

(11) *Número de Publicação:* **PT 89461 B**

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

C07C229/24 A

C08F008/32 B

C11D003/33 B

C11D003/37 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.01.16

(30) *Prioridade:* 1988.01.14 US 144823

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.02.08

(45) *Data e BPI da concessão:*
06/93 1993.06.21

(73) *Titular(es):*

PROCTER & GAMBLE COMPANY, THE
ONE PROCTER & GAMBLE PLAZA CINCINNATI,
OHIO, 45202 US

(72) *Inventor(es):*

(74) *Mandatário(s):*

MANUEL GOMES MONIZ PEREIRA
RUA DO ARCO DA CONCEIÇÃO 3, 1º AND. 1100
LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS FUNCIONAIS AMINO COMO FORMADORES/DISPERSANTES EM COMPOSIÇÕES DETERGENTES

(57) *Resumo:*

[Fig.]

AC

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 89 461

REQUERENTE: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, norte-americana (Estado de Ohio), com sede em One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, Ohio 45202, Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS FUNCIONAIS AMINO COMO FORMADORES/DISPERSANTES EM COMPOSIÇÕES DETERGENTES ".

INVENTORES:

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 em 14 de Janeiro de 1988 sob o nº 144.823.

Patente Nº 89.461

- R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS FUNCIONAIS AMINO COMO FORMADORES/
/DISPERSANTES EM COMPOSIÇÕES DETERGENTES"

Descreve-se um processo econômico para a preparação de compostos funcionais amino e de composições detergentes que os contêm, caracterizado por se fazer reagir anidrido maleico com álcoois para formar um maleato ou fumarato "meio-éster" que é combinado com algumas amins, de preferência aspartato ou glutamato, sob condições escolhidas para evitar a hidrólise. Para pesos moleculares baixos, os compostos úteis são formadores de detergentes; para pesos moleculares progressivamente elevados dentro de uma gama específica, combinada emergem as propriedades de formador/dispersante e dispersante típico.

16 JAN 1989

1

Descrição do objecto do invento
que

5

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, nor-
te-americana (Estado de Ohio), in-
dustrial, com sede em One Procter
& Gamble Plaza, Cincinnati, Ohio
45202, Estados Unidos da América,
pretende obter em Portugal, para:
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COM-
POSTOS FUNCIONAIS AMINO COMO FORMA-
DORES/DISPERSANTES EM COMPOSIÇÕES
DETERGENTES".

10

15

O presente invento refere-se a compostos que podem ser usados
como formadores, formador/dispersantes combinados e/ou dispersantes em
composições detergentes. Os presentes compostos para serviço pesado são
particularmente úteis em composições de lavagem sob as formas líquida e
granular.

20

25

30

35

Composições úteis são formadores, dispersantes ou separadores
são bem conhecidas da técnica e têm composições químicas grandemente diver-
sificadas. Ver, por exemplo, Berth et al, Angew.Chem.Internat. Edit., Vol
14, 1975, páginas 94-102. Utilizadores dos detergentes comercialmente dis-
poníveis reconhecem a utilidade de tais ingredientes na lavagem. É difícil
e um tanto arbitrário categorizar os compostos úteis por nomes tais como
"formador", "dispersante" ou "separador", uma vez que muitos compostos re-
velados na técnica têm variadas combinações destas propriedades úteis e
são largamente usados no comércio para muitos fins, incluindo controlo de
avaliação da caldeira de vapor e maciador da água. Não obstante, peritos
da técnica reconhecem que tais termos refletem diferenças reais nas pro-
priedades dos compostos, sendo alguns compostos, por exemplo, distintamen-
te melhores quando usados a níveis elevados numa função de formador, e
sendo outros, tais como os poliacrilatos, melhores em uso moderado numa
função de dispersante. Ver, por exemplo, P. Zini, "The Use of Acrylic
Based Homo - and Copolymers as Detergent Additives", Seifen-"Öle-Fette-
-Wachse, Vol.113, 1987, páginas 45-48 e 187-189. A investigação de novos
ingredientes económicos que possuam combinações desejáveis de tais atribu-

16 JAN 1989

1 butos, continua por conseguinte, e o teste mais eficaz da sua utilidade está na simples operação de lavagem de tecidos.

