

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 85.991

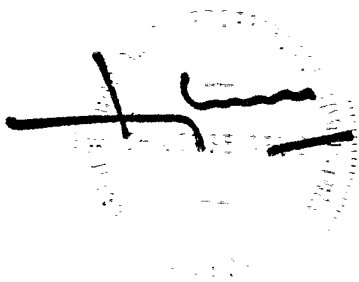
REQUERENTE: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, norte-america
na, industrial, em 300 Park Avenue, New
York, N.Y. 10022 - USA

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES
AQUOSAS TIXOTRÓPICAS À BASE DE ARGILA CON
TENDO ESTABILIZANTES DE POLIMEROS OU COPO
LIMEROS DE ACIDO POLIACRILICO"

INVENTORES: JULIEN DRAPIER; DANIEL VAN DE GAER;
CHANTAL GALLANT

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América do Norte, em 29 de Outubro de
1986, sob o No.924.385



MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma suspensão aquosa tixotrópica à base de argila, com estabilidade física melhorada.

=====
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS TIXOTROPICAS A BASE DE ARGILA CONTENDO ESTABILIZANTES DE POLIMEROS OU COPOLIMEROS DE ACIDO POLIACRILICO"

As variações de estabilidade física e 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, nomeadamente cerca de 1,0%, em peso, de polímeros ou copolímeros de ácido poliacrílico e seus sais e pequenas quantidades, nomeadamente 0,2 ou 0,4%, em peso, de estearato de cálcio, magnésio, alumínio ou zinco ou outro sal de metal polivalente de 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 polímeros e copolímeros de ácido poliacrílico e seus sais e sal de metal polivalente de um ácido gordo, como estabilizantes físicos permanecem estáveis contra variações das propriedades reológicas, com o tempo, e contra a separação de fases por períodos superiores a doze semanas a uma vasta gama de temperaturas.

As propriedades tixotrópicas podem ser mantidas ou serão melhores, quando se utiliza níveis inferiores, nomeadamente 0,20 a 0,5% do espessante tixotrópico à base de argila, do que na ausência do estabilizante físico de polímero ou copolímero de ácido poliacrílico. Faz-se também a descrição da 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 tixotropica à base de argila, com uma melhor estabilidade fisica. Mais especificamente, o invento diz respeito à utilização de polimeros ou copolimeros de acido poliacrilico e dos seus sais e sais de metal de acidos gordos de cadeia longa como estabilizantes fisicos para suspensões aquosas tixotropicas à base de argila.

A adição de pequenas quantidades efectivas de polimeros e copolimeros de acido poliacrilico e dos seus sais e de pequenas quantidades efectivas de sais de metal polivalente de acidos gordos de cadeia longa melhora significativamente a estabilidade fisica e as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo, das composições detergentes contendo suspensões aquosas tixotropicas à base de argila.

As propriedades tixotropicas podem ser mantidas ou tornam-se melhores por meio da utilização de niveis inferiores, tais como 0,25 a 0,4% de espante tixotrópico à base de argila, do que na ausencia de esta bilizante fisico de polimeros ou copolimeros de acido polia crilico.

O presente invento diz especifi- camente respeito a composições detergentes para máquinas au tomaticas de lavar louça apresentando propriedades fixotro- picas, uma melhor estabilidade quimica e fisica, uma melhor estabilidade contra a variações das propriedades reologicas

provocadas pelo tempo e com uma maior viscosidade aparente, e que são rapidamente dispersíveis no meio de lavagem, fornecendo um poder de limpeza efectivo para louça, vidros, porcelana e afins.

Os detergentes comercialmente disponíveis para máquinas domésticas de lavar louça apresentados em forma de pó têm varias desvantagens, por ex., composição não uniforme; operações dispendiosas necessarias para o seu fabrico; tendencia para empastar em armazem a humidades elevadas, resultando na formação de porções que são de difícil dispersão; poeira; uma fonte de particular irritação para os utilizadores que sofrem de alergias; e tendencia para empastar no dispositivo de distribuição da máquina de lavar louça.

A actividade recente de pesquisa e desenvolvimento tem-se centrado na forma em gel de/ou "tixotropica" de tais composições, por ex., desengorduradores e produtos para máquinas automaticas de lavar louça, caracterizados como pastas fitotropicas . Os produtos para máquinas de lavar louça apresentados dessa maneira têm a principal desvantagem de serem insuficientemente viscosas para ficarem "ancorados" no copo de distribuição da máquina de lavar. De forma ideal, as composições fitotropicas de limpeza devem ser bastantes viscosas em estado de repouso, ter uma natureza plastica de "Bingham" e ter valores de cedência relativamente elevados. No entanto, quando sujeitos a tensões de corte, tal como quando são agitadas, num recipiente ou espremidas atraves de um orificio, elas devem rapidamente tornar-se fluidas e, após cessação de tensão de corte aplicada, elas devem reverter rapidamente ao estado de elevada viscosidade/natureza plastica de

"Bingham". A estabilidade é igualmente de primeira importância, isto é, não deve notar-se uma significativa separação de fases ou falta de estanqueidade após um prolongado repouso.

O pedido de Patente dos E.U.A. Serie No. 744.754, depositada em 14 de Junho de 1985, que é atribuída ao requerente é dirigido a composições detergentes para máquinas de lavar louça, contendo suspensão aquosas tixotropicas à base de argila que incluem estearato de alumínio como agentes estabilizante físico.

As composições do pedido da serie no.744.754 apresentam uma melhoria na estabilidade física de composição detergente e uma melhoria face à separação de fases relativamente às composições que contêm argila mas não estearato de alumínio. No entanto as formulações do pedido da serie no.744.754 têm nalguns casos apresentado da dificuldades no alcance da estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e com grandes variações de temperaturas e requerem em geral um relativamente elevado teor em argila, tal como 0,25 a 2,0 %.

A necessidade de as composições em gel para máquinas de lavar louça, terem as propriedades anteriormente descritas, para além das melhorias descritas no pedido da serie no. 744.754, tem-se assim mostrado ser bastante problemática, em particular no que concerne a composições para utilização em máquinas domesticas para lavar louça. Para uma utilização eficaz, é geralmente recomendado que o detergente para lavagem, automatica de louça, a seguir também designado por DLAL, contenha (1) tripo

lifosfato de sodio (NaTPF) para amaciar ou ligar os minerais da agua dura e para emulsificar e/ou peptizar a sujidade; (2) silicato de sodio para fornecer a alcalinidade necessaria para uma efectiva detergencia e para dar protecção ao esmalte e contorno da porcelana fina; (3) carbonato de sodio, geralmente considerado como sendo facultativo, para aumentar a alcalinidade; (4) um agente libertador de cloro para contribuir para a eliminacção de manchas de sujidade que levam ao manchamento da agua e (5) agente supressor de espuma/agente tensio-activo para reduzir a espuma, aumentando assim a eficacia, da maquina e fornecendo a detergencia necessaria. Ver por exemplo, "SDA Detergents in Depth. "Formulations Aspects of machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Os agentes de limpeza proximos das composições anteriormente descritas são, na sua maior parte, liquidas ou pós.

Tem-se mostrado dificil combinar tais ingredientes numa forma de gel eficaz para utilizacção em máquinas domesticas. Em geral, tais composições omitem o agente de branqueamento à base de hipoclorito, dado ele ter tendencia para reagir com outros ingredientes quimicamente activos, em especial o agente tensio-activo. Assim o agente da patente dos EUA. 4.115.308 revela pastas tixotropicas para máquinas automaticas de lavar louça contendo um agente de suspensão, por ex., CMC, argilas, sinteticas ou afins, sais inorganicos incluindo silicatos, fosfatos e polifosfatos; uma pequenas quantidade de agente tensio-activo e um supressor de espuma. Não é revelado um agente de branqueamento. A patente dos EUA., No. 4.147.650 é algo semelhante, incluindo facultativamente agente de branqueamento à base de [hipoclorito], mas sem agente tensio-activo organico ou supressor de espuma. Para além disso, o produto é descrito como uma pasta fluida detergente sem propriedades tixotropicas aparentes.

