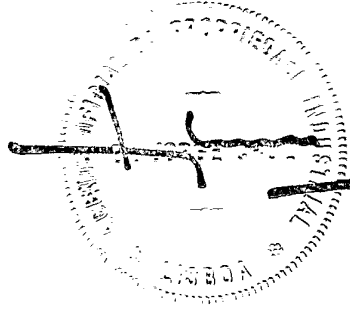


82.841



MEMORIA DESCRITIVA

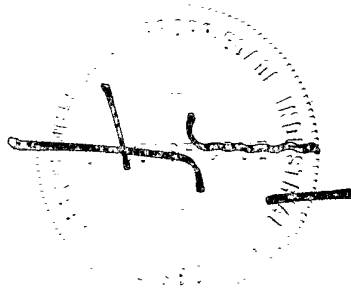
Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica para lavagem automática de louça, com melhores propriedades anti-formação de película e anti-formação de manchas, bem como ao método de utilização da composição detergente.

=====

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DETERGENTE LIQUIDA AQUOSA TIXOTRÓPICA PARA LAVAGEM AUTOMÁTICA DE LOUÇA CONTENDO UM AGENTE ANTI-FORMAÇÃO DE PELICULA À BASE DE SILICA"



O processo consiste em se incluir na referida composição um agente anti-formação de película à base de sílica, estruturador à base de polímeros de poliacrilato, sais estruturadores inorgânicos, agente de branqueamento à base de cloro, detergente estável em presença do agente de branqueamento e um espessante tixotrópico. As composições apresentam uma reduzida formação de película e de manchas nos pratos, louça de vidro, porcelana e afins, em especial em água dura, e permanecem estáveis contra separação de fases.

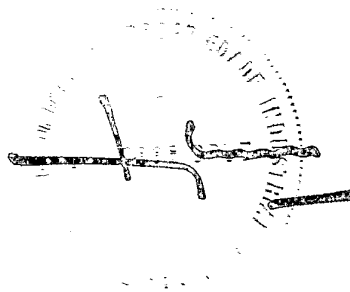
### CAMPO DO INVENTO

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica para lavagem automática de louça, com melhores propriedades anti-formação de película e anti-formação de manchas, bem como ao método de utilização da composição detergente, para lavagem de pratos, copos, porcelana e afins. A composição para lavagem de louça contém silica, como agente anti-formação de película, estruturador à base de polímeros de ácido poliacrílico, sais estruturadores inorgânicos, agente de branqueamento à base de cloro, detergente estável em presença do agente de branqueamento e espessante tixotrópico.

A composição detergente para lavagem de louça do presente invento reduz a formação de película e de manchas em pratos, vidros, porcelana e afins, em particular em água dura e permanece estável contra separação de fases.

Mais especificamente, o invento diz respeito à utilização de sílica, como um agente anti-formação de película, e de estruturador de polímeros de ácido poliacrílico em composições detergentes líquidas aquosas tixotrópicas para lavagem de louça, por reduzir a formação de película e manchas.

As composições detergentes não requerem um enxaguamento adicional, são estáveis em armazém, não sedimentam e são rapidamente redispersíveis e são denamáveis.

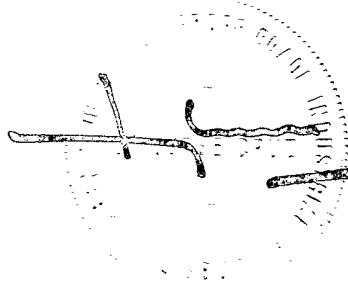


O presente invento diz igualmente respeito a uma suspensão aquosa tixotrópica com melhor estabilidade física. O invento diz respeito à utilização de ácidos gordos de cadeia longa, sais de metal de ácidos gordos e argila, como agentes tixotrópicos com vista à formação de suspensões líquidas estáveis de tipo gel adequadas para utilização como uma composição detergente líquida para máquinas automáticas de lavar louça.

O presente invento diz especificamente respeito a composições detergentes líquidas aquosas para máquinas de lavar louça automáticas com propriedades tixotrópicas e melhores propriedades anti-formação de película e anti-formação de manchas e melhores propriedades de estabilidade física, que são rapidamente dispersíveis no meio de lavar, para fornecer um poder de limpeza eficaz de pratos, copos, porcelana e afins.

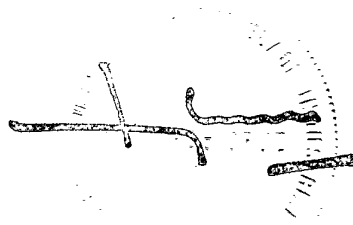
#### ANTERIOR TÉCNICA DA ESPECIALIDADE

Os detergentes comercializados para máquinas de lavar louça do tipo doméstico, em forma de pó, têm várias desvantagens, por exemplo composição não uniforme, operações dispendiosas necessárias para o seu fabrico; tendência para empastar em armazem a elevadas humidades resultando na formação de torrões que são de difícil dispersão; poeira, uma fonte de particular irritação para os consumidores que sofrem de alergias; e tendência para empastar no dispositivo de distribuição da máquina de lavar louça. No entanto, as formas líquidas de tais composições não podem geralmente ser utilizadas em máquinas automáticas de lavar louça devido aos seus elevados níveis de espuma, viscosidades; inaceitavelmente baixas e alcalinidade excessivamente elevada.



Para além disso, os detergentes em pó presentemente utilizados requerem um passo separado de passagem manual como um pano e secagem dos pratos, copos, porcelana e afins, para evitar os vestígios indesejáveis ou película de sais de cálcio e magnésio precipitados. A utilização de composições detergentes líquidas apresentam outros problemas. Os sais estruturadores sedimentam em armazem e não são facilmente redispersos. As composições também se tornam frequentemente mais espessa em armazem e não são facilmente derramáveis.

A actividade recente de investigação e desenvolvimento tem-se centrado na forma em gel ou "tixotrópica" de tais composições, no entanto essas composições têm-se provado ser insuficientemente viscosas para permanecerem "ancoradas" no copo de distribuição da máquina de lavar louça e, para além disso, produzem residuos em forma de manchas nos pratos, vidros, porcelana e afins. Na forma ideal, as composições tixotrópicas de limpeza devem ser altamente viscosas em estado de repouso, de natureza plástica de "Bingham" e terem valores de cedência relativamente elevados. No entanto quando sujeitas a tensões de corte, tal como quando são agitadas num recipiente ou espremidas através de um orifício, devem fluidificar rapidamente e, após cessação da tensão de corte aplicada devem reverter rapidamente ao estado de elevada viscosidade/natureza plástica de "Bingham". A estabilidade é igualmente de principal importância isto é, não deve haver uma significativa evidência de separação de fases ou ausência de estamqueidade após um longo repouso.



Para uma utilização eficaz é geralmente recomendável que o detergente para lavagem automática de louça, daqui em diante também designado por DLA, contenha (1) tripolifosfato de sódio (NaTPF) para amaciar ou ligar os minerais da água dura e para emulsificar e/ou peptizar a sujidade; (2) silicato de sódio para fornecer a alcalinidade necessária para uma eficaz detergência e para dar protecção ao esmalte e contorno de porcelana fina; (3) carbonato de sódio, geralmente considerado como sendo facultativo, para aumentar a alcalinidade (4) um agente de libertação de cloro para contribuir para a eliminação de manchas de sujidade que levam ao manchamento da água; e (5) supressor de espuma/ agente tensio-activo para reduzir a espuma, aumentando assim a eficácia da máquina e fornecendo a necessária detergência. Ver, por exemplo, "SDA Detergents in Depth", Formulations Aspects of machine Dishwashing", Thomas Oberle (1974). Os produtos de limpeza que mais se aproximam das composições anteriormente descritas são sobretudo líquidos ou pós. Em geral tais composições omitem o agente de branqueamento à base de hipoclorito, dado este ter tendência para reagir com outros ingredientes quimicamente activos, em especial com o agente tensio-activo degradando assim o agente de suspensão ou tixotrópico e prejudicando a sua eficácia.