Recentes descobertas de interesse incluem as das Patentes Norte-Americanas 4.021.359, Schwab emitida em 3 de Maio de 1977 e
5 4.680.339, Fong, emitida em 14 de Julho de 1987. Ver também Abe et al. Yukagaku 35 (11): 937-944, 1986 e Tanchuk et al, Ukr.Khim. Zh. (Russ.Ed.) 43(7), 1977, paginas 733-8. Ver ainda Picciola et al, " α - e β -Amidas dos ácidos N-Alquil-e Aralquil-D, L-Aspártico" II Farmaco 24 (11), 1969, páginas 938-945; Laliberté et al, "Síntese Aperfeiçoada dos Ácidos N-alquil-Aspártico", Can. J. Chem., 40, (1962), páginas 163-165; e Zilkha et al, "Síntese dos Ácidos N-Alquil-aspártico e N²-alquil- α - asparaginas", J.Org. Chem., 24 (1959), páginas 1096-1098. Schwab apresenta compostos compreendendo sais solúveis em água de ésteres parciais de anidrido maleico álcoois polihídricos contendo pelo menos três grupos hidroxil, que separam e atrasam a precipitação dos iões de cálcio e a função como formadores de detergente. Fong revela um processo para a síntese de polímeros carboxilados solúveis em água com unidades de polímero amida repetidas aleatoriamente. Tanchuk et al apresentam alguns monoésteres de N-(β -hidroxietil) ácido aspártico derivados da reacção de butenodiató monoéster com etanolamina.

Abe et al apresentam variantes do ácido polimálico preparado por polimerização de anel aberto de malolactonato de benzilo e por polimerização directa do ácido DL-málico em dimetilsulfóxido. A utilidade do formador de detergente de ácido polimálico e os resultados dos testes de biodegradabilidade são também apresentados.

A química do anidrido maleico tem sido compreensivamente revista. Ver, "Maleic Anhydride", B. C. Trivedi e B. M. Culbertson, Plenum Press, Nova Iorque, 1982, aqui incorporadas como referência. Desejavelmente para a indústria de químicos para a lavagem de roupa, em larga escala, este composto encontra-se disponível em quantidade. Trivedi e Culbertson e a patente de Schwab atrás referenciada tornam claro que as reacções de anidrido maleico com álcoois são bem conhecidas dos técnicos. No entanto, a funcionalização adicional de tais compostos no processo do presente invento está aparentemente inexplorada.

35 Como se pode ver do que foi dito atrás e como é bem conhecido

16 2/19/96

1 do da extensa literatura relativa a detergentes de lavagem, há uma busca
 contínua para formadores aperfeiçoados e dispersantes. Seria particular-
 mente vantajosa a existência de formadores e/ou dispersantes que pudes-
 sem ser preparados a partir de reagentes facilmente disponíveis e fossem
 5 biodegradáveis.

O presente invento proporciona uma nova classe de ingredien-
 tes formador/dispersante que ajudam a preencher estas necessidades.

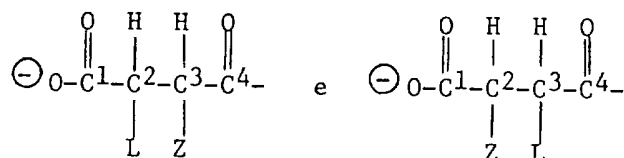
O presente invento inclui compostos de fórmula $(MAO)_n$ na
 qual: n é um número inteiro de 1 a cerca de 2.500; M é H ou um catião
 10 formador de sal (preferivelmente sólido); A é escolhido do grupo que con-
 siste em 2-(amino-substituído-sec.)-4-oxobutanoato, 2-(amino-substituído
 -terc.)-4-oxobutanoato, 3-(amino-substituído-sec.)-4-oxobutanoato e
 3-(amino-substituído-terc.)-4-oxobutanoato. O é oxigênio covalentemente
 ligado a E; e E é uma porção orgânica particular, definida em pormenor
 15 mais adiante.