A Patente dos EUA. no.3.985.668 descreve agentes de limpeza desengordurantes abrasivos com consistencia semelhante ao gel contendo (1) agente de suspensão, de preferencia, argilas dos tipos esmectite e atapulgite; (2) agente abrasivo, por ex., areia de silica ou perlite; e (3) agente de enchimento contendo polimeros em pó de baixa densidade perlite expandida e afins, que tem um poder flutuante e, portanto um efeito estabilizante na composição, para alem de servir como um agente dilatador substituindo assim a água de outro modo disponivel para a formação de uma camada sobrenadante indesejável devido à falta de estanqueidade e desestabilização de fases.

Os ingredientes indicadosanteriores são essenciais. Os ingredientes facultativos incluem o agente de branqueamento à base de hipoclorito, agente tenso-activo estável em presença do agente de branqueamento e solução tampão, por ex., silicatos, carbonatos e monofosfatos. Podem incluir-se estruturadores, tais como NaTPF, como outros ingredientes facultativos, para fornecer ou completar a função estruturante não assegurada pela solução tampão, não excedendo a quantidade de tal estruturador a 5% da composição total, de acordo com a patente.

A manutenção dos niveis iguais ou superiores a pH 10 é obtidaatraves dos componentes solução tampão/estruaturador um pH elevado e tido como reduzido ao minimo a decomposição do agente de branqueamento à base de cloro e a desejavel inter-acção entre o agente tenso-activo e o agente de branqueamento. Quando presente o NaTPF é limitado a 5%, conforme referido. Não é revelado um supressor de espuma.

Nos pedidos de Patentes Britanicas GB 2.116.199A e GB 2.140.450 A, ambas atribuidas à Colgate-Palmolive, são reveladas composições DLAL liquidas que têm propriedades de caracterização desejavelmente tixotropicas, estrutura de tipo gel e que incluem cada um dos varios ingredientes necessarios para uma efectiva detergencia uma máquina automatica de lavar louça. A composição detergente aquosa normalmente de tipo gel para máquinas automaticas 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 sodio;
- (c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
- (d) 0,1 a 5% de material activo detergente organico, dispersivel em água, estavel 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 disponivel;
- (g) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um indice de tixotropia de cerca de 2.5 a 10;

(h/ hidroxido de sodio, quando necessario, para ajustar o pH; e

(i) água a perfazer.

As composições DLAL assim formula das são de fraca formação de espuma; são rapidamente solúveis no meio de lavagem e muitíssimo eficazes a valores de pH melhor conducentes a um melhor rendimento de limpeza viz. pH 10,5-14,0. As composições têm normalmente uma consistencia de tipo gel, isto é, um material altamente viscoso opaco, de tipo gelatinoso, tendo uma natureza plastica de "Bingham", e, por isto, valores de cedência relativamente elevados. Nestas condições, a composição é rapida fluidificada e facilmente dispersa. Quando a força de corte é interrompida, a composição flúida reverte rapidamente a uma elevada viscosidade, e à natureza plástica de "Bingham" muito proxima da sua anterior consistencia.

A Patente dos EUA. 4.511.487 de 16 de Abril de 1985 descreve uma pasta detergente de fraca formação de espuma para máquinas de lavar louça.

O agente de limpeza tixotropico da patente tem uma viscosidade de pelo menos 30 Pa.s a 20°C, conforme determinado com um viscosimetro rotativo a uma velocidade do fuso de 5 revoluções por minuto.

A composição baseia-se numa mistura de metassilicato de sodio hidratado finamente dividido, um composto à base de cloro activo e um agente espessante

que é um silicato xistoso do tipo da hectorite. Pode utilizar-se numa pequena quantidade de derivados tensio-activos não iónicos e carbonatos de metais alcalinos e/ou hidróxidos. Tem sido feita também a descrição da formação de organo-argilas através de inter-acção de argilas (tais como bentonite e hectorite) com compostos orgânicos, nomeadamente de sais amónio quaternário (W.S. Mardis., JAOCs, Vol. 61, nº.2, pgs.382 (1984)).

Embora as formulações DLAL líquidas anteriormente descritas não estejam sujeitas (ou estejam sujeitas num grau inferior) a uma ou mais das anteriores, desvantagens, verificou-se que são desejáveis outras melhorias na estabilidade física e na estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo, para aumentar a duração de vida do produto e assim, aumentar a sua aceitação, pelo consumidor.

Ao mesmo tempo seria muito desejável aumentar a estabilidade física e estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo de outras formulações líquidas tixotrópicas à base de argila, nomeadamente desengorduradores, pastas dentárias sabões "líquidas" 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 DLAL líquidas, que têm propriedades tixotrópicas, com uma melhor estabilidade física e uma me-

lhor estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo.

E ainda um outro objectivo do invento apresentar composições DLAL liquidas tixotropicas que têm niveis reduzidos de espessantes tixotropicos sem que sejam prejudicialmente afectadas as viscosidades geralmente elevadas a baixas velocidades de corte e viscosidades inferiores a elevadas velocidades de corte, que são característica das desejadas propriedades tixotropicas.

E ainda um outro objectivo deste invento melhorar a estabilidade de composições tixotropicas aquosas à base de argila, em especial de pastas ou geis liquidos detergentes para maquinas de lavar automaticas, atraves da incorporação, na suspensão aquosa à base de argila, de uma quantidade menor de um polímero ou copolímero de ácido poliacrilico e dos seus sais e uma quantidade menor de um sal de metal de acido gordo eficaz para inibir a sedimentação das particulas em suspensão e para evitar a separação de fases.

E ainda um outro objectivo deste invento melhorar a estabilidade contra as variações das propriedades reologicas, provocadas pelo tempo, de composições tixotropicas aquosas à base de argila, em especial de pastas ou géis liquidos detergentes para máquinas de lavar louça automaticas, através da incorporação, na suspensão aquosa à base de argila, de uma quantidade efectiva de polímero e copolímero de acido poliacrilico e dos seus sais e de uma pequena quantidade efectiva de um sal de metal acido gordo como agentes estabilizantes.

Estes e outros objectivos do invento, que se tornarão mais facilmente compreensíveis a partir da seguinte memória descritiva do invento e suas formas preferidas de realização, são alcançados através da incorporação, numa composição líquida aquosa, normalmente do tipo gel, de uma pequena mas efectiva quantidade de estabilizantes físicos, que são polímeros e copolímeros de ácido poliacrílico e os seus sais e um sal de metal de ácido gordo de cadeia longa.

Mais particularmente e de acordo com uma forma preferida e específica de realização do invento, apresenta-se uma composição detergente, normalmente do tipo gel, para máquinas automáticas de lavar louça, em que se incorpora uma quantidade de polímero ou copolímero, de ácido poliacrílico e dos seus sais, e uma quantidade de um sal de metal de um ácido gordo de cadeia longa, que são eficazes para inibir as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e eficazes para inibir a sedimentação das partículas em suspensões, nomeadamente agente tixotrópico e sal estruturador de tripolifosfato de estruturador de tripolifosfato de sódio.

De acordo com estes aspectos específicos, o presente invento apresenta uma composição detergente aquosa, nomeadamente de tipo gel, para máquinas de lavar automáticas de lavar louça, possuindo propriedades tixotrópicas, que inclui, numa base em peso;

- (a) 5 a 35% de polifosfato 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 organico, dispersivel em agua, 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) compostos de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponivel;

(g) espessante tixotropico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um índice de tixotropico de cerca de 2,5 a 10; e

(h) 0 a 8% de hidroxido de sodio;

(i) Polimero ou copolimero de acido poliacrilico, e seus sais, eum sal de metal polivalente de um ácido gordo de cadeia longa em quantidades efectivas para aumentar a estabilidade fisica de composição e a estabilidade fisica da composição contra as variações das propriedades reologicas, provocadas pelo tempo; e

(j) água a perfazer.

