distribuição até que lhe sejam de novo aplicadas forças de corte, tal como as provocadas pelo jacto de água vindo da máquina de lavar louça.

Sabe-se que a eficacia da DLAL está directamente relacionada com (a) niveis de cloro disponiveis; (b) alcalinidade; (c) solubilidade no meio de lavagem; e (d) inibição de espuma. Tem sido portanto sugerido que o PH da composição DLAL seja pelo menos cerca de 9,5 mais preferivelmente pelo menos cerca de 12,5. O anterior pedido serie no.903.924, foram propostas quantidades de cerca de 0,5 a 6%, em peso, de NaOH e cerca de 2 a 9%, em peso, de carbonato de sodio na composição DLAL.

De acordo com o presente invento os tipos e quantidades dos compostos alcalinos são escolhidos de modo a que, quando a composição é adicionada a um banho de lavagem aquoso para formar uma concentração de 10 gramas de composição por litro de banho de lavagem o pH do banho de lavagem seja pelo menos 11,2 de preferencia pelo menos 11,5 nomeadamente de 11,5 a 13,5 de preferencia 11,5 a 12,5. Funcionando a estes niveis de alcalinidade superiores aos normais, o rendimento de limpeza é melhor e, são simultaneamente melhores as propriedades reologicas e em especial a estabilidade fisica. Para além disso, na forma preferida de realização do invento, em que se inclui na composição DLAL um composto de branqueamento à base de cloro, obtem-se tambem a vantagem adicional da redução da perda de cloro activo.

Para se obterem estes elevados níveis de pH, é necessário aumentar a concentração total dos componentes alcalinos, em comparação com os níveis realmente utilizados nas anteriores composições DLAL conhecidas.

Uma tal composição é apresentada como Exemplo 4 no nosso anterior pedido Serie No.903.924 a saber:

Ingrediente	Quantidade (I.A.) %, em peso
Silicato de sodio (solução a 47,5% $\text{Na}_2\text{O}=\text{SiO}_2=1/2,4$ )	7,48
Mono-estearil-fosfato	0,16
"Dowfax 3B-2"	0,36
"Thermphos NW"	12,0
"Thermphos N Hexa"	12,0
Tri-estearato de aluminio	0,1
Carbonato de sodio, anidro	5,0
solução de soda cáustica (NaOH a 50%)	3,1
"Pharmagel Euroclay" (argila de silicato Mg/Al)	1,25

(CONT)

solução de hipoclorito de  
sódio (11%)

1,0

Água

a perfazer

pH 13 a 13,4

Neste Exemplo 4, a quantidade de hidróxido de sódio foi aumentada de 2,2%, em peso (1,1% em peso de i.a) para 6,2% em peso (3,1%, em peso de i.a.) com uma diminuição correspondente do teor de água adicionada, permanecendo inalterados os níveis de carbonato de sódio e metassilicato de sódio em 5,0% e 15,74% (7,48%) i.a) respectivamente.

Os testes quanto ao rendimento de limpeza e propriedades reológicas da composição de elevada alcalinidade do Exemplo 4 demonstraram que estas composições eram superiores à composição de controlo (solução de soda cáustica a 2,2%, em peso). No entanto, quando se fez o teste quanto ao teor de cloro disponível, a composição de controlo foi ligeiramente superior à composição do Exemplo 4. Em oposição, quando se preparou uma formulação de elevada alcalinidade de acordo com o invento, aumentando a concentração de soda cáustica à custa do carbonato de sódio, aumentou então não só o rendimento de limpeza e as propriedades reológicas, como reduziu também substancialmente a perda de cloro disponível em comparação com a de controlo. De forma semelhante, quando se substituiu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por silicato de metal alcalino adicional a perda de cloro disponível também é reduzida enquanto melhora o rendimento de limpeza e as propriedades reológicas estabilizantes.



Assim, de acordo com uma forma de realização especialmente preferida deste invento, obtem-se uma elevada alcalinidade numa composição detergenet liquida para máquina automatica de lavar louça, contendo agente de branqueamento à base de cloro estabilizada com sal de acido gordo, espessada com argila, em que os compostos alcalinos incluem, numa base activa, com base na composição total, de cerca de 3 a 20%, em peso, de silicato de metal alcalino, de cerca de 1,0 a 4,5%, em peso, de hidroxido de metal alcalino e de 0 a cerca de 4%, em peso, de carbonato de metal alcalino, com a condição de que a quantidade total de hidroxido de metal alcalino e carbonato de metal alcalino não ser superior a cerca de 6,5% em peso, e a quantidade total de silicato de metal alcalino e carbonato de metal alcalino não ser superior a cerca de 20%, em peso, sendo o pH da composição pelo menos 12,8 e sendo o pH de 1 litro de banho de lavagem aquoso, contendo 10 gramas de composição, pelo menos 11,5.

Embora o metal alcalino dos compostos alcalinos: silicato, carbonato e hidroxido seja de preferencia sodio, podem-se também usar os correspondentes compostos potássio, ou misturas de compostos sodio e potássio.