Os termos "amino-substituído-sec" e "amino-substituído-terc"
 são aqui usados para acentuar que os derivados oxobutanoato incluídos
 contêm grupos/porções amino secundários ou terciários e excluem geralmen-
 te oxobutanoatos substituídos por grupos amino primário, i.e., N_2N- . Com-
 20 postos do presente invento são assim aminoxobutanoatos substituídos e
 não H_2N -oxobutanoatos substituídos.

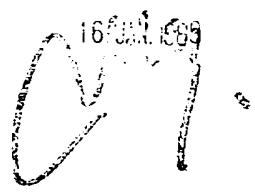
Uma categoria preferida dos ingredientes aqui proporcionados
 inclui compostos ou misturas isoméricas de compostos em que a porção A é
 escolhida de $\ominus OC(O)C(L)HCH_2(O)C-$, $\ominus OC(O)CH_2C(L)H(O)C-$ e misturas
 25 dos mesmos, em que L é uma porção que compreende grupo amino simples,
 secundário ou terciário, com a condição de quando L for etanolamino, n
 ser maior do que 1.

Mais geralmente, as porções A podem ter qualquer das fórmu-
 las isoméricas.

30



35 na qual os quatro átomos de carbono de cadeia oxobutanoato são numerados

16 JUL 1969


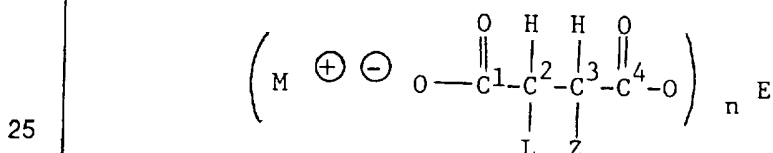
1 conforme representado e na qual um átomo de amino-nitrogênio de uma porção L, agora contendo um ou mais grupos amino secundário ou terciário, forma uma ligação carbono-nitrogênio no átomo de carbono C² ou C³.

5 Nas fórmulas isômeras de A, Z é tipicamente hidrogênio, hidrocarbilo ou um outro grupo neutro, não reactivo quimicamente, essencial somente com a finalidade de completar as valências. Preferivelmente, conforme notado, Z é H e as porções A são porções 2-L-substituídas de fórmula

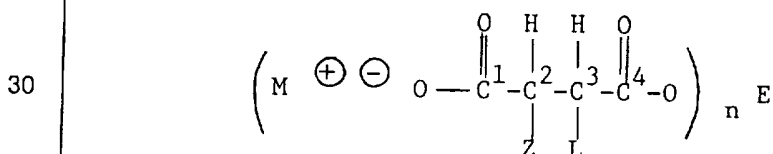


15 Conforme indicado mais pormenorizadamente daqui em diante, misturas isoméricas de compostos com uma proporção maior destas porções A C² -L, C³ -H substituídas e uma proporção menor de porções A C² -H, C³ -L, substituídas são também eficazes para os fins a que se destina o invento, e podem ser usadas, conforme preparadas directamente, como dispersantes ou formadores.

20 De acordo com a definição das porções A fornecida atrás, quando M é um catião monovalente, a fórmula (MAO)_nE pode ser alargada para fins de visualização da estrutura geral, como se indica a seguir para o isômero 2:



e como segue, para o isômero 3:



35 Em geral, E pode ser uma porção monomérica ou polimérica com peso molecular situado dentro da gama de cerca de 15 a cerca de 170.000. A porção E pode ser carregada ou não carregada. Quando carregada, E é

1 tipicamente aniônica e pode ser associada a catiões de formação de sal
tais como sódio, potássio, tetra-alquilamônio ou semelhantes. Em geral,
E pode incluir um ou mais hetero-átomos tais como S (enxofre) ou N (ni-
trogênio). Preferivelmente, contudo, E é uma porção não carregada consis-
5 tindo essencialmente em C e H, ou em C, H e O.

Em geral, a porção E tem posições n para a ligação covalente,
por intermédio de n cadeias éster, das referidas porções (MAO)_n. Assim ca-
da uma das cadeias n éster em qualquer composto (MAO)_n E é formada por li-
gação a E de uma porção MA por intermédio do referido oxigênio covalente-
10 mente ligado a E.