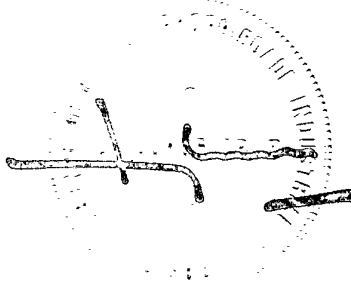
Assim, a Patente dos E.U. No.3.985.668 descreve produtos de limpeza abrasivos desengordurados de consistência de tipo gel, contendo (1) agente de suspensão, de preferência argila dos tipos atapulgite e esmectite; (2) agente abrasivo, por exemplo, areia de sílica ou perlita; e (3) agente de enchimento, consistindo em polímeros pulverizados de leve densidade, perlite expandida e afins, que tem um poder flutuante e, por isso, um efeito estabilizante sobre a composição para além de servir como agente dilatador substituindo desse modo a água de outra forma disponível para a indesejável formação de uma camada sobrenadante devido



à ausência de estanqueidade e desestabilização de fases. Os anteriores ingredientes são os essenciais. Os ingredientes facultativos incluem agentes de branqueamento à base de hipoclorito, agente tensio-activo estável em presença do agente de branqueamento e solução tampão, por exemplo, silicatos carbonatos e monofosfatos. Os estruturadores, nomeadamente NaTPF, podem ser incluídos como outros ingredientes facultativos para 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. A manutenção dos desejáveis níveis de pH, iguais ou superiores a 10, é alcançada pelos componentes solução tampão/estruturador. Um pH elevado é tido como reduzindo ao mínimo a decomposição do agente de branqueamento à base de cloro e indesejável interacção entre o agente tensio-activo e o agente de branqueamento.

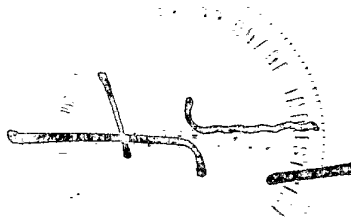
Quando presente, o NaTPF está limitado a 5%, com o referido. Não é feita qualquer revelação quanto a um supressor de espuma.

Nos Pedidos de Patentes Inglesas GB 2.116.199A e GB 2.140.450A, ambos atribuídos a Colgate-Palmolive, revelam-se composições DLA líquidas que têm propriedades desejavelmente tixotrópicas; estrutura de tipo gel e que incluem cada um dos vários ingredientes necessários para uma eficaz detergência com uma máquina automática de lavar louça. A composição detergente aquosa, normalmente de tipo gel, para máquina de lavar louça, possuindo propriedades tixotrópicas inclui os seguintes ingredientes, uma base em peso:

- 
- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de metal alcalino;
  - (b) 2,5 a 20% de silicato de sódio;
  - (c) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
  - (d) 0,1 a 5% de material activo detergente orgânico dispersível em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
  - (e) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
  - (f) composto de branqueamento à base de cloro, numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 4% de cloro disponível;
  - (g) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer à composição um índice de tixotropia de cerca de 2,5 a 10; e
  - (h) hidróxido de sódio, quando necessário, para ajustar o pH.

As composições DLA assim formuladas são de fraca formação de espuma; são rapidamente solúveis no meio de lavagem e muitíssimos eficazes a valores de pH que melhor conduzem a uma melhor rendimento de limpeza, viz, pH 10,5-13,5. As composições têm normalmente a consistência de um gel, e isto é um material altamente viscoso, opaco, de tipo gelatinoso e tendo uma natureza plástica de "Bingham" e, por isso, valores de cedência relativamente elevados.





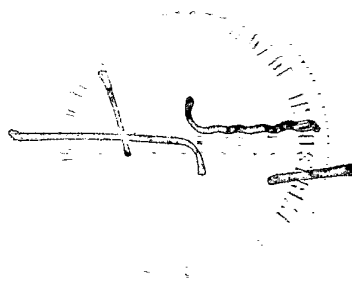
Nesta conformidade, é necessária uma força de corte definida para iniciar ou aumentar o fluxo, tal como a que se obteria dentro de um dispositivo de distribuição em agitação de uma máquina automática de lavar louça em funcionamento, ou por um jacto de água.

Nestas condições, a composição fluidifica rapidamente e é facilmente dispersa. Quando a força de corte é interrompida, a composição fluida reverte facilmente a um estado de elevada viscosidade, natureza plástica de "Bingham" muito próxima da sua anterior consistência.

A Patente dos E.U. 4.511.487 de 16 de Abril de 1985 revela uma pasta detergente de fraca formação de espuma para máquinas de lavar louça. A composição baseia-se numa mistura de metassilicato de sódio hidratado finalmente dividido, um 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 de metais alcalinos e/ou hidróxidos.

Um pedido afim igualmente pendente e de atribuição comum é a série nº 816.535, depositado em 7 de Janeiro de 1987, que é aqui incorporado como referência. O pedido igualmente pendente revela uma composição detergente aquosa tixotrópica para lavagem automática de louça, que contem um ácido gordo de cadeia longa como agente espessante tixotrópico.

Um outro pedido afim igualmente pendente que é também de atribuição comum é a série nº 924.385 depositado em 29 de Outubro de 1986, que é aqui incorporada como referência.



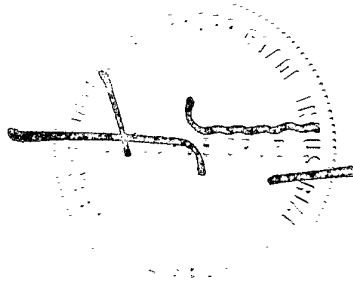
Este pedido de atribuição comum revela uma composição detergente líquida tixotrópica à base de argila, para lavagem de louça contendo um sal de metal de um ácido gordo de cadeia longa e ou um polímero de ácido poliacrílico ou um seu sal, como agente estabilizante.

#### VANTAGENS SOBRE A ANTERIOR TÉCNICA DA ESPECIALIDADE

As composições detergentes líquidas aquosas tixotrópicas do presente invento ultrapassam muitos dos problemas da anterior técnica da especialidade associados aos detergentes líquidos e em pó. Devido à adição de uma pequena quantidade eficaz de um agente anti-formação de película à base de sílica e estruturador à base de polímeros de ácido poliacrílico ou um seu sal, não é necessário um enxaguamento suplementar e uma passagem com um pano e secagem para obter pratos, vidros, copos e utensílios de cozinha limpos, secos e brilhantes.

A composição detergente líquida aquosa tixotrópica tem as vantagens adicionais de ser estável, não sedimentar em armazém e ser facilmente redispersível. As composições líquidas do presente invento são facilmente derramáveis, de fácil medição e de fácil colocação nas máquinas de lavar louça.

Uma vantagem adicional e inesperada de se adicionar agente anti-formação de película à base de sílica à formulação detergente é o facto de a sílica inibir a formação das manchas castanhas na máquina de lavar louça. A mancha castanha forma-se pela deposição na máquina de lavar louça de óxidos de ferro e/ou manganês.



A formação de manchas castanhas é um problema particularmente grave em áreas com água dura. A sílica na formulação actua sobre o ferro e/ou o manganês na água de lavar para prevenir a sua deposição na máquina de lavar louça, como óxidos de ferro e/ou manganês.

#### OBJECTIVOS DO PRESENTE INVENTO

É um objectivo do presente invento fornecer uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica para máquina automática de lavar louça, tendo melhores propriedades anti-formação de película e anti-formação de manchas.

É um outro objectivo do invento fornecer uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica, que é estável em armazém, facilmente derramável e prontamente dispersível na água de lavar louça.

Um outro objectivo do invento é apresentar um método para lavar pratos, vidros, porcelana e afins numa máquina de lavar louça, automática, utilizando-se uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica, não sendo necessário um enxaguamento adicional.

Ainda um outro objectivo do invento é apresentar um método para lavar pratos, vidros, porcelana e afins numa máquina automática de lavar louça, utilizando-se uma composição detergente líquida aquosa, pelo qual os pratos, louça de vidro, porcelana e afins são secos na máquina sem deixar vestígios ou uma película.

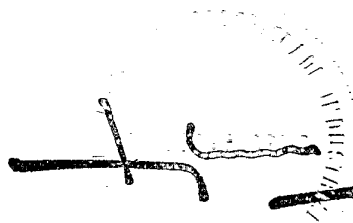
É um outro objectivo do invento fornecer composições líquidas aquosas tixotrópicas estáveis, em especial composições detergentes por máquina automática de lavar louça incorporando-se na suspensão aquosa uma pequena quantidade eficaz de um agente anti-formação de película à base de sílica e estruturador de polímeros de ácido poliacrílico ou um seu sal.

Adiciona-se também uma quantidade menor de um ácido gordo, sal de metal de um ácido gordo e/ou argila como espessante tixotrópico eficaz para inibir a sedimentação das partículas em suspensão e para prevenir a separação de fases.

#### MEMORIA DESCRITIVA DO INVENTO

Estes e outros objectivos do invento, que serão mais facilmente entendidos a partir da seguinte memória descritiva do invento, e suas formas preferidas de realização, são alcançados incorporando-se numa composição detergente líquida aquosa uma pequena mas eficaz quantidade de um agente anti-formação de película à base de sílica e estruturador de polímeros de ácido poliacrílico ou um seu sal. A estabilidade física da composição melhor com a adição de um ácido gordo, sal de metal de um ácido gordo e/ou argila como espessante tixotrópico.