O silicato de sodio, que fornece alcalinidade e protecção de superficie duras, tais como contorno e esmalte de porcelana fina é, utilizado numa quantidade que varia de cerca de 2,5 a 20%, em peso, de preferencia cerca de 5 a 15%, em peso, na composição. O silicato de sodio é geralmente adicionado na forma de uma solução aquosa, de preferencia tendo uma relação de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de cerca de 1:1,3 a 1:2,8 e muito preferivelmente 1:2,0 a 1:2,6. Nesta altura deve-se referir que a maior parte dos

outros componentes desta composição, em especial NaOH e hipoclorito de sodio, são também frequentemente adicionados na forma de uma dispersão ou solução aquosa previamente preparada.

As composições detergentes líquidas para máquina automática de lavar louça deste invento geralmente incluem também um estruturador para detergencia à base de fosfato de metal alcalino, nomeadamente triplo difosfato de sodio (TPFNa), e isto contribuirá também para o pH da composição.

O TPFNa preferido é utilizado na composição DLAL numa forma de cerca de 8 a 35%, em peso, de preferencia cerca de 20 a 30%, em peso e deve preferivelmente ser isento de metal duro, que tende a decompor ou inactivar o hipoclorito de sodio preferido e outros componentes de branqueamento à base de cloro. O TPFNa pode ser anidro ou hidratado, incluindo o hexahidrato estável com um grau de hidratação de 6 correspondendo a cerca de 10%, em peso, de água ou mais. Obtêm-se composições DLAL especialmente preferidos, por exemplo, quando se realiuza uma relação, em peso de 0,5 :1 a 2:1, de TPFNa anidro para hexahidratado, sendo particularmente preferidos valores de cerca de 1:1.

Em complemento, ou em substituição de parte ou de todo o estruturador, para a detergencia à base de TPFNa, podem-se também utilizar na composição outros sais estruturadores, para detergentes, pos porosos ou não fosforosos, inorganicos ou organicos.

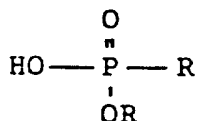
Exemplos de estruturadores-sequestrantes adequados para detergentes incluem, por exemplo

nitrilotriacetato trissódico, tetraacetato etilenodiamino-tetrassódico, citrato de sodio e os correspondentes sais de potassio. Pode-se também usar pirofosfato de tetrapotassio ou tetrassodico. No entanto, o tripolifosfato de sodio é altamente preferido, onde são permitidos os detergentes contendo fósforo.

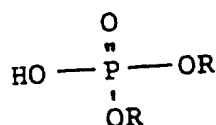
A inibição de espuma é importante para aumentar a eficácia de máquina de lavar louça e para reduzir ao mínimo os efeitos desestabilizantes que poderiam ocorrer dentro da máquina de lavar louça, durante a sua utilização, devido à presença de espuma em excesso.

A espuma deve ser suficientemente reduzida pela selecção adequada do tipo e/ou quantidade de material activo detergente, o principal componente produtor de espuma. O grau de espuma está também algo dependente da dureza da agua de lavar dentro da máquina, podendo um ajustamento adequado das proporções do TPFNa, que tem um efeito amaciador de água, contribuir para fornecer o desejado grau de inibição da 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 alquilicos de acido fosfonico da formula



e em especial os ésteres alquílicos de fosfato ácido da fórmula



Nas fórmulas anteriores, um ou ambos os grupos R em cada tipo de éster podem representar independentemente um grupo alquílo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Podem utilizar-se os derivados etoxilados de cada tipo de éster, por exemplo os produtos de condensação de uma mol de éster com 1 a 10 mol, de preferência 2 a 6 mol, mais preferivelmente 3 ou 4, mol, de óxido de etileno. Alguns exemplos dos anteriores são comercializados, tais como os produtos "SAP" de Hooker e "LPKn-158" de Knapsack. Podem utilizar-se misturas dos dois tipos, ou de quaisquer outros tipos estáveis em presença dos 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</sub>-C<sub>18</sub> de fosfato ácido, tais como mono-estearil/distearil-fosfatos ácidos 1,2/1, e os seus condensados de óxido de etileno de 3 a 4 mol. Quando se utiliza supressor de espuma na composição é típica uma proporção de 0,1 a 5%, em peso, de preferência 0,1 a 5%, em peso, de preferência 0,1 a 0,5% em peso, variando geralmente a relação, em peso, de componente activo detergente (d) para supressor de espuma (e) de cerca de 10:1 a 1:1 e de preferência de cerca de 5:1 a 1:1. Outros supressores de espuma que podem servir e ser utilizados incluem, por exemplo, os conhecidos silicones, tais como, os vendidos por Dow Chemicals. Para além disso, é um

aspecto vantajoso deste invento o facto de muitos dos sais estabilizados nomeadamente os sais de estearato, por exemplo, estearato de aluminio, serem tambem supressores de espuma eficazes.