Compostos preferidos (MAO)_n E para aplicações como dispersan-
tes têm peso molecular de E na gama de cerca de 200 a 15.000; para aplica-
ções como formador, a porção E tem um peso molecular dentro da gama de 15
a cerca de 15.000. Compostos particularmente úteis aqui descritos são
15 aqueles em que a referida porção A tem a fórmula \ominus OC(O)C(L)HCH₂(O)C-
em que L é escolhido do grupo constituído pelos aspartato, glutamato,
glicinato, etanolamino, β -alanato, taurina, aminoetilo, sulfato, alanato,
sarcosinato, N-metiletanolamino, iminodiacetato, 6-amino-hexanoato, N-me-
tilaspartato e dietanolamino (ver estruturas L¹⁻¹⁴ mais à frente). L é
20 de preferência, aspartato, glutamato, sarcosinato, glicinato ou etanola-
mino, e mais preferivelmente aspartato ou glutamato.

Porções E preferidas são escolhidas de entre as porções hi-
drocarbilo, hidroxicarbilo, poli(hidrocarbilo) ou poli(hidroxicarbilo)
e suas misturas nos limites preferidos de peso molecular acima indicados.
25 Estruturalmente, as porções E preferidas são ainda caracterizadas por po-
derem derivar de desidroxilação parcial ou completa de álcoois, tais como
os de fórmula EOH; para citar um exemplo simples, se EOH é metanol, E é
estruturalmente caracterizado por ser um grupo metilo. E é verdadeiramen-
te o produto de desidroxilação de um álcool no sentido estrutural confor-
30 me notado, em vez de no sentido preparativo. Preparativamente e num sen-
tido mecanicista, reacções de esterificação em vez de reacções de desi-
droxilação, estão mais usualmente envolvidas na preparação dos compostos
do presente invento. Assim, a definição de E nos termos estruturais não
está associada a qualquer processo específico para a preparação dos com-
35 postos.

15 JUL 1959

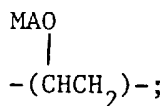
1 Álcoois adequados para a disposição da referida porção E in
cluem compostos escolhidos do grupo constituído por polivinil álcool, sor-
bitol, pentaeritritol, amidos, glicóis tais como etileno e propileno gli-
col, álcoois tais como metanol, etanol, propanol e butanol. Contudo, E
5 também pode ser derivado de vários outros ingredientes poliol linear ou
ramificado tais como sucrose, oligosacarídeos, β-metil glucosido, e gli-
cois tais como alquilenos glicóis C₂-C₆.

 Tipicamente álcoois apropriados são de tipos largamente dis-
poníveis no comércio. Um tipo de álcool de oligossacarídeo um tanto menos
10 vulgar encontra-se disponível sob a forma de M-138 "mistura de malte oli-
gossacarídeo", Pfanstiehl Laboratories Inc. Variantes de oligossacarídeos
apropriadas podem ser preparadas a partir de amido de milho.

 Em geral, os ingredientes com baixo peso molecular aqui in-
dicados são especialmente adaptados para utilização como formadores de
15 detergente. Por exemplo, compostos do presente invento, em que n é 1 e E
é escolhido do grupo constituído por metilo, etilo, propilo, butilo, eti-
leno, dietileno, propileno, butileno e hexileno proporcionam uma função de
formador de detergente.

 Em geral, os ingredientes aqui indicados com peso molecular
20 mais elevado (n maior do que 1, tipicamente cerca de 4 a 2.500) são espe-
cialmente adaptados como dispersantes ou são susceptíveis de funcionar
tanto como dispersantes como formadores para utilização em composições
detergentes.

 Um composto dispersante/formador especialmente preferido aqui
25 indicado é um copolímero aleatório compreendendo unidades repetidas essen-
ciais



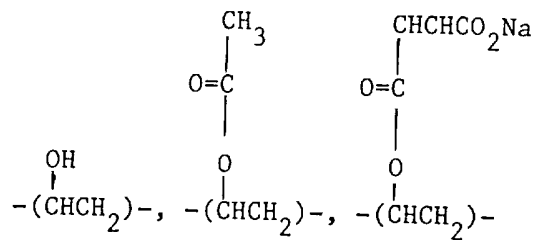
30 em que M é sódio, A é $\ominus \text{OC(O)C(L)HCH}_2\text{(O)C-}$ e L é aspartato. Unidades re-
petidas facultativas podem também estar presentes. Unidades repetidas fa-
cultativas preferidas são escolhidas de

35

16 JAN 1969

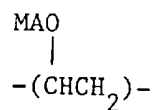
1

5



e suas misturas. Tipicamente, o copolímero aleatório compreende entre cerca de 0,10 e cerca de 0,95 de fração molar de unidades repetidas essenciais

10



e tem o peso molecular situado na gama de cerca de 635 a cerca de 50.000.