Mais particularmente, de acordo com uma forma específica e preferida de realização do invento, apresenta-se uma composição detergente normalmente de tipo gel para máquina automática de lavar louça, em que se incorpora de cerca de 0,5 a 5% de um agente anti-formação de película à base de sílica e cerca de 2 a 14% de um estruturador de polímeros de ácido poliacrílico ou um seu sal.

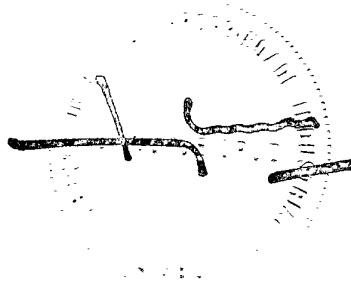


O agente anti-formação de película à base de sílica tem partículas com dimensões de cerca de 0,1 a 10 micron. O ácido poliacrílico ou o seu sal solúvel em água tem um peso molecular de cerca de 500 a 100 000.

Numa forma preferida de realização do invento, adiciona-se à composição uma quantidade suficiente de um ácido gordo de cadeia longa ou sal de metal de um ácido gordo de cadeia longa, ou qualquer um dos anteriores em mistura com um espessante tixotrópico à base de argila, para fornecer um índice tixotrópico de cerca de 2,5 a 10 e para inibir a sedimentação das partículas em suspensão nomeadamente sais estruturadores de metais alcalinos, etc.

De acordo com este aspecto o presente invento fornece uma composição detergente líquida aquosa normalmente de tipo gel para máquina automática de lavar louça tendo propriedades tixotrópicas que incluem, numa base em peso:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de metal alcalino;
- (b) 2,5 a 40% de silicato de sódio;
- (c) 0,5 a 5% de agente anti-formação de película à base de sílica;
- (d) 2 a 14% de estruturador de polímeros de ácido poliacrílico ou um seu sal;
- (e) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;



- (f) 0,1 a 5% de material activo detergente orgânico dispersível em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (g) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento, à base de cloro.
- (h) composto de branqueamento à base de cloro, numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (i) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer um índice tixotropico de cerca de 2,5 a 10.
- (j) 0 a 8% de hidróxido de sódio; e
- (k) água a perfazer.

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

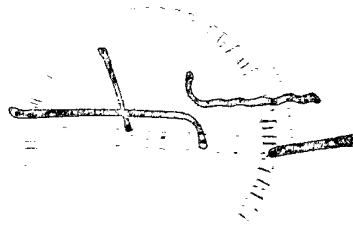
De acordo com este aspecto do invento a composição DLAL pode ser rapidamente derramada, para dentro do recipiente de distribuição da máquina automática de lavar louça e, em apenas alguns segundos tornar-se-á espessa, voltando ao seu estado normal de tipo gel ou pastoso, permanecendo presa dentro do dispositivo de distribuição até lhe serem aplicadas as forças de corte, tal como as originadas pelo jacto de água de máquina de lavar louça.

O invento será agora descrito em maior detalhe, por meio das suas formas específicas de realização.

Os produtos DLAL, por exemplo, da anterior revelação nas atrás mencionadas GB 2.116.199A e GB 2.140.450A apresentam propriedades neológicas como avaliação por teste da viscosidade do produto, em função da velocidade de corte.

As composições apresentam uma maior viscosidade a uma baixa velocidade de corte e uma menor viscosidade a uma elevada velocidade de corte, indicando os valores uma fluidificação e selificação eficientes bem dentro das velocidades de corte existentes no interior da máquina padrão de lavar louça. Em termos práticos, isto significa melhores características de derramamento e processamento, bem como menor falta de estanqueidade no recipiente da máquina de lavar louça, em compensação com os anteriores produtos DLA líquidos ou em gel.

Para velocidades de corte aplicadas correspondentes a 3-30 rpm, as viscosidades (Brookfield) variavam, de forma correspondente, de cerca de 10 000 a 30 000 cps a cerca de 3 000 a 7 000 cps, conforme medição à temperatura ambiente por meio de um viscosímetro LVT Brookfield após 3 minutos, utilizando-se um peso nº4. Uma velocidade de corte de  $7,4 \text{ sec}^{-1}$  corresponde a um rpm do peso de cerca de 3. Um aumento aproximado de 10 vezes na velocidade de corte produz uma redução de cerca de 3 a 9 vezes na viscosidade. As composições do anterior invento do requerente apresentam assim fluidificações de patamar a velocidades de corte mais reduzidas e de extensão significativamente superior em termos de aumentos crescentes na velocidade de corte versus redução crescente na viscosidade.

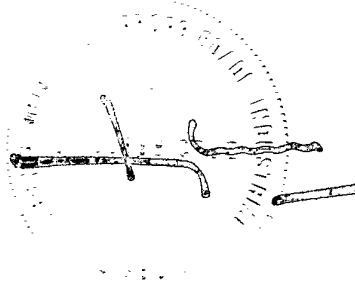


Esta propriedade dos produtos DLAL em termos de um índice tixotropico (IT) que é a relação da viscosidade aparente a 3 rpm e a 30 rpm. As anteriores composições têm um IT de 2 a 10. As composições DLAL devem apresentar um substancial e rápido retorno à sua anterior consistência em estado de repouso quando a força de corte é interrompida.

Em termos de viscosidade aparente verificou-se que quando a viscosidade à temperatura ambiente ( $22^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) medida num viscosímetro de Brookfield HATD, utilizando-se um fuso número 4 a 20 rpm, é inferior a cerca de 20 000 cps, a composição pode ser rapidamente agitada para que a composição tixotropica possa ser facilmente "fluidificada" ou "liquefeita" para permitir que o produto seja distribuído através de um frasco em forma de tubo comprimível convencional ou de outro dispositivo de distribuição conveniente.

O presente invento baseia-se na descoberta surpreendente de que se podem obter substancialmente melhores propriedades anti-formação de película e anti-formação de manchas adicionando-se à composição detergente líquida aquosa tixotropica uma pequena quantidade eficaz de um agente anti-formação de película à base de sílica e de estruturador de polímeros de ácido poliacrílico ou um seu sal. A estabilidade física isto é a resistência à separação de fases, sedimentação, etc., pode ser alcançada adicionando-se à composição uma pequena quantidade eficaz de um espessante tixotropico e agente estabilizante.





### AGENTES ANTI-FORMAÇÃO DE PELICULA

Os materiais do agente anti-formação de película à base de sílica que podem ser utilizados são sílica natural ou sintética, exalada ou precipitada. A sílica pode ser amorfa ou cristalina.

O material de sílica que é utilizado pode conter até cerca de 0,1 a 5% de alumina ( $Al_2O_3$ ), normalmente até cerca de 0,5 a 3% e mais habitualmente cerca de 1% de alumina, com base no peso da sílica.

Um material de sílica preferido é "Syloid 244", que é sílica amorfa.

Um outro material preferido de sílica é "Huber Zeo 49" que é sílica amorfa e é fornecida por J.M. Huber Corporation e contém cerca de 1% de alumina ( $Al_2O_3$ ). Verificou-se que a presença de tão pouco como 1% de  $Al_2O_3$  ajuda a reduzir a hidrólise e conseqüentemente solubilidade da sílica na composição detergente altamente alcalina para lavagem automática de louça.

A dimensão das partículas do material de sílica que é utilizado é importante para que se alcancem as desejadas propriedades anti-formação da película.

As partículas de sílica utilizada são finamente divididas e podem ter dimensões de cerca de 0,10 a 10 micron, de preferência 0,50 a 8 microns e mais preferivelmente, cerca de 1,0 a 5,0 micron. As partículas de sílica com estas dimensões, e na quantidade aqui utilizada não são abrasivas.

As partículas de sílica finamente dividida no banho de lavagem têm a acção de coagular sujidades em forma de partículas proteicas e de as manter em suspensão e o polímero de ácido poliacrílico ou um seu sal actua como um agente anti-redeposição para evitar que elas se depositem nos copos e pratos lavados.

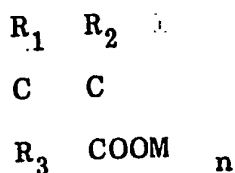
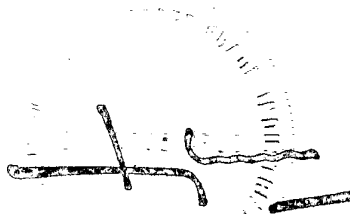
A quantidade de agente anti-formação de película à base de sílica que pode ser utilizada para se alcançar a desejada melhoria na formação de película ou manchas dependerá da dureza da água, composto activo detergente sais inorgânicos e outros ingredientes DLA. O agente anti-formação de película à base de sílica é particularmente eficaz em água de lavar dura de, por exemplo, 300 ppm de dureza ou mais.