Embora se possa utilizar qualquer composto de branqueamento à base de cloro nas composições, deste invento, nomeadamente dicloro-isocianurato, dicloro-dimetil-handantoina ou FTS clorado, é preferido metal alcalino ou metal alcalino-tetroso, litio, por exemplo, hipoclorito de potassio, magnesio e em especial sodio. A composição deve conter composto de branqueamento à base de cloro suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4,0%, em peso de cloro disponivel, como acontece por exemplo, por acidificação de 100 partes da composição com ácido cloridrico em excesso.

Uma solução contendo cerca de 0,2 a 4,0%, em peso, de hipoclorito de sodio contem ou fornece praticamente a mesma percentagem de cloro disponivel. E especialmente preferida uma quantidade de cerca de 0,8 a 1,6 %, em peso, de cloro disponivel. Pode-se utilizar com vantagem, por exemplo, uma solução de hipoclorito de sodio (NaOCl) de cerca de 11 a cerca de 13% de cloro disponivelk em quantidades de cerca de 3 a 20%, de preferencia cerca de 7 a 12%.

O material activo detergente util pa ra 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 tipo de agentes tensio-activos dísperiveis em água organicos anionicos, oxido de amina, oxido de fosfina, sulfoxido de

ou betaina, sendo os mais preferidos os anionidos primeiramente referidos. Eles são utilizados em quantidades que variam de cerca de 0,1 a 5%, de preferencia cerca de 0,3 a 2,0%. Os agentes tensio-activos particularmente preferidos para este fim são os mono- e /ou di-(C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>) alquil-linear ou ramificado-difenil-oxido-mono- e/ou dissulfatos de metais alcalinos, vendidos, por exemplo, com "DowFax" (marca registada) 3B-2 e "DOWFAX 2A-1". Para além disso, o agente tensio-activo deve ser compatível com os outros ingredientes da composição.

Outros agentes tensio-activos adequados incluem os alquil primario sulfatos, alquil-sulfonatos alquil-aril-sulfonatos e alquil-sec-sulfatos. Os exemplos incluem alquil C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-sulfatos de sodio tais como dodecil-sulfato de sodio e alcool-sulfato de sodio e de sebo; alcano C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> sulfonatos de sodio tais como hexadecil-1-sulfonato de sodio e alquil C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> benzeno-sulfonato de sodio, nomeadamente dodecil-benzeno-sulfonatos de sodio.

Podem também utilizar-se os correspondentes sais de potassio. Como os outros agentes tensio-activos os detergentes adequados, os agentes tensio-activos de oxido de amina têm tipicamente a estrutura  $R_2R^1N \rightarrow O$ , em que cada R representa um grupo alquilo inferior, por exemplo metilo e R<sup>1</sup> 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-se utilizar um agente tensio-activo correspondente de oxido de fosfina  $R_2R^1PO$  ou sulfoxido de  $RR^1SO$ .

Os agentes tensio-activos de betaina têm tipicamente a estrutura  $R_2R^1N \leftarrow R^1COO^-$ , em que cada

R representa um grupo alquilenos inferior tendo de 1 a 5 átomos de carbono. Os exemplos específicos destes agentes tensio-activos incluem óxido de lauril-dimetil-amina, óxido de miristil-dimetil-amina, os correspondentes óxidos de fosfina e sulfoxidos e as correspondentes betainas, incluindo acetato de dodecil-dimetil-amónio, pentanoato de tetradecil-diethyl-amónio, hexanoato de hexadecil-dimetil-amónio e afins.

Devido à biodegradação, os grupos alquilo nestes agentes tensio-activos devem ser lineares, sendo 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 tixotropicos, i.e., espessantes para agentes de suspensão que fornecem um meio aquoso com propriedades tixotropicas são conhecidos na técnica da especialidade e podem ser orgânicos ou inorgânicos solúveis em água, dispersíveis em água ou que formam colóides, e monoméricos ou poliméricos e devem, evidentemente ser estáveis nestas composições., por ex., estáveis em presença de elevada alcalinidade e composto de branqueamento à base de cloro, tais como hipoclorito de sódio. Os especialmente preferidos são em geral os tipos de argilas de esmectite e/ou atapulgite inorgânicos que formam colóides.

Estes materiais são geralmente utilizados em quantidades de cerca de 0,1 a 10, de preferência 1 a 5%, em peso, para conferirem as desejadas propriedades tixotropicas e natureza plastica de Bingham. No entanto, na presença dos estabilizantes de acidos gordos de sal de metal, as desejadas propriedades tixotropicas e de natureza plástica de Bingham podem ser obtidas com quantidade menores dos espessantes tixotropicos. Por exemplo, quantidades das argilas inorganicas, que formam coloides, dos tipos esmectite, e/ou atapulgite, na gama de 0,1 a 3%, de preferência 0,1 a 2,5% em especial 0,1 a 2%, são geralmente suficientes para a obtenção das desejadas propriedades tixotropicas e natureza plastica de Bingham, quando utilizadas em combinação com o estabilizador fisico.