Tambem relacionado com este aspecto especifico, o invento apresenta um metodo para lavar louça numa máquina automática com um banho de lavar aquoso contendo uma quantidade efectiva da composição detergente liquida para máquina automatica de lavar louça (DLLAL), conforme descrito anteriormente.

De acordo com este aspecto do invento, a composição DLLAL pode ser facilmente derramada no copo de distribuição da máquina automatica de lavar louça e em apenas poucos segundos, ela tornar-se-á rapidamente espessa, voltando ao seu estado normal pastoso ou de tipo gel.

Geralmente, a eficacia do DLAL esta directamente relacionado com (a) niveis de cloro disponiveis; (b) alcalinidade; (c) solubilidade no meio de lavagem; (c) solubilidade no meio de lavagem; e (d) inibição de espuma. E aqui preferivel que o pH da composição DLAL seja pelo menos 9,5 mais preferivelmente de cerca de 10.5 a 14.0 e. na forma mais preferivel de todas, pelo menos cerca de 11.5.

A presença de carbonato é tambem frequentemente requerida, dado ele actuar como uma solução tampão, ajudando a manter o desejável nivel de pH. No entanto é de evitar um excesso de carbonato, dado ele poder causar a formação de cristais de carbonato semelhantes a pedras, prejudicando assim, a estabilidade, fixotropia e/ou detergencia dos produto DLAL, bem como a distribuição do produto de, por exemplo, frascos em forma de tubo comprimivel.

A soda caustica (NaOH) tem ainda a função de neutralizar o supressor de espuma de éster de ácido fosforico ou fosfônico, quando presente.

São típicas quantidades de cerca de 0.5 a 6% em peso, de NaOH e de cerca de 2 a 9%, em peso, de carbonato de sodio na composição DLLAL, embora se deva notar que pode ser fornecida uma alcalinidade suficiente pelo NaTPF e silicato de sodio.

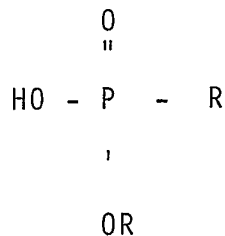
O NaTPF utilizado na composição DLLAL, numa gama de cerca de 8 a 35% em peso, de preferencia cerca de 20 a 30%, em peso, deve de preferencia ser livre de metal pesado que tende a decompor ou inactivar os compostos de branqueamento preferidos à base de hipoclorito de sodio e de outros compostos de branqueamento 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 cercade 18%, em peso, de água ou mais.

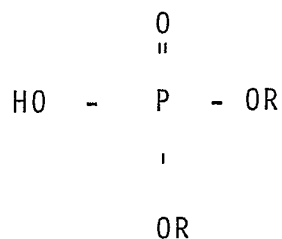
As composições DLLAL especialmente preferidas são obtidas, por exemplo, quando se utiliza uma relação em peso, de 0,5 :1 a 2:1, de NaTPF anidro para hexa-hidratado, sendo particularmente preferidos valores de cerca de 1:1.

A inibição de espuma é importante para aumentar a eficacia da maquina de lavar louça e para re

duzir ao minimo os efeitos desestabilizadores que podem ocorrer devido à presença de espuma em excesso na máquina durante a sua utilização. A espuma pode ser reduzida de forma suficiente 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 na máquina e daí o ajustamento adequado das proporções do NaTPF, que tem um efeito amaciador da agua, poder ajudar a que seja alcançado o desejavel grau de inibição de espuma. No entanto, é geralmente preferivel 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 acido fosfonico da formula



vendidos, por exemplo, pela BASF-Wyandotte (PCUK-PAE), e em especial os esteres alquílicos de fosfato acido da formula



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 C₁₂₋₂₀. Podem utilizar-se misturas dos dois tipos, ou de quaisquer outros tipos estaveis em presença do agente de branqueamento à base de cloro, ou misturas de mono- e di-ésteres do mesmo tipo.

E especialmente preferida uma mistura de ésteres mono- e di-alquílicos C₁₆₋₁₉ de fosfato de ácido, tais como mono-estearil/distearil-fosfatos ácidos 1,2/1 (Knapsack) ou (UGINE KULHMAN).

Quando se utiliza supressor de espuma na composição são típicas proporções de 0,1 a 5%, em peso, de preferencia, cerca de 0,1 a 0,5%, em peso, situando-se a relação em peso do componente activo detergente (d) para supressor de espuma (E) normalmente na gama 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 estabilizantes, nomeadamente sais de estearato, por exemplo, estearato de alumínio, serem também eficazes como supressores de espuma.

Embora se possa utilizar nas composições deste invento qualquer composto de branqueamento à base de cloro, tal como dicloro-isocianureto, dicloro-dimetil-hidantoina ou TSF clorado, metal alcalino, por ex., potássio, lítio magnésio e em especial sódio, o hipoclorito é o preferido. 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 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 contém ou fornece quase 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 ser utilizada com vantagem 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 proporciona a alcalinidade e a protecção de superfícies duras, tais como esmalte e contorno de porcelana fina, é utilizada na composição numa quantidade que varia entre cerca de 2,5 a 20%, em peso, de preferência cerca de 5 a 15%, em peso.

O silicato de sódio é geralmente adicionado na forma de uma solução aquosa, de preferência tendo uma relação de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de cerca de 1:2 a 1:2,8.

O material activo detergente utilizado para este fim deve ser estável na presença do agente de branqueamento à base de cloro, em especial agente de branqueamento à base de hipoclorito e são preferidos os do tipo de agentes tensio-activos dispersíveis em água aniónicos orgânicos de óxido de amina, óxido de fosfina, sulfoxido ou betaina, sendo os mais preferidos os aniónicos. 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 dialquil C_{8-14} linear ou ramificado-difenil-oxido-mono- e/ou dissulfatos ou dissulfonatos de metal alcalino, comercialmente disponiveis, por exemplo, como DOWFAX (marca registada) 3B-2 e DOWFAX 2A-1. Para além disso, o agente tensio-activo deve ser compativel com os outros ingredientes de composição. Outros agentes tensio-activos adequados incluem os alquil-primario-sulfato, os alquil-sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos e sec.-alquil-sulfatos. Por exemplos incluem alquil $C_{10}-C_{18}$ -sulfatos de sodio tais como dodecil-sulfato de sodio e sulfato de álcool, de sodio e de sebo; alcano $C_{10}-C_{18}$ -sulfonatos, de sodio, tais como hexadecil-1-sulfonato de sodio e alquil $C_{12}-C_{18}$ -benzeno-sulfonatos de sodio, tais como dodecilbenzeno-sulfonatos de sodio.

Podem tambem utilizar-se os correspondentes sais de potassio.

Tal como outros agentes tensio-activos ou detergentes adequados, os agentes tensio-activos de oxido de amina são tipicamente da estrutura R_2R^1N-O , em que 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 correspondente agente tensio-activo de oxido de fosfina R_2R^1PO ou sulfoxido RR^1SO . Os agentes tensio-activos de betaina 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, especificos destes agentes tensio-activos o oxido de lauril-dimetilamina, o oxido de miristil-dimetil-amina,

os correspondentes oxidos e sulfoxidos de fosfina e as correspondentes betainas, incluindo acetato de dodecil-dimetil-amonio, pentanoato de tetra-decil-diethyl-amonio, hexanoato e afins. para efeitos 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 tecnica da especialidade, são descritos, por exemplo, nas Patentes dos EUA. 3.985.668 e 4.271.030.