A quantidade de agente anti-formação de película à base de sílica que é utilizada pode ser cerca de 0,5 a 5% de preferência cerca de 1 a 4% e mais preferivelmente cerca de 1,5 a 3%, em peso, com base no peso da composição total.

#### POLÍMEROS DE ÁCIDOS POLIACRÍLICOS E SEUS SAIS

Os polímeros de ácidos poliacrílicos e seus sais, que podem ser utilizados, são geralmente comercializados e são a seguir resumidamente descritos.

Os polímeros de ácidos poliacrílicos e seus sais, que podem ser utilizados, são polímeros de baixo peso molecular, solúveis em água, tendo a fórmula



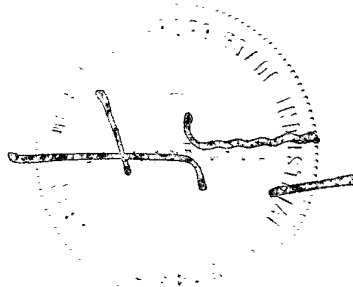
em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  podem ser iguais ou diferentes e podem ser hidrogénio, alquilo  $C_1-C_4$  inferior ou combinações deles. O valor de  $n$  é 5 a 1000, de preferência 10 a 500, e mais preferivelmente 20 a 100.  $M$  representa hidrogénio ou um metal alcalino tal como sódio ou potássio. O substituinte preferido para  $M$  é sódio.

Os grupos  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  preferidos são hidrogénio, metilo, etilo e propilo. O monómero preferido de ácido acrílico é um em que  $R_1$  a  $R_3$  são hidrogénio, por ex., ácido acrílico, ou em que  $R_1$  e  $R_3$  são hidrogénio e  $R_2$  é metilo, por ex., monómero metílico de ácido acrílico.

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

Os polímeros de ácido poliacrílico e seus sais podem ter um peso molecular de 500 ou 1000 a 100000, de preferência 1500 a 50000 e muito preferivelmente 2000 a 10000.

Os polímeros de ácido poliacrílico específicos que podem ser utilizados incluem os polímeros de ácido acrílico "Acrysol LMW" de Rohm and Haas, nomeadamente "Acrysol LMW-45NX", um sal de sódio neutralizado, que tem um



peso molecular de cerca de 4500 e "Acrysol LMW-20NX", um sal de sódio neutralizado, que tem um peso molecular de cerca de 2000". Os polimeros de ácido acrílico de baixo peso molecular podem, por exemplo, ter um peso molecular de cerca de 1000 a 10000.

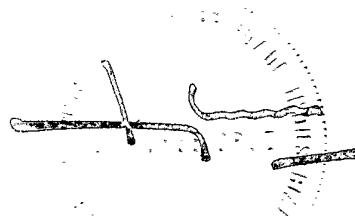
Um outro polimero de ácido poliacrílico que pode ser utilizado é "Alcosperse 110" (de Alco), que é um sal de sódio de um policarboxilato orgânico e que tem um peso molecular de cerca de 100000.

Os polimeros de ácido poliacrílico anteriores e seus sais podem ser feitos utilizando-se os processos conhecidos na técnica da especialidade, ver, por exemplo Patente dos E.U. 4.203.858.

A quantidade de estruturador de polimero de ácido poliacrílico ou seu sal, que pode ser utilizado para se alcançar a desejada melhoria nas propriedades anti-formação de película e anti-formação de manchas dependerá da dureza da água, composto activo detergente, sais inorgânicos e outros ingredientes do DLA.

O estruturador de ácido poliacrílico ou seu sal é particularmente eficaz na redução de formação de manchas em água dura de, por exemplo, 300 ppm de dureza ou mais.

Em geral, as quantidades de polimero de ácido poliacrílico ou seu sal que podem ser utilizadas situam-se na gama de cerca de 2,0 a 14%, de preferência de cerca de 3,0 a 12%, muito preferivelmente cerca de 4 a 10%.



### ESPESSANTES TIXOTROPICOS

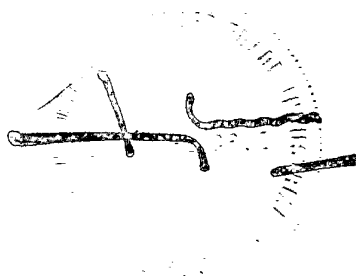
Os espessantes tixotropicos ou agentes de suspensão, que podem ser utilizados de acordo com o presente invento para fornecerem o meio aquoso com propriedades tixotropicas, podem ser orgânicos por exemplo, ácidos gordos ou sais de metal polivalente de ácidos gordos ou materiais inorgânicos de argila que forma coloides.

Os espessantes tixotropicos devem ser estáveis a uma elevada alcalinidade e estáveis em presença dos compostos de branqueamento à base de cloro, tal como hipoclorito de sódio. Os espessantes tixotropicos preferidos consistem em ácidos gordos, em sais de metal polivalente de ácidos gordos e em argilas inorgânicas, que formam coloides de tipos esmite e/ou atapulgite.

A quantidade do espessante tixotropico utilizada dependerá do espessante especifico utilizado, mas adiciona-se à formulação espessante suficiente para fornecer à composição um indice tixotropico de cerca de 2,5 a 10.

Os espessantes tixotropicos de ácidos gordos preferidos são os ácidos alifático-superior-gordo-mono-carboxilicos, tendo de cerca de 8 a cerca de 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, ácido gordo de soja, etc., ou de fontes sintéticas, resultante de processos de fabrico industrial.

Assim, os exemplos dos ácidos gordos que podem ser utilizados como espessante incluem, por exemplo, ácido decanoico, ácido laurico, ácido dodecanoico, ácido palmético, ácido mirrustico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eicosanoico, ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja e misturas destes ácidos.

São preferidos o ácido esteárico e ácidos gordos mistos, por ex., ácido gordo de coco.

A quantidade de espessante de ácido gordo necessária para se alcançar os desejados valores de tixotropia e estabilidade física de penderá de factores como a natureza do ácido gordo, composto activo detergente, sais inorgânicos, em especial TPF, outros ingredientes DLAL, bem como condições de armazenamento antecipado e de transporte.

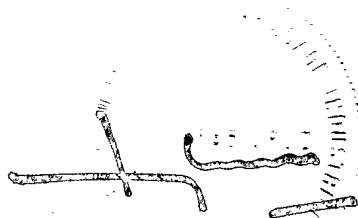
Em geral, no entanto quantidades do agente tixotropico de ácido gordo, que podem ser utilizados situam-se na gama de cerca de 0,03 a 0,5% de preferência de cerca de 0,03 a 0,2%, muito preferivelmente de cerca de 0,05 a 0,15%, fornecendo as desejadas propriedades de estabilidade a longo prazo e ausência de separação de fases.

Os sais de metal polivalente dos ácidos gordos anteriores podem também ser utilizados no presente invento como agentes espessantes tixotropicos. Os espessantes tixotropicos de sais de metal adequados são revelados no anterior pedido Série nº 903.924, depositado em 5 de Setembro de 1986, em nome de Drapier et al., que é aqui incorporado como referência.

Os materiais preferidos são os metais polivalentes como magnésio, cálcio, alumínio e zinco.

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. É evidente que, por 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 por o manuseamento armazenamento ou serviço de produtos alimentares ou que de outro modo, possam vir a estar em contacto ou ser consumidos 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, como aditivos alimentares especialmente seguros.

Muitos destes sais de metal são comercializados. Por exemplo os sais de alumínio encontram-se na forma triácida, por exemplo, por exemplo estearato de alumínio como tri-estearato de alumínio,  $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ . Os sais de monoácidos por ex., mono-estearato de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$  e sais de diácidos, por ex., di-estearato de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ , e podem utilizar-se misturas de dois ou três dos sais de mono-, di- e tri-ácidos para aqueles

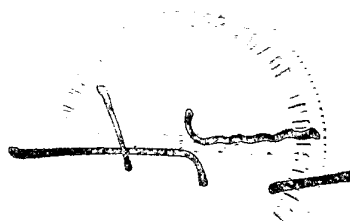


metais, por ex., Al, como valências de +3, e podem utilizar-se misturas dos sais de mono- e di-ácidos para aqueles metais, por ex., Zn, com valências de +2. É mais preferível que os ácidos dos metais com valências de +2 e os triácidos dos metais com valência de +3, os tetraácidos de metais com valências de +4 e os pentácidos dos metais com valências de +5, sejam utilizados em quantidades predominantes. Por exemplo, pelo menos 30% de preferência pelo menos 50%, muito preferivelmente de 80 a 100% do sal de metal total deve estar no seu mais elevado possível estado de oxidação isto é, cada um dos locais possíveis de valência é ocupado por um residuo de ácido gordo.