As argilas de esmectite incluem montmorillonite (bentonite), hectorite, esmectite, saponite e afins. São preferidas as argilas de montmorillonite e são vendidas com os nomes comerciais de "Thixogel" (marca registada) no.1 e "GelWhite" (marca registada) GP, H, etc., por Georgia Kaolin, Company; e "ECCAGUM" (marca registada) GP, H, etc. por Luthen Clay Products. As argilas de atapulgite incluem os materiais vendidos com o nome de comercial de "Attagel" (marca registada), isto é, "Attagel 40", "Attagel 50", e "Attagel 150" por Engelhard Minerals e Chemicals Corporation

São também uteis para este fim misturas dos tipos esmectite e atapulgite, em relações em peso, de 4:1 a 1:5. Os abrasivos ou agentes de polimento devem ser evitados nas composições DLAL, pois podem dabilizar a superficie de louça fina, cristais e fins.



Os ácidos gordos de cadeia longa preferidos são os ácidos gordos alifáticos superiores tendo de cerca de 8 a 22 átomos de carbono" mais preferivelmente de cerca de 10 a 20 átomos de carbono e, muito 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, tais como os derivados de fontes naturais nomeadamente ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ou ácido gordo de soja, etc., ou de fontes sintéticas vendidas por processos de fabrico industriais.

Assim, exemplos dos ácidos gordos, a partir dos quais podem ser formados ou estabilizados de sais de metais polivalentes, incluem por exemplo, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido estearico, ácido oleico, ácido eicosanoico, ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, misturas destes ácidos, etc., São preferidos o ácido estearico e os ácidos gordos mistos.

Os metais preferidos são os metais polivalentes dos grupos IIA, IIB e IIIB, nomeadamente magnésio, cálcio, alumínio, e zinco, embora se possa utilizar também outros metais polivalentes, incluindo os Grupos IIIA, IVA, VA, 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, Be, Co Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, etc., Em geral, os metais podem estar presentes no estado bivalente a pentavalente. De preferência, os sais de metal são utilizados nos seus estados superiores de oxidação. 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 utilizados para o manuseamento, armazenamento ou serviço de produtos alimentares, ou que de outro modo possam estar em contacto ou possam ser consumidas por pessoas ou animais o sal de metal deve ser seleccionado tendo-se em consideração a toxicidade do metal. Para este fim, são especialmente preferidos os sais de cálcio e magnésio, porque são aditivos alimentares geralmente de confiança.

Muitos destes sais de metal são comercializados. Por exemplo, os sais de alumínio são vendidos na forma de triácido, por ex., estearato de alumínio na forma de triesterato de alumínio,  $Al(C_{17}H_{35}COO)_3$ . Os sais de mono-ácidos, por ex., mono-estearato de alumínio e sais de di-ácidos, por ex., distearato de alumínio, e misturas de dois ou três dos sais de mono-, di- e tri-ácidos, podem ser usados para aqueles metais por ex., Al, com valências de +3, e podem ser usadas misturas dos sais de mono- e di-ácidos para aqueles metais, por ex., Zn, com valências de +2. É muitíssimo preferível que os di-ácidos dos metais com valência de +2 e os triácidos de metais, com valência de +3, os tetra-ácidos dos metais com valência de +4 e os penta-ácidos de metais com valência de +5 sejam utilizados em quantidades predominantes.

Os sais de metal, como anteriormente referido, são geralmente comercializados, embora possam ser facilmente produzidos, por exemplo por saponificação de um ácido gordo, por ex., gordura animal, seguida de tratamento com um hidróxido de/ou óxido de metal polivalente, por exemplo no caso do 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, distearato de cálcio, o estearato de magnésio, isto é, distearato de magnésio, o estearato de alumínio, isto é, tristearato de alumínio e o estearato de zinco, isto é, distearato de zinco são os estabilizadores de sais de adição e ácidos gordos polivalentes preferidos. Os sais de metal de ácidos gordos mistos, tal como os ácidos de origem natural, por ex., ácido de coco, bem como os ácidos gordos muitos resultantes do processo de fabrico comercial, são também utilizados com vantagem, como uma fonte económica mas eficaz do ácido gordo de cadeia longa.

A quantidade do estabilizador de sal de ácido gordo necessária para se obter a desejada melhoria da estabilidade física dependerá de factores como a natureza do sal de ácido gordo, a natureza e quantidades do agente tixotrópico, composto activo detergente, sais inorgânicos em especial TPFNa, outros ingredientes da DLAL, bem como condições antecipadas de armazenamento e expedição.

Em geral, no entanto, quantidades dos agentes estabilizantes à base de sais de ácidos gordos de metal polivalente na gama de cerca de 0,002 a 1% de prefe-

rência de cerca de 0,06 a 0,8%, muito preferivelmente de cerca de 0,08 a 0,4%, proporcionam uma estabilidade de longa duração e ausencia de separação de fases em repouso ou durante o transporte, tanto a baixas como a elevadas temperaturas como exigido para um produto comercialmente aceitavel.