Os espessantes tixotropicos, isto é, espessantes ou agentes de suspensão que fornecem um meio aquoso com propriedades tixotropicas, são conhecidos na tecnica da especialidade e podem ser organicos, ou inorganicos, soluveis em água, dispersantes em agua ou de formação de coloides, e monoméricos ou poliméricos e devem evidentemente ser estaveis nestas composições por ex., estaveis, a elevada alcalinidade e em presença de compostos de branqueamento à base de cloro, nomeadamente hipoclorito de sodio. Os especialmente preferidos compreendem em geral as argilas inorganicas, que formam colóides, dos tipos esmectite e/ou atapulgite. Estes materiais são geralmente utilizados em quantidades de cerca de 1,5 a 10, de preferencia 2 a 5%, em peso, para conferirem as desejadas propriedades tixotropicas e natureza plastica de "Bingham" nas formulações DLLAL do requerente anteriormente reveladas, das patentes atras mencionadas GB 2.116.199A, e GB 2.140.450A.

E uma das vantagens das formulações DLLAL do presente invento o facto de as desejadas propriedades tixotropicas e natureza plastica de "Bingham" poderem

ser obtidas na presença dos polímeros e copolímeros de ácido poliacrílico e de seus sais e dos estabilizantes de ácido gordo de sal de metal do presente invento com quantidades inferiores dos espessantes tixotrópicos.

Por exemplo, quantidades das 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 a obtenção das desejadas propriedades tixotrópicas e natureza plástica de "Bingham", quando utilizadas em combinação com os estabilizantes de físicos de polímeros e copolímeros de ácido poliacrílico e de sais de metal de ácido gordo.

As argilas esméticas incluem montmorilonite (bentonite), hectorite, atapulgite, esmectite, saponite e afins. As argilas de montmorilonite são as preferidas e são vendidas com os nomes de "Thixogel" (marca registrada) no.1, e "Gelwhite" (marca registrada) GP, H. etc., pela Georgia Kaolin Company; e ECCAGUM (marca registrada) GP, H. etc. por Luthern Clay Products.

As argilas de atapulgite incluem os materiais comercialmente disponíveis com o nome de "Attagel" (marca registrada), isto é, "Attagel 40", "Attagel 50", e "Attagel 150" de Engelhard Minerals e Chemicals Corporation. São também úteis para este fim misturas dos tipos esmectite e atapulgite em relações, em peso, de 4:1 a 1:5. Os agentes espessantes ou de suspensão dos tipos anteriores são bem conhecidos na técnica da especialidade sendo descritos, por exemplo, na Patente dos EUA. no.3.985.668 anteriormente referida.

Os agentes abrasivos ou de polimento devem ser evitados nas composições DLLAL, porque podem danificar a superfície da porcelana fina, cristais e afins.

A quantidade de água contida nestas composições não deve, evidentemente, ser tão elevada, que produza uma viscosidade indevidamente baixa e fluidez, nem tão baixa que produza uma viscosidade indevidamente elevada e reduzida fluidez, sendo em ambos os casos reduzidos ou destruídas as propriedades tixotropicas. Uma tal quantidade é facilmente determinada por exemplo, em experimentações de rotina em cada caso específico, geralmente variando de cerca de 45 a 75%, em peso, de preferência cerca de 55 a 65%. em peso. A água deve também de preferência, ser desionizada ou amaciada.

Até aqui, a descrição do produto DLLAL, salvo anotação em contrario, está de acordo com as composições reveladas nos Pedidos de Patentes Britanicas GB 2.116.199A e GB 2.140.450, anterioremente mencionadas, e que são atribuidas ao requerente.

Os produtos dos DLLAL dos pedidos de Patentes Britanicas GB 2.116.199A e GB 2.140.450, apresentam propriedades reologicas melhoradas, conforme avaliação pelo teste da viscosidade do produto em função da velocidade de corte. As composições apresentarem uma viscosidade mais elevada a uma baixa velocidade de corte e uma viscosidade mais reduzida a uma elevada velocidade de corte, indicando os dados uma eficiente fluidificação e gelificação, bem dentro das velocidades de corte existentes na máquina de lavar louça padrão. Em termos praticos, isto significa

melhores características de derramamento e processamento, bem como uma menor falta de estanqueidade no copo de distribuição da máquina em comparação com os anteriores produtos DLAL líquidos ou em gel.

Para velocidades de corte aplicadas correspondentes a 3-30 rpm, as viscosidades ('Brookfield') variam de forma correspondente de cerca de 10 000 e a 30 000 cps a cerca de 2000 a 6 000 cps, conforme medição à temperatura ambiente, por meio de um viscosímetro LVT de 'Brookfield' após 3 minutos utilizando-se um fuso no.4. Uma viscosidade de corte de $7,4 \text{ sec}^{-1}$ corresponde a uma rpm do fuso de cerca de 3.

Um aumento aproximado de dez vezes na velocidade de corte provoca uma redução de viscosidade de cerca de 3 a 9 vezes. Com os geis DLAL anteriores, a correspondente redução na viscosidade foi apenas de duas vezes. Para além disso, com tais composições, a viscosidade inicial medida a cerca de 3 rpm foi apenas de cerca de 2500 a 2700cps.

As composições do anterior invento do requerente apresentam assim fluidizações de patamar e a velocidades de corte inferiores e de extensão significativamente mais ampla em termos de aumentos progressivos na velocidade de corte versus decréscimo progressivo na viscosidade. Esta propriedade dos produtos DLLAL do anterior invento é resumida em termos de um índice tixotrópico (IT), que é relação de viscosidade aparente a 3 rpm e a 30 rpm. As anteriores composições têm um IT de 2 a 10. As composições DLLAL submetidas a teste revelaram um subs-

tâncial e rapido retorno à anterior consistencia no estado de repouso, quando a força de corte foi interrompida.

O presente invento baseia-se na descoberta de a estabilidade fisica, isto é, resistencia à separação de fases, sedimentação, etc., das composições DLLAL aquosas liquidas, dos Pedidos das Patentes Britanicas GB 2.116.199A e GB 2.140.450 e do Pedido de Patente dos EUA no.744.754. poder ser significativamente melhorada ou não prejudicialmente afectada, enquanto, ao mesmo tempo. é significativamente melhorada a estabilidade contra as variações das propriedades reologicas provocadas pelo tempo e temperaturas adicionando-se à composição uma pequena mas efectiva quantidade de polimeros e copolimeros de acido acrilico e seus sais e pequenas quantidades efectivas de um sal de metal de um acido gordo de cadeia longa.

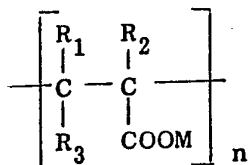
Como um exemplo da melhoria nas propriedades reológicas, verificou-se que as viscosidades aparentes a baixas velocidades de corte por exemplo, a uma rpm do fuso de cerca de 3 podem frequentemente ser umentadas duas a tres vezes com incorporações de tão pouco com 1% ou menos do polimero ou copolimero de acido poliacrilico e seus sais e de tão pouco como 0,25% do estabilizante de sal de metal de acido gordo.

Ao mesmo tempo, a estabilidade fisica pode ser melhorada numa extensão tal que, mesmo após doze semanas ou mais, em gamas de temperaturas que vão do ponto proximo de congelação a 40°C e superiores as composições contendo o polimero ou copolimero de acido poliacrilico e os seus sais e os estabilizantes de sal de metal são estaveis contra as variações das propriedades reolo-

gicas provocadas pelo tempo e pela temperatura, não sofrendo qualquer separação de fases visível.

Os polimeros e copolimeros de acido acrilico e os seus sais, que podem ser utilizados encontram-se comercialmente disponievsi e são resumidamente descritos da maneira seguinte.