Os sais de metal, como anteriormente referido são geralmente comercializados, mas podem ser produzidos por, por exemplo, saponização de um ácido gordo, por ex., gordura amineal, ácido esteárico, etc., ou éster de ácido gordo correspondente seguida de tratamento com um hidróxido ou óxido de metal polivalente, por exemplo, no caso do sal de alumínio, com alumen, alumina, etc.

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 preferidos de sais polivalentes de ácidos gordos. Os sais de metal de ácidos gordos mistos, nomeadamente os de derivação natural por ex., ácido de coco, bem como os ácidos gordos mistos resultantes do processo de fabrico comercial, são também utilizados, com vantagens, como uma fonte não dispendiosa mas eficaz do ácido gordo de cadeia longa.



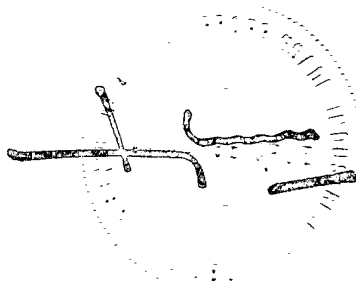


A quantidade dos estabilizantes de sais de ácido gordo necessária para alcançar o desejado aumento da estabilidade física dependerá de factores como a natureza do sal de ácido gordo, a natureza e quantidade do agente tixotropico, composto activo detergente, sais inorgânicos em especial TPF outros ingredientes do DLAL, bem como condições de armazenamento e transporte antecipados.

Em geral, no entanto, quantidades dos agentes estabilizantes de sais de metal polivalente de ácidos gordos na gama de cerca de 0,02 a 1% de preferência de cerca de 0,06 a 0,8% muito preferivelmente de cerca de 0,08 a 0,4%, fornecem estabilidade de longa duração e ausência de separação de fases em repouso ou durante o transporte tanto a baixas como elevadas temperaturas, como requerido para um produto comercialmente aceitável.

Pode-se também utilizar no presente invento os espessantes tixotropicos inorgânicos à base de argila convencionais. Os espessantes de argila podem ser utilizados em pequenas quantidades em combinação com os espessantes de ácidos gordos ou em combinação com espessantes de sais de metais polivalente de ácidos gordos. Os espessantes à base de argila, no entanto, podem ser utilizados por si próprios, como espessantes tixotropicos.

Os espessantes de argila preferidos são as argilas inorgânicas que formam coloides, dos tipos esmetite e/ou atapulgite.



As argilas esmécticas incluem montmorilonite (bentonite<sup>3</sup>), hectorite atapulgite, esmetite, saponite e afins. As argilas de montmorilonite são as preferidas e são comercializadas com nomes como "Thixogel" (Marca Registrada) nº1 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 comercializados com o nome de "Attagel" (marca Registrada), isto é, "Attagel 40", "Attagel 50" e "Attagel 150" de Engelhard Minerals and Chemicals Corporation.

São também úteis para este fim misturas dos tipos esmetite 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 E.U. nº 3.985.668 acima referida. Os agentes de polimento ou abrasivos devem ser evitados nas composições DLAL, porque podem danificar a superfície de louça fina, cristais e afins.

Quando utilizados em combinação com os ácidos gordos ou sais de metal polivalente de ácidos gordos, os espessantes tixotropicos à base de argila são utilizados em quantidades de 0,1 a 3% de preferência 0,1 a 2,5% e mais preferivelmente em quantidades de 0,1 a 2%.

Quando se utiliza apenas espessantes tixotropicos à base de argila com o agente espessante tixotropico eles podem ser utilizados em quantidades de cerca de 1,5 a 8% de preferência a 2 a 5% em peso da formulação.

Em geral, eficácia do DLAL está directamente relacionada com (a) níveis de cloro disponível; (b) alcalinidade; (c) solubilidade no meio de lavagem; e (d) inibição de espuma. É preferível para este fim, que o pH de composição DLAL seja pelo menos cerca de 9,5, mais preferivelmente de cerca de 10,5 a 13,5 e na forma mais preferida de todas, pelo menos cerca de 11,5.

A valores de pH relativamente inferiores o produto DLAL é demasiado viscoso, isto é, semelhante a um sólido, não fluidificando facilmente aos níveis de forças de corte criadas dentro do copo distribuidor, em condições de funcionamento da máquina normais. A adição de NaOH é assim frequentemente necessária para aumentar o pH para os níveis das formas acima referidas e para aumentar as propriedades de fluidez.

A presença de carbonato é também frequentemente necessária dado actuar como uma solução tampão, contribuindo para manter o desejado nível de pH. Deve-se no entanto evitar carbonato em excesso, dado ele poder causar a formação de cristais de carbonato de tipo agulha, prejudicando assim a estabilidade, tixotropica e/ou detergência do produto DLAL, bem como a dispersibilidade do produto de, por exemplo, frascos em forma de tubo comprimível.

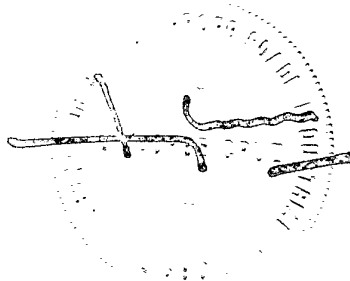
A soda cáustica (NaOH) tem ainda a função de neutralizar o supressor de espuma de éster de ácido fosforico ou fosfonico, quando presente. São típicas quantidades de cerca de 0,5 a 3% em peso de NaOH e cerca de 2 a 9% em peso de carbonato de sódio na composição DLAL embora se deva notar que pode ser fornecida alcalinidade suficiente pelo NaTPF e silicato de sódio.

O NaTPF pode ser utilizado na composição DLAL numa gama de cerca de 8 a 35% em peso, de preferência cerca de 20 a 30%, em peso, e deve de preferência estar isento de metal pesado, que tem tendência a decompôr ou inactivar o hipoclorito de sódio preferido e outros compostos de branqueamento à base de cloro. O NaTPF pode ser anidro ou hidratado incluindo o hexa-hidrato estável com um grau de hidratação de 6 correspondendo a cerca de 18%, em peso, de água ou mais. Na realidade, face à estabilidade do hexa-hidrato, a presença de alguma água de hidratação é altamente eficaz, servindo, como se pensa, para formar sementes do hexa-hidrato estável que apressam a hidratação e solubilização das restantes partículas de NaTPF.

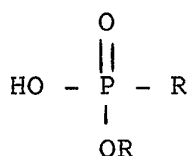
Se se utiliza apenas o hexa-hidrato, o produto detergente pode ser demasiado liquido. Reciprocamente, se apenas se utiliza NaTPF anidro, o produto pode, nalguns casos ser demasiado espesso e, por isso inadequado.

As composições DLAL especialmente preferidas obtêm-se, 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.

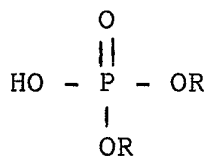
A inibição de espuma é importante para aumentar a eficacia da máquina de lavar louça e reduzir ao minimo os efeitos desestabilizantes que podem ocorrer devido à presença de espuma em excesso dentro da máquina durante a utilização.

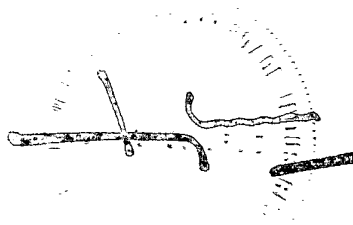


A espuma pode ser suficientemente reduzida por selecção adequada do tipo e/ou quantidade de material activo detergente, o principal componente produtor de espuma. O grau de espuma está também um pouco dependente da dureza da água de lavar na máquina, podendo um ajustamento adequado das proporções de NaTPF, que tem um efeito amaciador de água, contribuir para fornecer o grau desejado de inibição de espuma. No entanto, é geralmente preferível incluir-se um supressor ou inibidor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro. São particularmente eficazes os ésteres alquílicos de ácido fosfónico da fórmula



comercializados, por exemplo, por BASF-Wyandotte (PCUK-PAE) e, em especial, os ésteres alquílicos de fosfato ácido da fórmula





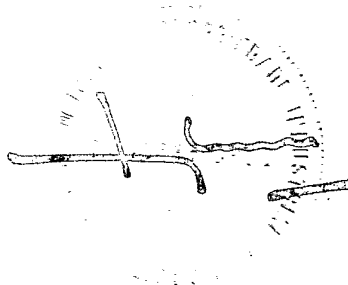
comercializados, por exemplo, por Hooker (SAP) and Knapsack (LPKn-158), em que um ou ambos os grupos R em cada tipo de éster podem representar independentemente um grupo alquilo  $C_{12-20}$ .