Dependendo das quantidades, proporções e tipos dos estabilizadores físicos e agentes tixotropicos, a adição do sal do tipo do acido gordo não só aumenta a estabilidade física, como também proporciona um aumento simultâneo da viscosidade aparente. Relação de sal de acido gordo para agente tixotrópico na gama de cerca de 0,08-0,4%, em peso, de sal de acido gordo e de cerca de 1-2,5% em peso de agente tixotropico são normalmente suficientes para que se obtenham estas vantagens simultâneas, e por isso, é muitissimo preferido o uso destes ingredientes nestas relações.

A quantidade de agua contida nestas composições deve, evidentemente, nem ser tão elevada que produza uma viscosidade indevidamente reduzida e fluidez nem tão baixa que produza um viscosidade indevidamente elevada e baixa fluidez, sendo em ambos os casos diminuidas ou destruidas as propriedades tixotropicas., uma tal quantidade é facilmente determinada por experimentação de rotina em qualquer caso especifico, variando geralmente de cerca de 30 a 75%, em peso, de preferencia cerca de 35 a 65% em peso. A água deve tambem ser de preferencia desionizada ou macia

De acordo com um método preferido para preparar estas composições, deve-se dissolver ou dispersar primeiramente todos os sais inorgânicos, isto é, carbonato (quando utilizado), silicato e tripolifosfato no meio aquoso. O agente de espessamento é adicionado em último lugar. O supressor de espuma (quando utilizado) é previamente preparado na forma de uma dispersão aquosa, tal como o agente espessante. A dispersão de supressor de espuma, a soda cáustica (quando utilizada) e os sais inorgânicos são primeiramente misturados e elevados temperaturas em solução aquosa (água desionizada), e a seguir arrefecidas, utilizando-se agitação profunda e uniforme. O agente de branqueamento o agente tensio-activo, o estabilizante do sal de metal de ácidos gordos e a dispersão do espessante à temperatura ambiente são seguidas adicionadas à solução arrefecida (25-35°C). Com exclusão de composto de branqueamento à base de cloro, a concentração total de sal (TPFNe) silicato de/e carbonato de sódio) e geralmente de cerca de 20 a 50%, em peso, de preferência cerca de 30 a 40%, em peso, na composição.

um outro método altamente preferido para misturar os ingredientes das formulações DLAL consiste em se formar primeiramente uma mistura com a água, o supressor de espuma, o detergente o estabilizador físico (sal de ácido gordo) e agente tixotrópico, por ex., argila.

Estes ingredientes são misturados com uns e outros em condições de elevado corte. de preferência com início à temperatura ambiente, até formarem uma dispersão uniforme. Adiciona-se a esta porção pre-misturada os restantes ingredientes em condições de misturação de baixo corte. Por exemplo, a quantidade necessária da pre-mistura

é introduzida numa máquina misturadora de baixo corte e a seguir adicionam-se os restantes ingredientes, com misturação, quer em sequencia ou em simultâneo.

De preferencia os ingredientes são adicionados em sequencia, embora não seja necessaria completar a adição de todo um ingrediente antes de se iniciar a adição do proximo ingrediente. Para além disso, pode-se dividir em porções um ou mais dos ingredientes e adicioná-los em alturas diferentes. Têm-se obtido bons resultados com a adição dos restantes ingredientes na seguinte sequencia: hidroxido de sodio, carbonato de metal alcalino, silicato de sodio, tripolifosfato de metal alcalino (hidratado), tripolifosfato de metal alcalino( anidro ou até 5% de agua) agente de branqueamento( de preferencia, hipoclorito de sodio) e hidroxido de sodio.

Outros ingredientes convencionais podem ser incluídos nestas composições em pequenas quantidades em geral, inferiores a cerca de 3%, em peso, nomeadamente perfume, agentes hidrotrópicos tal como benzeno, tolueno, xileno e cumeno-sulfonatos de sodio, conservantes, corantes e pigmentos e afins, sendo evidentemente todos estaveis em presença do composto de branqueamento à base de cloro e elevada alcalinidade (propriedades de todas os componentes). São especialmente preferidos como corantes as ftalocianinas cloradas, bem como polissulfatos de aluminossilicato que fornecem respectivamente tons agradaveis de verde e azul.

Pode-se utilizar  $TiO_2$  para branquear ou neutralizar descolorações.

As composições DLA líquidas deste invento são facilmente utilizadas na maneira conhecida para lavar pratos, outros utensílios, de cozinha e afins numa máquina automática de lavar louça, equipada com um dispositivo de distribuição de detergente adequado, num banho de lavagem aquoso, contendo uma quantidade eficaz da composição geralmente suficiente para encher ou encher parcialmente o copo de distribuição da máquina a ser utilizada.

O invento pode ser posto em prática de várias maneiras e descrever-se-á uma série de formas de específica realização do invento para o ilustrar com referência aos exemplos que os acompanham.

Todas as quantidades das proporções aqui referidas são em peso, com base na composição, salvo indicação em contrário.

Exemplo 1

Para demonstrar o efeito da alcalinidade das formulações DLA líquidas espessadas com argila, estabilizadas com sal de metal de ácidos gordos, preparam-se composições como indicado no Quadro I, com várias quantidades de compostos alcalinos.