15

O invento também inclui processos para a preparação dos compostos. Por exemplo, o copolímero aleatório preferido ilustrado acima é facilmente preparado por (i) reacção do anidrido maleico em excesso com um acetato de polivinilo hidrolizado com um grau médio de polimerização de cerca de 10 a 1.500, mais preferivelmente de cerca de 15 a 150. Preferivelmente, este acetato de polivinilo é pré-hidrolizado num álcool de polivinilo a um grau elevado; numa base de percentagem molar, o grau de hidrólise situa-se mais preferivelmente, na gama de cerca de 70 moles% a cerca de 95 moles%.

20

O produto do passo (i) é um meio-éster butenodioato, que é (ii) feito reagir com ácido aspártico num meio alcalino aquoso para formar um produto que, conforme notado, é o copolímero aleatório mais útil como formador/dispersante em aplicações de detergentes para lavagem. Usando-se um concentrado, meio de reacção de bicarbonato/carbonato de sódio alcalino tamponado no passo (ii), reacções concorrentes, p.e. hidrólise, são controladas de modo que o produto desejado possa ser assegurado num rendimento elevado,

30

O invento também inclui composições detergentes contendo detergentes tensio-activos convencionais, branqueadores, enzimas, e semelhantes, e tipicamente de cerca de 0,1% a cerca de 35% em peso dos compostos do presente invento.

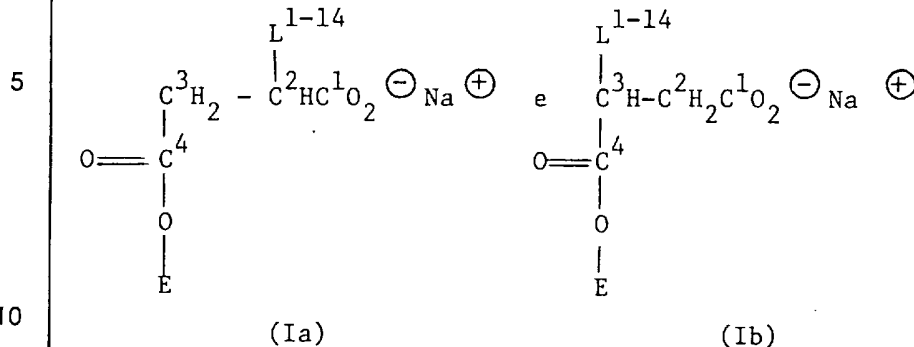
35

Todas as percentagens, razões e proporções aqui apresentadas

16 JAN 1989

1 são em peso a menos que especificado de outro modo.

O presente invento inclui compostos simples, de baixo peso molecular tais como:

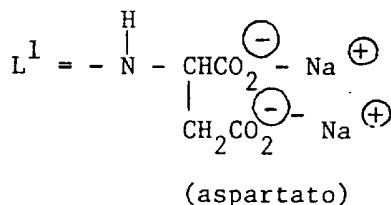


Nos compostos mais simples, E é um grupo alquilo, alquiloxi-alquileno, ou alquil(polioxialquileno); os exemplos incluem metilo, etilo, propilo, butilo ou um grupo tal como $CH_3OCH_2CH_2-$.