Os polimeros de acido poliacrilico e os seus sais que podem ser utilizados compreendem polimeros soluveis em água de baixo peso molecular tendo a formula



em que

R_1 , R_2 e R_3 podem ser iguais ou diferentes e podem ser hidrogenio, alquilo C_1-C_4 inferior, ou suas combinações. O valor de n é 5 a 2000, de preferencia 10 a 1500 e mais preferivelmente 20 a 1000. M representa hidrogenio, ou um metal alcalino como sodio ou potassio O substituinte preferido para M e sodio.

Os grupos R_1 , R_2 e R_3 preferidos são hidrogenio, metilo, etilo e propilo. O monomero de aci

do acrilico preferido é um em que R_1 a R_3 são hidrogenio, por ex., acido acrilico, ou em que R_1 e R_3 são hidrogenio e R_2 é metilo, por ex., monomero metilico de acido acrilico.

O grau de polimerização, isto é, o valor de n , é geralmente determinado pelo limite compativel com a solubilidade do polimero ou copolimero em água. Os grupos terminais ou finais do grupo polimero ou copolimero não são criticos e podem ser H, OH, CH_3 ou um hidrocarbeto de baixo peso molecular.

Tipicamente, os copolimeros de acido poliacrilico podem incluir copolimeros, de, por exemplo, acido acrilico ou acido metacrilico e um anidrido de acido policarboxilico ou acido, tal como anidrido succinico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido succinico, ácido citrico e afins.

O monomero de acido acrilico ou acido metacrilico compreenderá 40-60%, em peso, por ex., cerca de 50%, em peso, do copolimero com um ácido policarboxilico ou anidrido.

O polimero ou copolimero de acido poliacrilico pode ter um peso molecular de 500 ou 1000 a 200 000, de preferencia 1500 a 150 000 e muito preferivel mente 2000 a 100 000.

Os polimeros de acido poliacrilico especificos que podem ser utilizados incluem os polimeros de acido acrilico "ACRYSOL LMW" de Rohm e Haas, tal como

o "ACRYSOL LMW- 45NX" um sal de sodio neutralizado, que tem um peso molecular de cerca de 4500 e "ACRYSOL LMW-20NX", um sal de sodio neutralizado, que tem um peso molecular de cerca de 2000. Os polimeros de acido acrilico de baixo peso molecular podem, por exemplo, ter um peso molecular, de cerca de 1000 a 10 000. Um outro poliemro de acido polia crilico que pode ser utilizado é "Alcosperse 110) (de Alco) que é um sal de sodio de um policarboxilato organico e que tem um peso molecular de cerca de 100 000.

Um comolimero de acido poliacri- lico que pode ser utilizado é o "Sokalan CP5 "(da BASF), que tem um peso molecular de cerca de 70 000 e é o produto da reacção de um numero aproximadamente igual de mol de acido metacrilico e anidrido maleico que foi completamente neutralizado para fornecer o seu sal de sodio.

Os polimeros e copolimeros anterio res podem ser feitos por meio dos processos conhecidos na tec nica da especialidade, ver, por exemplo, a Patente dos EUA. 4.203.858.

A quantidade do estabilizador à base de polimero ou copolimero de acido poliacrilico reque rido para se obter a desejada melhoria da estabilidade fisica dependerá de factores como a natureza do sal de aci- do gordo, a natureza e quantidade do agente tixotropico, composto activo detergente, sais inorganicos, em especial TPF, outros ingredientes DLLAL, bem como condições de armazenagem e expedição antecipadas.

No entanto, as quantidades dos agentes estabilizantes à base de polímeros e/ou copolímeros de ácido poliacrílico, que podem ser utilizados, situam-se geralmente na gama de cerca de 0,5 a 1,5% de preferência de cerca de 0,80 a 1,2 %, muito preferivelmente de cerca de 1,0%.

Os ácidos gordos de cadeia longa preferidos são os ácidos alifáticos superiores tendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, mais preferivelmente de cerca de 10 a 20 átomos de carbono e na forma mais preferível de todas de cerca de 12 a 18 átomos de carbono, incluindo o átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo.

O radical alifático pode ser saturado ou insaturado e pode ser linear ou ramificado. Os ácidos gordos saturados de cadeia linear são os preferidos. 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 obtidos a partir de processos de fabrico industriais.

Assim, os exemplos dos ácidos gordos, a partir dos quais podem ser formados os estabilizantes de sal de metal polivalente, 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 esteárico e 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 também utilizar outros metais polivalentes, incluindo os do Grupo IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IB, IVB, VB, VIB, VIIB e VIII do "Periodic Table of Elements".

Os exemplos específicos daqueles outros metais polivalentes incluem Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Pb, 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 de oxidação superior. Naturalmente para as composições DLLAL, 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 possam vir a estar em contacto com, ou ser consumidos por pessoas e animais, a selecção do sal de metal deve ser feita tendo em consideração a toxicidade do metal. Para este fim, os sais de cálcio e magnésio são muitíssimo preferidos, por serem aditivos alimentares geralmente seguros.

Muitos destes sais de metal encontram-se comercialmente disponíveis. Por exemplo, os sais de alumínio encontram-se na forma de triácidos, por ex., estearato de alumínio como tri-estearato de alumínio, $Al(C_{17}H_{35}COO)_3$.

Os sais de monoácidos, por ex., mono-estearato de alumínio $Al(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$ e os sais de diácidos, por ex., di-estearato de alumínio $Al(OH)(C_{17}H_{35}COO)_2$ e misturas de dois ou três dos sais de mono-, di-

e tri-ácidos podem ser utilizados para aqueles metais, por ex., Al. com valências de +3, e misturas dos sais de mono- e diácidos podem ser utilizados para aqueles metais, por ex., Zn, com valências de +2.

E muito preferível que os diácidos dos metais com valência +2 e os triácidos dos metais com valência +3, os tetra-ácidos dos metais +4 e os penta-ácidos dos metais com valência +5 sejam utilizados em quantidades predominantes.

Por exemplo, pelo menos 30%, de preferência pelo menos 50% e, muito preferivelmente de 80 a 100% do sal de metal total deve apresentar-se no seu estado de oxidação mais elevado possível, isto é, cada um das posições possíveis de valência deve ser ocupada por um resíduo de ácido gordo.

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

O estearato de cálcio, isto é, di-estearato de cálcio, e o estearato de magnésio, isto é, di-estearato de magnésio, o estearato de alumínio, isto é, tri-estearato de alumínio e estearato de zinco, isto é, di-estearato de zinco, são os estabilizantes de sais de ácido

gordo polivalentes preferidos. Os sais de metal de ácidos gordos mistos, tais como os ácidos de derivação natural, por ex., ácido de coco, bem como ácidos gordos mistos resultantes do processamento de fabrico comercial, são também utilizados com vantagem, como uma fonte barata mas eficaz do ácido gordo de cadeia longa.

A quantidade dos estabilizantes de sal de ácido gordo necessária para a obtenção do 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, em especial TPF, outros ingredientes DLLAL, bem como condições de armazenamento e de expedição antecipadas.

No entanto as quantidades dos agentes estabilizantes de sal de ácido gordo de metal polivalente situam-se geralmente na gama de cerca de 0,10 a 0,5% de preferência de cerca de 0,2 a 0,3%, muito preferivelmente de cerca de 0,25 a 0,30%. A utilização do polímero ou copolímero de ácido poliacrílico juntamente com os agentes estabilizantes de sal de ácido gordo de metal polivalente fornece a estabilidade física de longa duração, a estabilidade contra as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e temperatura e ausência de separação de fases em repouso ou durante o transporte tanto a baixas como elevadas temperaturas, como é necessário para um produto comercialmente aceitável.

Dos exemplos dados a seguir, ver-se-á que, dependendo das quantidades, proporções e tipos

dos estabilizantes e físicos e dos agentes tixotropicos a adição dos polimeros ou copolimeros de acido poliacrilico e do sal de acido gordo não só aumenta a estabilidade física. como também, nalguns casos, proporciona um aumento simultâneo da viscosidade aparente e a estabilidade contra as variações das propriedades reologicas provocadas pelo tempo e/ou temperatura.