11

QUADRO I

Ingrediente	Quantidade em peso (%)					
	Operação No. 1	Operação No. 2	Operação No. 3	Operação No. 4	Operação No. 5	Operação No. 6
Água desionizada	41.75	41.75	37.75	35.75	38.05	34.24
Soda cáustica	2.20	7.20	6.20	8.20	2.20	2.20
Sol. (NaOH a 50%)	5,00	2,00	5,00	5,00	-----	-----
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.74	15.74	15.74	15.74	15.74	-----
Na <sub>2</sub> O.SiO <sub>2</sub>	-----	-----	-----	-----	8.70	-----
(sol. a 47,5%, Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> =1:2,4)	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(sol. a 57,5%, Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> =1:2,4)	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	28,25
(sol. a 55,9%, Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> =1:2,4)	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Tripolifosfato de sódio anidro	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
Tripolifosfato de sódio hexa-hidrato	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
Hipoclorito de sódio (11% de cloro disponível)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Mono-estearil-fosfato Dowfax 3B-2 (solução aquosa a 45% de monodecil/didecil-difenil-óxido -dissulfonato de sódio)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Tri-estearato de alumínio	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
"Pharmagel H", argila	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<b>Total</b>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<b>pH</b>	10.9	11.4	11.7	11.8		
<b>pH de 10 g/ litro</b>						

Na preparação destas formulações o supressor de espuma à base de mono-estearil-fosfato e o composto activo detergente "Dowfax 3B-2" são adicionados à mistura imediatamente antes do espessante de argila "Pharmagel H" todo o NaOH é adicionado depois da argila.

As restantes formulações DLA líquidas indicadas no Quadro I são avaliadas quanto ao rendimento de limpeza (QUadro II); e quanto à densidade e estabilidade física (separação de fases), em repouso e num teste de expedição. Os resultados são indicados no Quadro III

QUADRO II

RENDIMENTO DE LIMPEZA

<u>Composição operação no.</u>	<u>Classificação média em sujidades mistas</u>	<u>Classificação média em sujidades à base de amido<sup>2)</sup></u>
1	5,71	3,80
2	5,85	4,00
3		
4		
5		
6		
CONTROLO	5,12	3,50
Pó <sup>1)</sup>	6,11	4,61

1) DLA em pó, pH =12,2 comercialmente disponível

2) Pratos com arroz e talheres com arroz e papas de farinha

TABELA III

Composição Operação	Densidade No. $\frac{g}{cm^3}$	Separação de líquido não agitado, medida após 12 semanas										100 Dias 1) RT3)	Teste de expedição <sup>2)</sup> % de Separação (em peso)
		Garrafa de vidro (% altura)		Garrafa de tipo CI (% em peso)						1)			
		4°C RT3)	35°C 43°C	4°C RT3)	35°C 43°C	4°C RT3)	35°C 43°C	43°C					
1	1.27	0	0	0	0	0.2	<0.1	0.4	0.5		1±0.5	0.7	
2	1.27	<2	0	0	0	1.4	0.3	3.0	5.0		1±0.5	0.7	
3	1.30	<2	0	0	0	0	0	0	0		0	0	
4	1.31	3	0	0	0	2	0.2	0	0		0	1.5	
5	1.30	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	
6	1.28	3	0	0	0	0	0	0	0		0	0	

1) Medição média com 5 garrafas CI diferentes  
 2) Separação de líquido medida após 6 semanas e 3000 km percorridos numa viatura de passageiros, em garrafas de plástico  
 3) Temperatura ambiente = 20 ± 2°C

Handwritten signature or initials.

### Exemplo 2

A composição de controlo e as composições das operações nos. 3 e 5 foram envelhecidas a 4°C, à temperatura ambiente (TA) a 35°C ou 43°C e a viscosidade de cada amostra foi medida após armazenamento numa garrafa de plástico durante 1, 4, 6 e 12 semanas com um viscosímetro "Brookfield LVT" utilizando-se um fuso no.54 a 3 rpm. Os resultados são revelados no Quadro IV.

TABELA IV

Composição Operação No.	Viscosidade (kps)															
	4				RT				35				43			
Temp (°C) tempo semanas	2	4	6	12	2	4	6	12	2	4	6	12	2	4	6	12
Controlo	19	23	25	29	24	34	53	70	36	48	--	68	--	74	120	180
3	25	27	26	18	30	48	28	23	40	23	22	31	38	24	28	18
5	28	23	17	20	27	12	20	15	18	20	18	25	26	20	29	24

Handwritten signature or initials.

Exemplo 3

A composição de controlo e as composições das operações nos. 3 e 5 e um exemplo referencial, em que foi omitido o estearato de alumínio da composição de controlo e a quantidade de argila foi aumentada para 2%, foram submetidas a teste para medição das propriedades reológicas após repouso à temperatura ambiente durante 10 dias, 6 semanas e 3 meses.

Os resultados são revelados no  
Quadro V.

Handwritten signature or initials.