15 Em geral, o grupo L, pode estar ligado a qualquer C^2 ou C^3 , formando assim uma mistura isomérica de compostos de estrutura Ia e Ib. Tipicamente, em tais misturas, a proporção maior (por exemplo cerca de 80 por cento molar) dos grupos L está ligada a C^2 como representada em Ia, estando o restante ligado a C^3 , estrutura Ib, numa dimensão de cerca

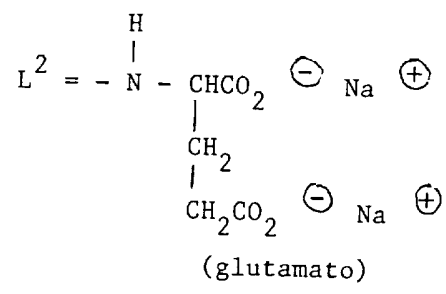
20 de 0 a cerca de 20 por cento molar. Nas estruturas seguintes, tais como II-IX e XI-XVI, os sinais ' e * serão usados para mostrar asduas posições alternativas da substituição L; a estrutura isômero 2 maior ou preferida, análoga a Ia, está representada e o isômero menor pode ser visto como análogo a Ib.

25 Grupos L apropriados aqui representados são tipicamente escolhidos dos seguintes:

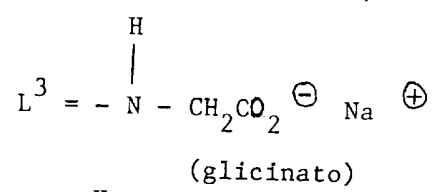


16 JUN 1956

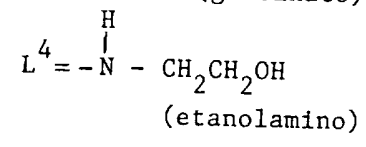
1



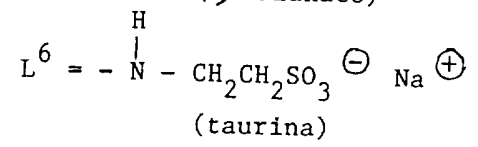
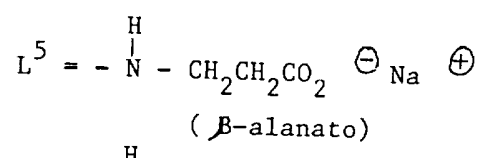
5



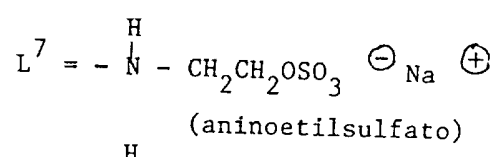
10



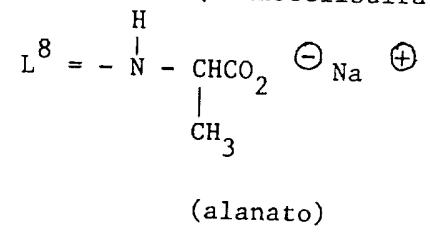
15



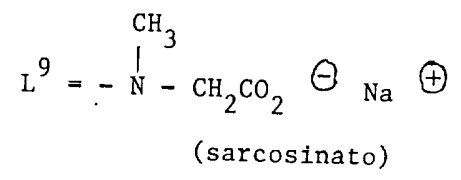
20



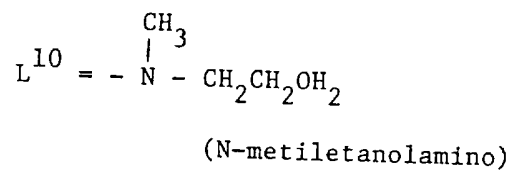
25



30



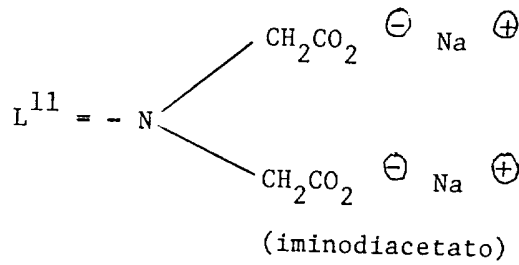
35



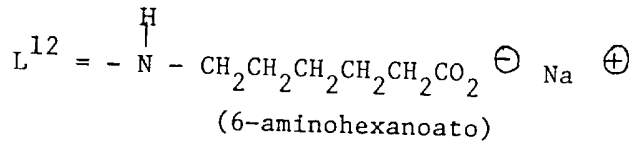
Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