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

Um outro método altamente preferido para misturar os ingredientes das formulações DLLAL envolve, primeiramente, a formação de uma mistura de água, supressor de espuma, detergente, estabilizantes físicos (polimero ou copolimero de acido poliacrilico e sal de acido gordo) e agente tixotropico, por ex., argila. Estes ingredientes são misturados entre si em condições de corte elevado, de preferencia com inicio à temperatura ambiente, para formar uma dispersão uniforme. Esta porção pré-misturada os e/os ingredientes restantes são, introduzidos em condições de mistura de baixo corte. Por exemplo, a quantidade necessaria da pré-mistura é introduzida numa misturadora de baixo corte e depois adiciona-se, com misturação, os restantes ingredientes. quer em sequencia, quer simultâneamente.

De preferencia, os ingredientes são adicionados em sequencia, embora não sejanecessario

completar a adição de todo um ingrediente antes de se começar a adição do próximo ingrediente. Para além disso, um ou mais dos ingredientes podem ser divididos em porções e adicionados em alturas diferentes. Tem-se obtidos bons resultados quando se adiciona os restantes ingredientes na sequência seguinte:

hidróxido de sódio, carbonato de metal alcalino, silicato de sódio, tripolifosfato de metal alcalino (hidratado), tripolifosfato de metal alcalino (anidro ou até 5% de água), agente de branqueamento (de preferência hipoclorito de sódio) e hidróxido de sódio.

Pode incluir-se outros ingredientes convencionais nestas composições em pequenas quantidades, em geral inferiores a cerca de 3%, em peso, nomeadamente perfume, agentes hidrotrópicos, tais como benzeno, tolueno, xileno e cumeno-sulfonatos de sódio, 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 coloração, as ftalocianinas cloradas e polissulfatos de aluminossilicato que fornecem, respectivamente cores verde e azul agradáveis.

O TiO_2 pode ser utilizado para branquear ou neutralizar descolorações. As composições DLAL líquidas deste invento são facilmente utilizadas da maneira conhecida para lavar pratos, outros utensílios de cozinha e afins numa máquina automática de lavar louça, equipada

com um recipiente adequado para distribuição de detergente, num banho de lavar aquoso, contendo uma quantidade efectiva da composição.

Embora o invento tenha sido particularmente descrito no que respeita à sua aplicação em detergentes líquidos para máquinas automáticas de lavar louça, será facilmente entendido por um técnico da especialidade que os benefícios que são obtidos pela adição do 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 aplicam-se igualmente bem a outras suspensões tixotrópicas à base de argila, tais como formulações de pastas desengordurantes descritas na Patente dos EUA. 3.985.668 anteriormente referida.

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

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

Exemplo 1

Para se demonstrar o efeito dos estabilizantes de polimero ou copolimero de acido poliacrílico e de sal de metal, faz-se a preparação de formulações DLAL liquidas com quantidades variadas dos estabilizantes de polimero ou copolimeros de acido poliacrílico e sal de acido gordo e espessante tixotropico de argila, a saber:

FORMULAÇÕES TIXOTROPICAS A BASE

DE ARGILA

	<u>Percentagem</u>
Agua desionizada	41,10 a 42,55
solução de soda cáustica (50% de NaOH)	2,20
Carbonato de sodio, anidro	5,00
silicato de sódio, solução a 47.5% de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ relação de 1:2.4	15,74
TPF de sodio(substancialmente anirido-isto é, 0-5% especialmente 3%, humidade) (Thermphos NW')	12,00
Hexa-hidro de TPF de sodio (Thermphos Nhexa')	12,00

A mistura é arrefecida a 25-30⁰ C,
e a agitação mantida uniformemente, adicionando-se os seguin
tes ingredientes à temperatura ambiente.

Percentagem

Solução de hipoclorito de sodio (cloro disponível a 11%)	9,00
Mono-estearil-fosfato	0,16
DOWFAX 3B-2' (solução aquosa a 45% de monodecil/didecil-difenil-oxido-disulfonato de sódio)	0,80
Polimero ou copolimero de acido poliacrilico	0,-1,0
Tri-estearato de aluminio	0- 0,4
Pharmagel H	0,25-2,0

O supressor de espuma de mono-estearil-fosfato e o composto activo detergente 'DOWfax 3B-2', o polimero ou copolimero de acido poliacrilico e o estabilizante de tri-estearato de aluminio ou di-estearato de zinco são adicionados à mistura imediatamente antes do espessante à base de argila, 'Pharmagel H'.

Cada uma das formulações DLAL

liquidas resultantes, conforme indicado no Quadro I, são medidas quanto, à densidade, viscosidade aparente a 3 a 30 rpm, e estabilidade física (separação de fases) em repouso e num teste de expedição.

Os resultados são também apresentados no Quadro I.

Dos dados indicados no Quadro I, tiram-se as seguintes conclusões:

A incorporação de 0,10% de tri-estearato de alumínio numa formula contendo 1,25% de 'Pharmagel H', operação 2 (controle) deva a um aumento de estabilidade física e de viscosidade aparente em comparação com a operação 1 (controle).

A incorporação de 0,4% de tri-estearato de alumínio ou 0,3% de tri-estearato de alumínio uma formula contendo 0,25% de 'Pharmagel H' operações 3 (controle) e 4 (controle, em comparação com a operação 1 (controle) leva a um aumento da estabilidade física sem qualquer aumento drástico da viscosidade. A utilização dos níveis mais elevados de tri-estearato de alumínio de 0,4% e 0,3% operações 3 (controle) e 4 (controle), também permite a redução do nível de argila para 1,25%, operação 2 (controle), a 0,25%, operação 3 (controle) e 4 (controle), enquanto é mantida a estabilidade física da formulação.

Os dados do Quadro 1 mostram também que a adição de cerca de 1,0% de 'Acrysol LMW-45NX', operações 5 e 6, 1,0% de 'Alcosperse 110', operações 7 e 8 e 1,0% de 'sokalan CP5', operações 9 e 10, não afectaram prejudicialmente a estabilidade física das formulações, enquanto permite a redução do teor em argila até 0,3 a 0,5%.

11

QUADRO I

Viscosidade de BROOK Separação de líquidos não
LVT (KCPS) (1) agitados (%) (após 12 semanas

Operação	Formulação	Densidade (g/cm ³)	3 RPM	30 RPM	4°C em		T.A. em Hidro (2)	35°C em		RT	43°C em		Testes de expedição (%) (4)
					Hidro (2)	3 RPM		Hidro (2)	em Hidro (2)		Hidro em (2)	Hidro em (2)	
1 (control)	H ₂ O = 41,10%	1,25	13	4	1-3	1-2	0	0	0	1-5	0	1-5	1-5
	Ácido poliacrílico = 0%												
	Estearato de Alumínio = 0% 'Pharmagel H' = 2,0%												
2 (control)	H ₂ O = 41,75%	1,32	28	6,8	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	Ácido Poliacrílico = 0%												
	Tri-estearato de alumínio = 0,10% 'Pharmagel H' = 1,25%												
3 (control)	H ₂ O = 42,45%	1,35	10	2,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ácido poliacrílico = 0%												
	Tri-estearato de alumínio = 0,4% 'Pharmagel' = 0,25%												
4 (control)	H ₂ O = 42,55%	1,33	9	2,7	0	0	0	0	0	1	0	0	3
	Ácido poliacrílico = 0%												
	Tri-estearato de alumínio = 0,3% 'Pharmagel' = 0,25%												
5	H ₂ O = 41,55%	1,31	7	2,1	3	0	0	0	0	0	0	0	0
	'Acrysol LMW-45NX' = 1,0%												
	Tri-estearato de alumínio = 0,25% 'Pharmagel H' = 0,3%												