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

É especialmente preferida uma mistura de esterres mono e di-alquílicos  $C_{16-18}$  de fosfato de ácido, no meadamente monostearil/distearil-fosfatos ácidos 1,2/1 (Knapsack). Quando se utiliza na composição supressor de espuma são típicas proporções de 0,01 a 5%, em peso, de preferência 0,1 a 5%, em peso, especialmente cerca de 0,1 a 0,5%, em peso, variando geralmente a relação em paso de correspondente activo detergente (d) para supressor de espuma (e) de cerca de 10:1 a 1:1 e, de preferência de 4:1 a 1:1.

Outros supressores de espuma que podem ser utilizados incluem, por exemplo os silicones conhecidos.

Embora se possa utilizar qualquer composto de branqueamento à base de cloro nas composições deste invento, tais como dicloro-isocianurato, dicloro-dimetil-hidantoina, ou TSF clorado é preferido metálc alcalino, por ex., potássio, lítio, magnésio e em especial hipoclorito de sódio.

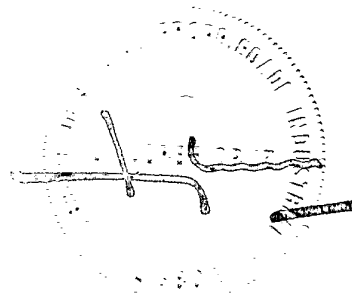


A composição deve conter composto de branqueamento à base de cloro suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4,0%, em peso, de cloro disponível, como determinado por exemplo, por acidificação de 100 partes da composição com excesso de ácido clorídrico. Uma solução contendo cerca de 0,2 a 4,0%, em peso, de hipoclorito de sódio contem ou fornece quase a mesma percentagem de cloro disponível.

Uma solução contendo cerca de 0,8 a 1,6%, em peso, de hipoclorito de sódio contem cerca de 0,8 a 1,6%, em peso, de cloro disponível e é especialmente preferida. Por exemplo, pode utilizar-se 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 dá alcalinidade e protecção às superfícies duras, tal como contorno e esmalte de porcelana fina, é utilizado numa quantidade que varia de cerca de 2,5 a 40%, em peso, de preferência cerca de 10 a 35%, em peso, na composição. Aos níveis mais elevados aqui indicados, por exemplo, a níveis superiores a cerca de 10%, em peso, o silicato fornece também uma maior acção anti-formação de manchas.

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 1:2,2 a 1:2,8, por exemplo, 1:2,4. A maior parte dos outros componentes da composição, em especial NaOH, o hipoclorito de sódio e o supressor de espuma podem também ser adicionados na forma de uma dispersão ou solução aquosa.



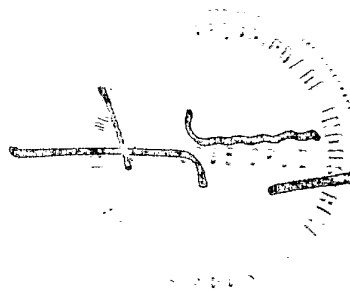
O material activo detergente util para este fim deve ser estável na presença de agente de branqueamento à base de cloro, em especial agente de branqueamento à base de hipoclorito, e são preferidos os dos tipos de agentes tensio-activos dispersiveis em água orgânicos aniônicos, óxido de amina, óxido de fosfina, sulfóxido ou betaina, sendo os mais preferidos os aniônicos mencionados em primeiro lugar.

Eles são utilizados em quantidades que variam de cerca de 0,1 a 5%, de preferência, cerca de 0,3 a 2,0%. Os agentes tensio-activos particularmente preferidos para este fim são os mono- e/ou di-(C<sub>8-14</sub>) alquil-difenil-óxido-mono e/ou dissulfatos de metais alcalinos lineares ou ramificados, comercializados, 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 da composição. Os outros agentes tensio-activos adequados incluem os alquil-sulfatos primários, alquil-sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos e sec.-alquil-sulfatos.

Os exemplos incluem alquil C<sub>10-18</sub>-sulfatos de sódio, tais como dodecil-sulfato de sódio e sulfato de álcool de sebo e de sódio; alceno C<sub>10-18</sub>-sulfonatos de sódio, tais como hexadecil-1-sulfonato de sódio e alquil C<sub>12-18</sub> benzeno-sulfonatos de sódio, tais como dodecil-benzeno-sulfonatos de sódio. Podem utilizar-se também os correspondentes sais de potássio.





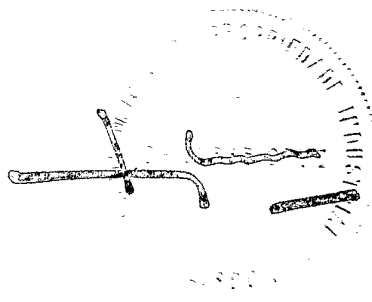
Tal como outros agentes tensio-activos ou detergentes adequados, os agentes tensio-activos de óxido de amina são tipicamente da estrutura  $R_2R^1NO$ , em que cada R representa um grupo alquilo inferior, por exemplo, metilo, e  $R^1$  representa um grupo alquilo de cadeia longa tendo de 8 a 22 átomos de carbono, por exemplo um grupo laurilo, miristilo, palmitilo ou cetilo.

Em vez de um óxido de amina, pode-se utilizar um agente tensio-activo correspondente de óxido de fosfina  $R_2R^1PO$  ou sulfóxido  $RR^1SO$ . 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.

Os exemplos específicos destes agentes tensio-activos são óxido de lauril-dimetil-amina, óxido de miristil-dimetilamina, os correspondentes óxidos de fosfina e sulfóxidos e as correspondentes betainas, incluindo acetato de dodecildimetilamónio, pentanoato de tetradecildietil-amónio, hexanoato de hexadecil-dimetil-amónio e afins. Por efeitos de biodegradabilidade, os grupos alquilo nestes agentes tensio-activos devem ser lineares e estes compostos são preferidos.

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

A quantidade de água contida nestas composições deve, evidentemente, nem ser tão elevada que produza uma viscosidade indevidamente baixa e fluidez nem tão reduzida que produza uma viscosidade indevidamente elevada e fraca fluidez, sendo em ambos os casos reduzidas ou destruí-



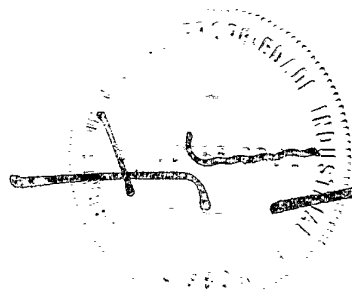
das as propriedades tixotrópicas. Uma tal quantidade é facilmente determinada por experiências de rotina em qualquer caso específico, variando geralmente de cerca de 25 a 75%, em peso, de preferência cerca de 50 a 65%, em peso.

A água deve ser, de preferência, desionizada ou macia. Estas quantidades de água na composição incluem a água adicionada como partes das soluções líquidas de outros ingredientes, mas não incluem água ligada, por exemplo a existente no hexa-hidrato de NaTPF.

Podem ser incluídos nestas composições outros ingredientes convencionais, geralmente 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 como agentes corantes as ftalocianinas cloradas e polissulfetos de aluminossilicato que fornecem, respectivamente, agradáveis cores verde e azul.

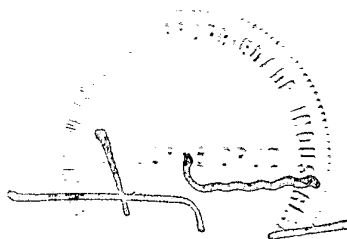
As composições DLA líquidas deste invento são facilmente utilizadas de maneira conhecida para lavar pratos, copos, chávenas, outros utensílios de cozinha, e afins numa máquina automática de lavar louça, equipada com um dispositivo de distribuição de detergente adequado, num banho de lavar aquoso contendo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



Numa forma preferida de realização do invento, a composição detergente líquida aquosa para lavagem de pratos é formulada utilizando-se os seguintes ingredientes.

<u>Componente</u>	<u>Porcentagem em peso</u>
Tripolifosfato de metal alcalino	10-25
Silicato de sódio (47,5%)	20-40
Agente anti-formação de película à base de sílica	1-4
Polímero de ácido poliacrílico ou um seu sal	3-12
Carbonato de metal alcalino (anidro)	2-8
Material activo detergente orgânico dispersível em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro	0,5-3
Supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro	0,10-3
Composto de branqueamento à base de cloro	0,2-4
Espessante tixotrópico de ácido gordo	0,03-0,5
Hidróxido de sódio (50%)	2-6
Água a perfazer	

As composições detergentes líquidas aquosas tixotrópicas para lavagem automática de louça do presente invento, podem conter aditivos apropriados convencionais.