TABELA V

Composição	Tempo de envelhecimento	Baixo Corte		Elevado corte		Tixotropia	Viscosidade aparente		
		$\sigma_0$ (Pa)	$\eta_1$ (Pa·S)	$\sigma_0$ (Pa)	$\eta_1$ (Pa·S)		1.58 S <sup>-1</sup> (Pa·S)	25 S <sup>-1</sup> (Pa·S)	1585 (Pa·S)
Referência	10 dias	--	--	--	--	--	--	--	--
	6 semanas	6,2	28,9	34,0	0,014	766	21,5	1,65	0,33
	3 meses	6,3	21,1	19,0	0,007	269	15,6	0,93	0,19
Control	10 dias	6,9	35,1	34,0	0,001	1665	22,6	1,47	0,24
	6 semanas	--	--	--	--	--	--	--	--
	3 meses	5,6	33,6	33,7	0,001	1450	22,2	1,42	0,23
Operação No. 3	10 dias	6,6	41,4	38,7	0,012	1971	23,0	1,86	0,34
	6 semanas	6,8	37,9	39,2	0,013	1938	21,2	1,89	0,35
	3 meses	7,4	28,0	35,2	0,017	1397	18,1	1,73	0,35
Operação No. 5	10 dias	7,5	30,8	37,5	0,003	1665	21,2	1,66	0,29
	6 semanas	7,1	31,8	34,1	0,008	1538	19,9	1,58	--
	3 meses	6,3	21,7	31,6	0,008	1215	16,4	1,43	0,28



Exemplo 4

Utilizando-se a composição de controle e as composições das operações nos., 1, 3 e 5, fez-se a medição dos níveis de cloro disponíveis existentes após armazenamento à temperatura ambiente, 35°C e 43°C, durante 2, 4, 6 ou 12 semanas. Os resultados são revelados no Quadro VI.

TABELA VI

NIVEIS DE CLORO RESIDUAL (% DO ORIGINAL)

	RT			35°C			43°C		
	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Semanas	96	94	90	85	80	75	66	51	35
Controlo	98	96	95	--	--	92	96	74	64
Operação No. 1	91	92	89	84	78	72	57	55	30
Operação No. 3	98	95	93	92	92	90	76	66	59
Operação No. 5									

## REIVINDICAÇÕES

1ª.- Processo para a preparação de uma composição líquida tixotrópica aquosa, caracterizado por se incluir na referida composição água, um agente tixotrópico à base de argila, uma quantidade de um sal de metal de, pelo menos, um ácido gordo de cadeia longa eficaz para aumentar a estabilidade física da composição de tergente orgânica, agente de branqueamento à base de cloro e estruturador para detergentes e por se incluir ainda na referida composição componentes de metal alcalino e metal alcalino-terroso em quantidade suficiente para fornecer um pH pelo menos 11,2, quando se adiciona cerca de 10g de composição a um litro de água.

2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o sal de metal ser um sal de metal polivalente de um metal do Grupo II, III ou IV da Tabela periódica dos elementos e um ácido gordo de cadeia longa de cerca de 8 a 22 átomos de carbono ou mistura de dois ou mais de tais ácidos gordos.

3ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o metal polivalente ser alumínio, zinco, cálcio ou magnésio.

4ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o sal de metal de ácido gordo ser estearato de cálcio ou estearato de magnésio.

5ª.- Processo para a preparação de uma composição tixotrópica aquosa para máquina automática de lavar louça, caracterizado por se incluir na referida composição, em peso, e em valores aproximados:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de metal alcalino;
- (b) 2,5 a 30% de silicato de metal alcalino;
- (c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
- (d) 2 a 10% de hidróxido de metal alcalino;
- (e) 0,1 a 5 de material activo detergente orgânico dispersível em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (f) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (g) composto de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (h) 0,1 a 10% de argila inorgânica que forma colóides;
- (i) um sal de metal de um ácido gordo de cadeia longa, como estabilizador físico numa quantidade eficaz para aumentar a estabilidade física da composição; e

(j) água;

fornecendo a quantidade total do componente (b), (c) e (d) um pH à composição de modo que quando é diluída para dar um concentrado de 10 g por litro, o pH da água se torne pelo menos 11,2.

6<sup>a</sup>.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o estabilizador físico (i) ser um sal de metal polivalente de um ácido grádo alifático tendo cerca de 12 a 18 átomos de carbono.

7<sup>a</sup>.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o metal polivalente ser seleccionado do grupo formado por Mg, Ca, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi, Al e Zn.

8<sup>a</sup>.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o estabilizador físico (i) ser o sal de alumínio, zinco, magnésio, ou cálcio de ácido esteárico.

9<sup>a</sup>.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o estabilizador físico (i) estar presente numa quantidade de cerca de 0,02 a 1%.

10ª.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a argila (h) ser uma argila de atapulgite ou uma argila de esmectite.

11ª.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a quantidade de argila (g) se situar na gama de cerca de 0,1 a 3%.

12ª.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por se incluir na referida composição cerca de 0,1 a 0,5% de estabilizador físico (i) e cerca de 0,1 a 2%, em peso, de agente de formação de colóides (h).