QUADRO I (CONT)

Viscosidade de BROOK		Separação de líquidos não agitados (%) após 12 semanas					
operação	Formulação	Densidade (g/cm ³)	4°C em		43°C		
			30 RPM	hidro (2)	T.A. em hidro em 35°C (2)	T.A. em hidro em plástico expedição (%) (4)	
6	H ₂ O = 41,20% Acrysol LMW-45NX' = 1,0% Tri-estearato de alumínio = 0,4% Pharmagel H' = 0,5%	1,30	16	3,6	0	0	0
7	H ₂ O = 41,55% Arcosperse 110 = 1,0% Tri-estearato de alumínio = 0,25% Pharmagel H' = 0,3%	1,31	14	2,5	3	0	0,5
8	H ₂ O = 41,20% Arcosperse 110 = 1,0% Tri-estearato de alumínio = 0,4% Pharmagel H' = 0,5%	1,30	9	3,2	0	0	0
9	H ₂ O = 41,20% Sokalan CP5' = 1,0% Tri-estearato de alumínio = 0,4% Pharmagel' = 0,5%	1,33	30	5,6	0	0	1,4
10	H ₂ O = 41,55% Sokalan CP5 = 1,0% Tri-estearato de alumínio = 0,25% Pharmagel' = 0,3%	1,33	9	2,4	0	0	1,5

Handwritten signature or mark

Notas ao Quadro I

- (1) Medida com fuso 4 após 3 minutos em amostras de 24 horas.
- (2) Em altura (T.A. = temperatura ambiente $=20 \pm 2^{\circ}\text{C}$)
- (3) Em peso (T.A. = temperatura ambiente $=20 \pm 2^{\circ}\text{C}$).
- (4) Separação de líquidos medida após 6 semanas de/e 2000 km num automóvel (em peso num frasco de plástico), excepto na Operação 1 (controle), que foi medida a 3000 km.

Exemplo 2

Para se determinar as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo, mediram-se as viscosidades aparentes das operações 2 a 10 do Exemplo 1 a 3 RPM e 30 RPM após 1 dia, 2 semanas, 4 semanas, 6 semanas e 12 semanas e os dados obtidos são indicados no Quadro II a seguir.

Os dados do Quadro II mostram que a adição de 1,0% de 'Acrysol LMW-45NX' (Operação 5) 1,0% de 'Alcosperse 110' (Operação 7) ou 1,0% de 'Sokalan CP5' (Operação 10) leva a uma forte estabilização das variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo

sem alteração das estabilidades físicas das formulações de 'Pharmagel H' com um teor em argila de 0,3%, em comparação com as operações 3 e 4 (controle) que mostram variações drásticas da viscosidade aparente provocadas pelo tempo.

Exemplo 3

Para se determinar as variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo e pela temperatura, mediram-se as viscosidades aparentes a 3RPM, a 4°C, T.A., 35°C e 43°C, e em 2,4,6, e 12 semanas, sendo os resultados obtidos registados no Quadro III seguinte.

Os dados do Quadro III mostram que a adição de 1,0% 'ACRYSOL LMW-45' (operação 5), 1,0% de 'Alcosperse 110' (operação 7) ou 1,0% de 'Sokalan CP5' (operação 10) leva a uma forte estabilização das variações das propriedades reológicas provocadas pelo tempo a todas as temperaturas em formulações contendo 0,25% de tri-estearato de alumínio e 0,3% de 'Pharmagel H', em comparação com a formulação contendo 0,1% de tri-estearato de alumínio e 1,25% de argila 'Pharmagel H, operação 2 (controle).

QUADRO II: UTILIZAÇÃO SIMULTÂNEA DE ÁCIDO POLIACRÍLICO E TRI-ESTEARATO DE ALUMÍNIO
 VISCOSIDADE DE BROOKFIELD LVT' A 3 E 30 RPM APOS X DIAS A T.A. (KCPS) (1)

Operação X= a dia X= 2 semanas X= 4 semanas X= 6 semanas X= 12 semanas

2 (control)	28/6,8	24/3,4	34/6,9	53/7	41/6,7
3 (control)	10/2,9	51/6,4	(2)	48/7,6	200/ 20
4 (control)	9/2,7	38/6,2	86/5	78/11	64/8,2
5	7/2,1	14/3,4	17/3,4	38/4,6	29/5,6
6	16/3,6	40/5,9	56/6,4	78/9,2	80/10,8
7	14/2,5	13/2,6	17/2,9	64/8	34/6,8
8	9/3,2	38/6,6	56/8,6	73/9,6	149/13
9	30/5,6	82/12	100/11	113/15,4	180/16,2
10	9/2,4	18/3,8	52/7,5	34/4,2	58/5,3

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

(2) sem medição

QUADRO III: UTILIZAÇÃO SIMULTANEA DE ACIDOS POLIACRILICOS E TRI ESTEARATO DE ALUMINIO
VARIACÃO DAS PROPRIEDADES REOLOGICAS PROVOCADAS PELO TEMPO E A TODAS AS TEMPERATURAS

VISCOSIDADE BROOKFIELD LVT, SEM AGITACÃO A 3RPM APOS X SEMANAS (KCPS) (1)

A 4°C

A 35°C

A 43°C

A T.A.

RUN	X=2	X=4	X=6	X=12	X=2	X=4	X=6	X=12	X=2	X=4	X=6	X=12	X=2	X=4	X=6	X=12
2 (control)	19	23	25	29	24	34	53	41	36	48	52	58	(2)	74	120	180
5	(2)	(2)	(2)	(2)	14	17	38	29	24	32	36	56	46	45	95	(2)
7	7	(2)	(2)	(2)	13	17	64	34	31	30	26	52	48	68	94	99
10	7	9	34	19	18	52	34	58	76	80	40	62	50	46	54	57

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

(2) SEM medição.



Exemplo 4

Faz-se a preparação do seguinte
DLAL liquido tixotropico de tipo gel de acordo com os mesmos
procedimentos gerais do Exemplo 1:

<u>Ingrediente</u>	<u>Quantidade (I.A.) % em peso</u>
Silicato de sodio (solução a 47,5% de Na ₂ O:SiO ₂ , relação 1:2,4)	7,48
Mono-estearil-fosfato	0,16
Dowfax 3B-2'	0,36
'Thermphos NW'	12,0
'Thermphos N hexa'	12,0
Acrysol LMW-45NX'	1,0
Tri-estearato de aluminio	0,25
Carbonato de sódio anidro	4,9
Solução de soda cáustica (50% NaOH)	3,1
'Pharmagel H'	1,25
Solução de hipoclorito de sodio (11%)	1,0
Agua	a perfazer

pH = 13 1 13,4

Pode tambem adicionar-se a formulação quantidades menores de perfume, corante, etc.

REIVINDICAÇÕES

1ª.- Processo para a preparação de uma composição líquida aquosa tixotrópica, caracterizado por se incluir na referida composição

um agente tixotrópico de argila, um polímero ou copolímero de ácido poliacrílico com um ácido policarboxílico ou com um anidrido de ácido policarboxílico, ou seus sais, tendo o referido polímero ou copolímero um peso molecular de 500 a 200.000, e um sal de metal de, pelo menos, um ácido gordo de cadeia longa estando o referido polímero ou copolímero e o referido sal de metal de ácido gordo numa quantidade efectiva para melhorar as variações da estabilidade física e das propriedades reológicas com estabilidade no tempo da composição, água e, pelo menos, um ingrediente adicional seleccionado do grupo formado por detergentes orgânicos, agentes modificadores do pH, estruturador para detergentes, agentes de branqueamento à base de cloro, 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 um polímero de ácido poliacrílico, ou seus sais, tendo um peso molecular de 1500 a 150 000.

3ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incluir na referida composição ou copolímero de um ácido acrílico e de um ácido

policarboxilico ou de um anidrido de acido policarboxilico, ou seus sais, tendo um peso molecular de 1500 a 150 000.

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 do Quadro periodico dos Elementos de um ácido gordo de cadeia longa tendo de cerca de 8 a 22 átomos de carbono, ou mistura de dois ou mais de tais 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 acido gordo ser triestearato de aluminio, estearato de cálcio ou estearato de magnesio.

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

(a) 5 a 35% de tripolifosfato de metal alcalino;

(b) 2,5 a 20% de silicato de sodio;

(c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;

(d) 0,1 a 5% de material activo à base de detergente orgânico dispersível em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;

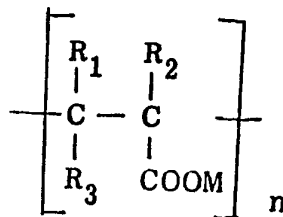
(e) 0 a 5% de supressor de espuma estavel em presença do agente de branqueamento à base de cloro;

(f) composto de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;

(g) espessante tixotropico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um indice de tixotropia de cerca de 2 a 10;

(h) 0 a 8% de hidroxido de sodio;

(i) um agente estabilizante das propriedades fisicas e reologicas que consiste num polimero ou copolimero de acido poliacrilico com um acido policarboxilico ou com um anidrido de acido policarboxilico, ou seus sais, contendo o referido polimero ou copolimero de acido poliacrilico unidades de acido acrilico da formula



em que

R_1 , R_2 e R_3 podem ser iguais ou diferentes e podem ser hidrogenio. alquilo inferior C_1-C_4 , M representa hidrogenio, ou um metal alcalino, $n=5$ a 2000 e o polimero ou copolimero tem um peso molecular de 1000 a 200 000, e um sal de metal polivalente de um acido grodo de cadeia longa, e

(j) água a perfazer.

8ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador de polimero consistir num sal de metal alcalino neutralizado de polimero de acido poliacrilico e ter um peso molecular de 1500 a 150 000.

9ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador de polimero consistir num polimero de acido polimetacrilico e ter um peso molecular de 2000 a 100.000.

10ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador de copolimero consistir num monómero de acido acrilico e um monómero de acido ou anidrido policarboxilico seleccionado do grupo formado por acido succínico, anidrido de acido succínico, acido maleico, anidrido de acido maleico e acido citrico e por ter um peso molecular de 2000 a 100 000.

11ª.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o monómero de ácido acrílico consistir em 40 a 60%, em peso do copolímero.

12ª.- Processo de acordo com a reivindicação 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.

13ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o ácido ter de cerca de 12 a 18 átomos de carbono.

14ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser o sal de alumínio ou sal de zinco do referido ácido gordo.

15ª.- processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser tri-estearato de alumínio.

16ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser di-estearato de zinco.

17ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por se incluir na referida composição 0,1 a 0,5%, em peso, de argila, 0,5 a 1,5%, em peso, de polímero de ácido poliacrílico ou copolímero de ácido poliacrílico e 0,1 a 0,5 %, em peso, de sal de metal de ácido gordo.

18ª.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o espessante tixotrópico (g) ser uma argila inorgânica que forma colóides.

19ª.- processo para a preparação de uma composição tixotrópica aquosa para máquinas de lavar louça automáticas, caracterizado por se incluir na referida composição um peso, em valores aproximados:

(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 à base de detergente orgânico, dispersível em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;

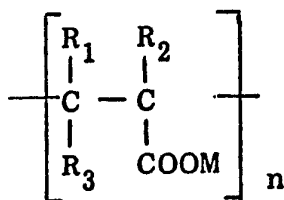
(e) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;

(f) composto de branqueamento à base de cloro, numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;

(g) espessante fitotrópico 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 num polímero de ácido poli-acrílico ou um sal, contendo o referido polímero de ácido poliacrílico unidades de ácido acrílico da fórmula



em que

R_1 e R_3 são hidrogénio e R_2 é hidrogénio ou metilo, M representa hidrogénio, sódio ou potássio, $n=5$ a 30 e o polímero tem um peso molecular de 2000 a 100 000, e um sal de metal polivalente de um ácido gordo alifático tendo de 12 a 18 átomos de carbono; e

(j) água a perfazer.

20ª.- Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o polímero ser polímero de ácido poliacrílico ou sal, tendo um peso molecular de cerca de 2000.

21ª.- processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o polímero ser polímero de ácido poliacrílico, ou um seu sal, tendo um peso molecular de cerca de 4500.

22ª.- Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o polímero ser polímero de ácido poliacrílico, ou um seu sal, tendo um peso molecular de cerca de 100 000.

23ª.- processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser tri-estearato de alumínio.

24ª.- processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser di-estearato de zinco.

25ª.- Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por se incluir na referida composição 0,2 a 0,5% , em peso de argila, 0,8 a 1,2% em peso,

de polímero de ácido poliacrílico ou sal, e 0,2 a 0,4%, em peso, de sal de metal de ácido gordo.

26ª.- processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o espessante tixotrópico (g) ser uma argila inorgânica para formação de colóides.

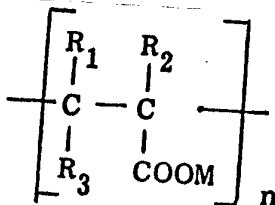
27ª.- processo para a preparação de uma composição tixotrópica aquosa para máquinas de lavar louça automáticas, caracterizado por se incluir na referida composição, em peso, em valores aproximados:

- (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 à base de 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 de/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 tixotropico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um indice de tixotropia de cerca de 2 a 10;

(h) 0 a 8% de hidroxido de sodio;

(i) um agente estabilizante das propriedades fisicas e reologicas, que consiste num copolimero de acido acrilico e de um ácido policarboxilico ou anidrido de acido policarboxilico, ou seus sais, contendo o referido copolimero unidades de acido acrilico da formula



em que

R_1 a R_3 são hidrogenio e R_2 é hidrogenio ou metilo, M representa hidrogenio, sodio ou potassio, $n=10$ a 1500 e o copolimero tem um peso molecular de 2000 a 100 000, e um sal de metal polivalente de um acido gordo alifatico tendo de 12 a 18 átomos de carbono; e

(j) água a perfazer.

28ª.- Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por o copolimero consistir num monomero de acido acrilico e num monomero de acido ou anidrido policarboxilico seleccionado do grupo formado por

ácido succinico, anidrido de acido succinico, acido maleico, anidrido de acido maleico e acido citrico e ter um peso molecular de cerca de 70 000.

29^a.- processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por o monómero de acido acrilico consistir em 40 a 60%, em peso, do copolimero.

30^a.- Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por o copolimero ser o produto da reacção de um numero de mol aproximadamente igual de ácido metacrílico e anidrido maleico, que foi completamente neutralizado para formar o seu sal de sodio.

31^a.- Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser o sal de aluminio ou sal de zinco do referido acido gordo.

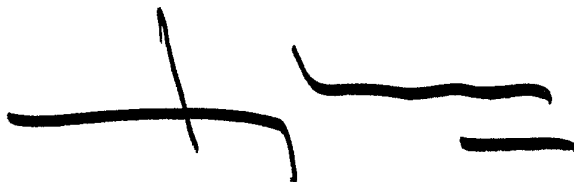
32^a.- Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser tri-estearato de aluminio.

33^a.- Processo, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por o estabilizador de sal de metal ser di-estearato de zinco.

34ª.- Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por se incluir na referida composição 0,2 a 0,5%, em peso, de argila, 0,8 a 1,2% em peso de copolimero de ácido poliacrílico e 0,2 a 0,4% em peso, de sal de metal de ácido gordo.

35ª.- Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado por o espessante tixotrópico (g) ser uma argila inorgânica que forma colóides.

Lisboa, 26 de Outubro de 1987



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