As formulações podem ser preparadas com estruturadores sólidos em pó comercialmente disponíveis, e/ou os ingredientes podem ser misturados e as formulações moidas para uma desejada dimensão de partículas.

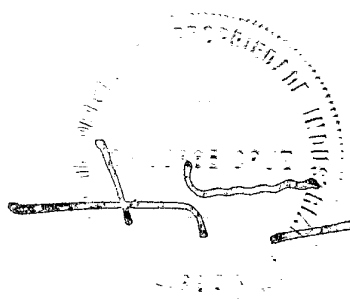
O invento pode ser posto em prática de várias maneiras e descrever-se-á uma série de formas específicas de realização do invento, para o ilustrar, com referência aos exemplos anexos.

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

O presente invento é ainda ilustrado pelos exemplos seguintes.

#### Exemplo 1

Uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica para lavagem automática de louça é formulada a partir dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas.



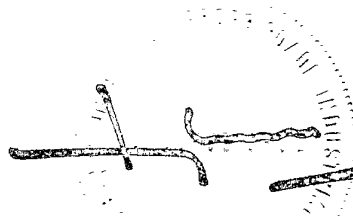
<u>Componente</u>	<u>Percentagem em peso</u>
Água desionizada	24,05
Supressor de espuma Knapsack LPKN-158 <sup>(1)</sup>	00,16
Hidroxido de sódio (50%)	5,00
Carbonato de sódio (anidro)	5,00
Tripolifosfato de sódio (anidro)	20,00
Agente anti-formação de película à base de silica <sup>(2)</sup>	2,5
Estruturador de polimeros de poliacrilato de sódio <sup>(3)</sup> (I.A)	8,00
Espessante tixotropico de ácido esteárico	0,10
Agente tensio-activo "Dowfax 3B-2"	0,80
Hipoclorito de sódio (11%)	9,10
Silicato de sódio (1/2,23-47%)	25,29
	100,00

(1) Mistura de esteres mono e distearil ( $C_{16}-C_{18}$ ) alquílicos de ácido fosforico, relação molar 1:1,3.

(2) "Silica Syloid 244" com uma dimensão de partículas de cerca de 4 micron

(3) "Alcosperse 149", cerca de 2000 mw comercializado com uma solução a 40%.

(4) Mono e didecil-dipenil, éter dissulfonato de sódio (solução a 45%).

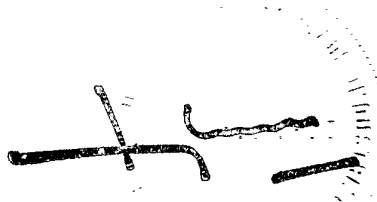


Os ingredientes são adicionados à água geralmente na ordem indicada e agitados suavemente até se obter uma mistura homogênea. A formulação é submetida a ensaio, lavando-se os pratos e os copos a uma temperatura de cerca de 50°C (120°F) em água dura (300 ppm de dureza) numa máquina de lavar louça automática e verificou-se que os pratos limpos e secos não apresentam uma película aparente e muito poucas manchas.

### Exemplo 2

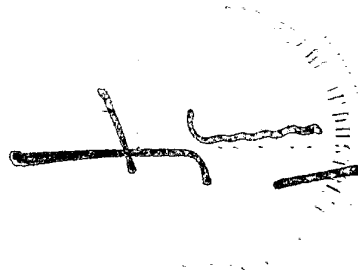
Para se demonstrar o efeito de se adicionar o agente anti-formação de película à base de sílica, faz-se a preparação de formulações com o seu agente anti-formação de película à base de sílica, que são comparadas com uma composição detergente em pó. comercialmente disponível.

As composições são formuladas com os seguintes ingredientes.



<u>Componente</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Silica / Poliacrilato	sem silica/ Poliacrilato	silica/sem Poliacrilato
Água desionizada	24,05	26,55	32,05
Supressor de espuma Knapsack (PKN-158)	0,16	0,16	0,16
Hidróxido de sódio	5,00	5,00	5,00
Carbonato de sódio (anidro)	5,00	5,00	5,00
Tripolifosfato de sódio (anidro)	20,00	20,00	20,00
Agente anti-formação de películas à base de silica (Syloid 244)	2,50	---	2,50
Polimero de Poliacrilato de sódio <sup>(1)</sup> (I.A.)	8,00	8,00	----
Espessante tixotropico de ácido estearico	0,10	0,10	0,10
Agente tensio-activo "Dowfax 3B-2"	0,80	0,80	0,80
Hipoclorito de sódio (11%)	9,10	0,80	0,80
Silicato de sódio (1/2,23-47%)	<u>25,29</u>	<u>25,29</u>	<u>25,29</u>
	100,00	100,00	100,00

(1) Alcosperse 149



Os ingredientes são adicionados à água geralmente na ordem indicada e agitados suavemente até se obter uma mistura homogênea. A formulação é submetida a ensaio, lavando-se copos de vidro a cerca de 50°C (120°F) em água dura (300 ppm de dureza).

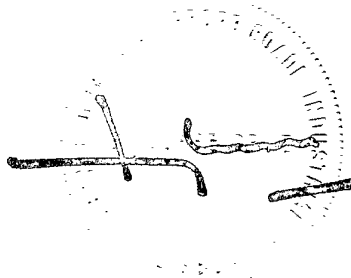
As três formulações anteriores (A), (B) e (C) foram testadas e comparadas com uma formulação detergente em pó (D) comercialmente disponível para máquinas automáticas de lavar louça.

As formulações foram testadas numa máquina de lavar louça automática "Kenmore", utilizando-se o processo descrito em "ASTMD 3566-79", com a exceção de se utilizarem apenas quatro ciclos de lavagem. A formação de película e de manchas foi avaliada segundo as seguintes escalas:

#### Escala de formação de película

1. Ótima, sem película aparente
2. Ligeira formação de película, tornando-se aparente.
3. Película visível, a aumentar
4. Aumento contínuo de película considerável
5. Formação de película tornando-se excessiva
6. Elevada e excessiva formação de película
7. Aumento contínuo de película excessiva.





Escala de formação de manchas

- A. Ótima - sem manchas
- B. Muito poucas manchas aparentes
- C. Visíveis
- D. Cobertura significativa, aproximadamente 50%

Os resultados obtidos são indicados no Quadro I seguinte.

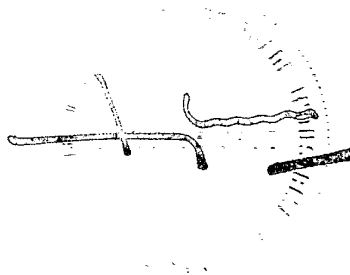
Quadro 1

<u>Formulação</u>	<u>Avaliação</u>	
	<u>Mancha</u>	<u>Película</u>
(A) Silica/Poliacrilato	B	1 - 2
(B) Sem sílica/poliacrilato	B - C	5 - 6
(C) Silica/ Sem Poliacrilato	B - C	2
(D) Detergente comercial em pó.	B - C	3 - 4

Exemplo 3

As composições detergentes líquidas aquosas tixotrópicas para lavagem automática de louça são formuladas a partir dos seguintes ingredientes, nas composições indicadas.

<u>Componente</u>	E	F	G
	<u>Silica/ Poliacrilato</u>	<u>Sem silica/ Poliacrilato</u>	<u>Silica/ Sem Poliacrilato</u>
Água desionizada	27,64	29,64	32,64
Supressor de espuma Knapsack LPKN-158	0,16	0,16	0,16
Hidróxido de sódio (50%)	5,00	5,00	5,00
Carbonato de sódio (anidro)	5,00	5,00	5,00
Silicato de sódio (1/2,35-43,5%)	25,30	25,30	25,30
Tripolifosfato de sódio (anidro)	20,00	20,00	20,00
Agente anti-formação de película à base de sílica <sup>(1)</sup>	2,00	---	2,00
Poliacrilato de sódio <sup>(2)</sup> (I.A.)	5,00	5,00	---
Agente tensio-actico "Dowfax 3B-2" <sup>(3)</sup>	0,80	0,80	0,80
Ácido esteárico <sup>(4)</sup>	0,10	0,10	0,10
Hipoclorito de sódio (11%)	9,00	9,00	9,00
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>



- (1) Silica (Huber Zeo 49) contendo cerca de 1% de alumina ( $Al_2O_3$ )
- (2) LMW 45 N, cerca de 4500 MW, comercializado como uma solução a 45% de ingrediente activo
- (3) Mono e didecil-difenil-éter-dissulfonato de sódio (solução a 45%).
- (4) "Emersol 132".

Os ingredientes são adicionados à água geralmente na ordem indicada e agitados até se obter uma mistura homogénea. As formulações são testadas lavando-se os copos a cerca de  $55^{\circ}C$  ( $130^{\circ}F$ ) em água dura (300 ppm de dureza).