13ª.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o composto de branqueamento à base de cloro (f) ser hipoclorito de sodio.

14ª.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se incluir na referida composição pelo menos cerca de 0,1% em peso, de supressor de espuma (e).



15ª. - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o supressor de espuma ser um éster alquílico de fosfato ácido, um éster alquílico de ácido fosfónico contendo um ou dois grupos alquilo  $C_{12-20}$  um seu produto etoxilado ou uma sua mistura.

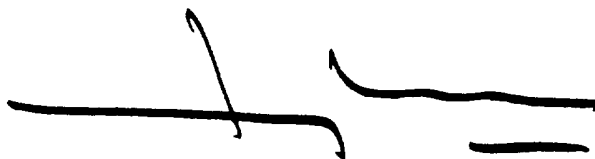
16ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a quantidade de componentes (b), (c) e (d) ser de forma a que, quando a composição é diluída para 10g/l, o pH da composição diluída é de cerca de 11,5 a 13,5.

17ª. - Método para lavar louça suja numa máquina automática de lavar louça, por contacto da referida louça suja com um banho de lavagem aquoso, caracterizado por o referido banho ter disperso nele uma quantidade eficaz de composição preparada de acordo com a reivindicação 5, numa quantidade suficiente para fornecer ao banho de lavagem um pH de pelo menos 11,2.

18ª. - Método para melhorar, a estabilidade contra a separação de fases de uma composição contendo uma dispersão aquosa de tipo gel de pelo menos um material estruturador, para detergente finamente dividido, insolúvel em água, caracterizado por se incorporar na dispersão cerca de 1 a 2,5% em peso, de 1 a 2,5%, em peso, de agente espessante à base de argila de esmectite e cerca de 0,08 a 0,4%, em peso, de um sal de metal de ácido gordo  $C_{12}-C_{18}$  de cadeia longa de um metal polivalente seleccionado dos Grupos IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, e VIII da Tabela Periódica dos Elementos, em que a referida composição tem uma viscosidade, em condições de baixo corte, que é cerca de 2 a 3 vezes superior à viscosidade, em condições de

baixo corte, da composição sem o sal de metal de ácido gordo de cadeia longa e em que a viscosidade da composição, em condições de elevado corte, é cerca de 1/2 a 1/10 da viscosidade em condições de baixo corte, incluindo-se na referida composição uma quantidade de hidróxido de sódio, carbonato de sódio e silicato de sódio suficiente para que, quando se adiciona cerca de 10g da composição a 1 litro de água, o pH da água alcance, pelo menos 11,2.

Lisboa, 7 de Junho de 1989

A handwritten signature in black ink, consisting of a long horizontal stroke with a vertical line crossing it, and a series of loops and horizontal lines to the right.

JORGE CRUZ  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3.<sup>a</sup>  
1200 LISBOA



15ª.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o supressor de espuma ser um éster alquílico de fosfato ácido, um éster alquílico de ácido fosfónico contendo um ou dois grupos alquilo  $C_{12-20}$ , um seu produto etoxilado ou uma sua mistura.

16ª.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a quantidade de componentes (b), (c) e (d) ser de forma a que, quando a composição é diluída para 10g/l, o pH da composição diluída é de cerca de 11,5 a 13,5.

17ª.- Método para limpar louça suja numa máquina automática de lavar louça, que consiste em se pôr a louça suja, numa máquina automática de lavar louça, em contacto com um banho de lavagem aquoso que tem disperso nele uma quantidade eficaz de composição preparada de acordo com a reivindicação 5, numa quantidade suficiente para fornecer ao banho de lavagem um pH de pelo menos de 11,2.

18ª.- Método para melhorar, a estabilidade contra a separação de fases de uma composição contendo uma dispersão aquosa de tipo gel de pelo menos um material estruturador, para detergentes finamente dividido, insolúvel em água, consistindo o referido método em se incorporar na dispersão cerca de 1 a 2,5%, em peso, de 1 a 2,5%, em peso, de agente espessante à base de argila de esmectite e cerca de 0,08 a 0,4%, em peso, de um sal de metal de ácido gordo  $C_{12}-C_{18}$  de cadeia longa de um metal polivalente seleccionado dos Grupos IIA, IIIA, IVA, VA,

IB, IIB; IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, e VIII da Tabela Periódica dos Elementos, em que a referida composição tem uma viscosidade, em condições de baixo corte, que é cerca de 2 a 3 vezes superior à viscosidade; em condições de baixo corte, da composição sem o sal de metal de ácido gordo de cadeia longa e em que a viscosidade da composição, em condições de elevado corte, é cerca de 1/2 a 1/10 da viscosidade em condições de baixo corte, incluindo-se na referida composição uma quantidade de hidróxido de sódio, carbonato de sódio e silicato de sódio suficiente para que, quando se adiciona cerca de 10g da composição a 1 litro de água, o pH da água alcance, pelo menos 11,2.

Lisboa, 7 de Junho de 1989



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