As duas formulações são testadas e comparadas com uma formulação detergente (H) em pó comercial para máquina de lavar louça automática. As formulações foram testadas numa máquina automática de lavar louça "Kenmore" utilizando-se o processo descrito em "ASTMD 3566-79", com a excepção de se utilizarem apenas quatro ciclos de lavagem. A avaliação da formação de manchas e de película é feita como no Exemplo 2 e os resultados obtidos são indicados no Quadro 2.

Quadro 2

	<u>Avaliação</u>	
	<u>Mancha</u>	<u>Película</u>
(E) Silica/Poliacrilato	A	2
(F) Sem Silica/Poliacrilato	A	4
(G) Silica/ Sem Poliacrilato	B	2 - 3
(H) Detergente em pó comercial	B - C	5 - 6

Exemplo 4

Uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica para lavagem automática de louça é formulada a partir dos seguintes ingredientes, nas quantidades indicadas.

<u>Componente</u>	<u>Porcentagem em peso</u>
Água desionizada	34,79
Espessante tixotrópico à base de estearato de alumínio	0,25
Espessante tixotrópico à base de argila (Pharmagel H)	1,25
Silicato de sódio (1/2,4-47,5%)	13,73
Tripolifosfato de sódio (anidro)	12,00
Tripolifosfato de sódio (hexa-hidrato)	12,00
Agente anti-formação de película à base de sílica	2,00
Poliacrilato de sódio (MW 2000)	6,00
Carbonato de sódio (anidro)	7,00
Hipoclorito de sódio (11%)	7,61
Agente tenso-activo "Dowfax 3B-2"	0,80
Supressor de espuma "Knapsack LPKN-158"	0,16
Hidróxido de sódio (50%)	2,40
"Graphitol Green"	0,01
	<hr/>
	100,00

Os ingredientes são misturados de acordo com o processo do Pedido igualmente pendente e de atribuição comum, série nº 903.924, depositado em 5 de Setembro de 1986, que é aqui incorporado como referência.

A formulação é testada, lavando-se copos de vidro a cerca de 55°C (130°F) em água dura (300 ppm de dureza) numa máquina automática de lavar louça. Verificou-se que os copos lavados e secos mas têm película aparente e muito poucas manchas aparentes.

As composições detergentes líquidas aquosas tixotropicas para lavagem automática de louça do presente invento apresentam melhores propriedades anti-película. O invento não deve ser limitado à revelação anterior e os Exemplos são dados apenas como ilustrações. O invento deve ser interpretado de acordo com as reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1a. - Processo para a preparação de uma composição detergente líquida aquosa tixotrópica, de tipo gel, para lavagem automática de louça, caracterizada por se incluir na referida composição água; pelo menos um ingrediente seleccionado do grupo por detergente orgânica, agente de branqueamento à base de cloro, estruturador para detergente, agente sequestrante, inibidores de espuma e suas misturas; de cerca de 0,5 a 5% de um agente anti-formação de película à base de sílica; e de cerca de 2 a 14% de um polímero de ácido poliacrílico ou um seu sal; e um agente espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer um índice tixotrópico de cerca de 2,5 a 10.

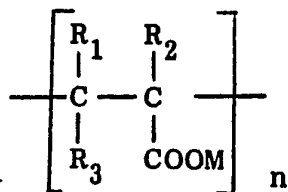
2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a quantidade do agente anti-formação de película à base de sílica se situar na gama de cerca de 1 a 4% e a quantidade do polímero de ácido poliacrílico ou de um seu sal se situar na gama de cerca de 3 a 12%.

3a. - Processo para a preparação de uma composição líquida aquosa tixotrópica para máquina automática de lavar louça, caracterizado por se incluir na referida composição, em peso, em valores aproximados:

- (a) 5 a 35% de estruturador para detergente;
- (b) 2,5 a 40% de silicato de sódio;
- (c) 0,5 a 5% de um agente anti-formação de película à base de sílica tendo uma dimensão de partículas de cerca de 0,1 a 10 microns

- (d) 2 a 14% de um estruturador de polimero de ácido poliacrilico ou de um seu sal, tendo um peso molecular de 1.000 a 100.000;
- (e) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
- (f) 0,1 a 5% de material activo detergente orgânico dispersivel em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (g) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (h) composto de branqueamento à base de cloro, numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponivel;
- (i) espessante tixotropico numa quantidade suficiente para fornecer um indice tixotropico de cerca de 2,5 a 10;
- (j) 0 a 8% de hidroxido de sódio;
- (k) água a perfazer.

4a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o polimero de ácido poliacrilico ou um seu sal ter a fórmula;





em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  podem ser iguais ou diferentes e podem ser hidrogénio  $C_1-C_4$  alquilo inferior, M representa hidrogénio, ou um metal alcalino,  $n = 5$  a  $1.000$  e o polimero tem um peso molecular de  $1.000$  a  $100.000$ .

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o espassante tixotropico consistir num ácido de cadeia longa, numa quantidade de cerca de  $0,03$  a  $0,5\%$ .

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o espassante tixotropico consistir num sal de metal polivalente de um ácido gordo de cadeia longa numa quantidade de cerca de  $0,02$  a  $1,0\%$ .

7a. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se incluir ainda na referida composição um espassante tixotropico numa quantidade de cerca de  $0,1$  a  $3,0\%$ .

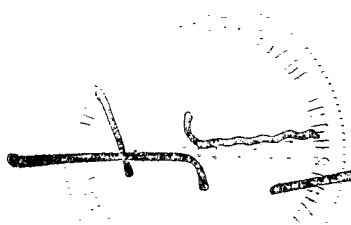
8a. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por se incluir ainda na referida composição um espassante tixotropico à base de argila numa quantidade de cerca de  $0,1$  a  $3,0\%$ .



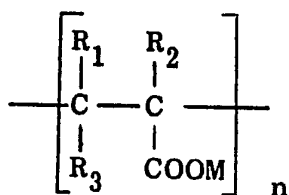
9a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o agente anti-formação de película à base de sílica ter uma dimensão de partículas de cerca de 0,5 a 9,0 micron.

10a. - Processo para a preparação de uma composição líquida tixotrópica para máquina automática de lavar louça, caracterizado por se incluir na referida composição, em peso em valores aproximados:

- (a) 5 a 35% de tripolifosfato de metal alcalino;
- (b) 2,5 a 40% de silicato de sódio;
- (c) 1 a 4% de agente anti-formação de película à base de sílica, tendo uma dimensão de partículas de cerca de 0,5 a 8,0 micron;
- (d) 3 a 12% de estruturador de polímero de ácido acrílico ou de um seu sal;
- (e) 0 a 9% de carbonato de metal alcalino;
- (f) 0,1% a 5% de material activo detergente orgânico dispersível em água, estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (g) 0 a 5% de supressor de espuma estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;
- (h) composto de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (i) espessante tixotrópico numa quantidade suficiente para fornecer um índice tixotrópico de cerca de 2,5 a 10.
- (j) 0 a 8% de hidróxido de sódio;
- (k) água a perfazer.



11a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o polimero de ácido poliácrico ou um seu sal ter a fórmula



em que  $R_1$  e  $R_3$  são hidrogénio, e  $R_2$  é hidrogénio ou metilo, M representa hidrogénio, sódio ou potássio,  $n=10$  a  $500$  e o polimero tem um peso molecular de  $1.500$  a  $50.000$ .

12a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o polimero de ácido poliácrico ou um seu sal ter um peso molecular de cerca de  $2.000$ .

13a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o polimero de ácido poliácrico ou um seu sal ter um peso molecular de cerca de  $4.500$ .

14a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o agente anti-formação de película à base de sílica conter cerca de  $0,1$  a  $5\%$  de alumina com base no peso de sílica.



15a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a sílica ter uma dimensão de partículas de cerca de 1 a 5 micron.

16a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o espessante tixotropico consistir num ácido gordo de cadeia longa, tendo  $C_{16}$  a  $C_{20}$  átomos de carbono, numa quantidade de cerca de 0,03 a 0,20%.

17a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o espessante tixotropico consistir num sal de metal polivalente de um ácido gordo de cadeia longa tendo  $C_{16}$  a  $C_{20}$  átomos de carbono numa quantidade de cerca de 0,06 a 0,8%.

18a. - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o metal polivalente ser de alumínio, cálcio, zinco e magnésio.

19a. - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por se incluir ainda na referida composição um espessante tixotropico à base de argila numa quantidade de cerca de 0,1 a 2,5%.

20ª. - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por se incluir ainda na referida composição um espessante tixotropico à base de argila, numa quantidade de cerca de 0,1 a 2,5%.

Lisboa, 27 de Outubro de 1988



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