Handwritten signature

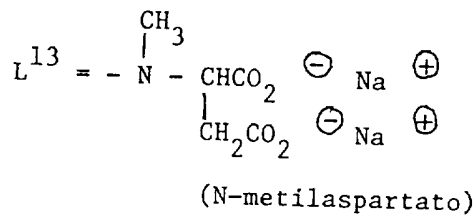
1



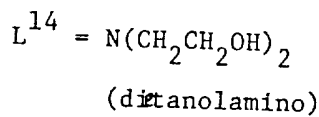
5



10



15

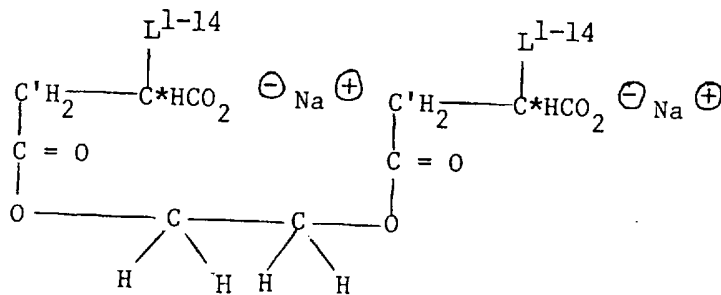


Qualquer dos grupos L^1-L^{14} antecedentes, pode ser usado nas estruturas Ia e Ib.

20

Quando E é um derivado polioliol, a fórmula é mais complexa, pelo facto de mais do que uma das porções L amino substituído secundário ou terciário acima ilustradas poderem ser ligadas ao substrato E; por exemplo, no formador:

25



30

(II)

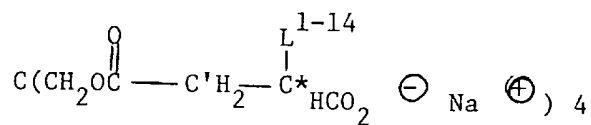
Acima, E é ilustrado pela porção CH_2CH_2 , e, usando a fórmula geral (MAO)_n E fornecida anteriormente n é 2. Noutra ilustração, quando as porções E resultam da estrutura tipo pentaeritritol, compostos do presente invento têm a fórmula:

35

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

A 119
16 JAN 1959

1

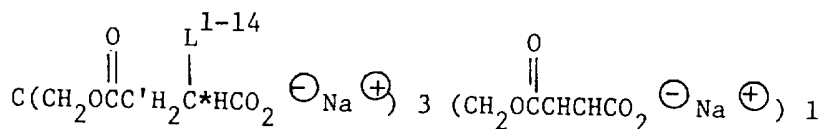


(III)

5

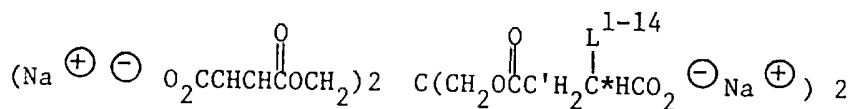
Composições do presente invento também podem ser preparadas por substituição parcial de pentaeritritol; o que compreende uma mistura dos compostos (III) juntamente com os compostos das fórmulas:

10

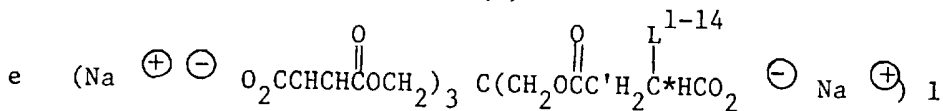


(IV)

15



(V)

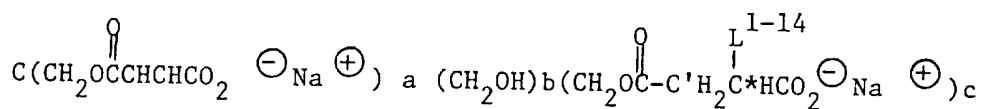


(VI)

20

De modo semelhante, podem ser preparadas composições do presente invento, nas quais os grupos metileno-hidroxi substituem parcialmente grupos ligados ao carbono quaternário em qualquer dos (III), (IV), (V) e (VI). A nova componente de qualquer composição destes pode assim ser representada pela fórmula geral VII que inclui estruturas (III) até (VI) assim como variantes metileno-hidroxi substituídas:

25



(VII)

30

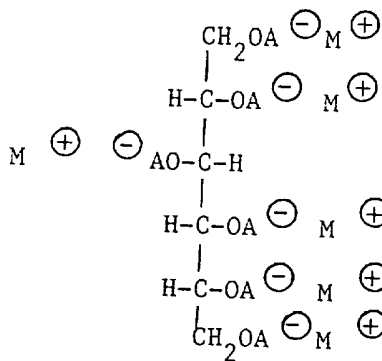
em que a é 0, 1, 2 ou 3; b é 0, 1, 2 ou 3; c é 1, 2, 3 ou 4, e a + b + c = 4.

Um outro composto típico aqui descrito inclui uma porção E que tem uma estrutura de tipo sorbitol; este composto pode ser representado pela fórmula (projecção Fisher):

35

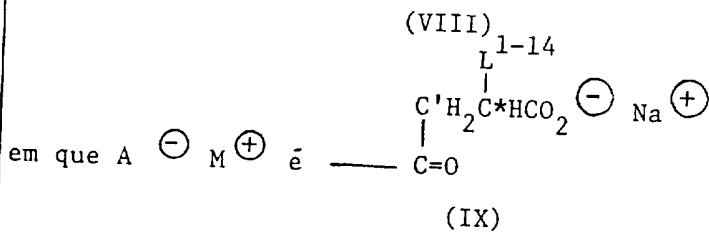
16 JAN 1959

1



5

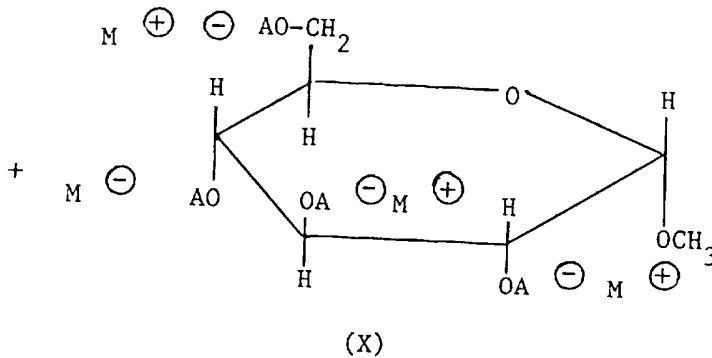
10



15

E também pode ser derivada de um poliol cíclico; assim, compostos do presente invento podem, por exemplo ser derivados M \oplus A \ominus substituído - ou β -metil glucósido; um derivado β -representativo tem a fórmula:

20



25

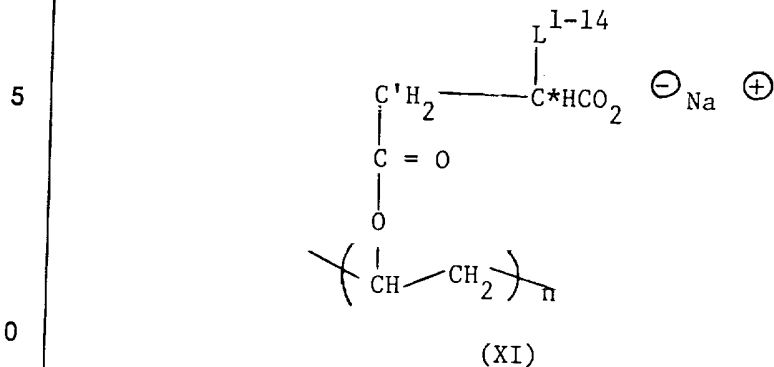
Conforme apresentado nas estruturas (IV a (VII), acima, os novos compostos, com proporções de grupos (OH) ou meio-éster butenodioato, i.e. grupos $(-\text{C}(\text{O})\text{CHCHCO}_2 \ominus \text{Na} \oplus)$ que substituem grupos AM, podem estar presentes em composições contendo os compostos das fórmulas (VIII) ou (X), especialmente se compostos (VIII) ou (X) não forem usados em forma quimicamente purificada.

Quando E é um grupo do tipo homopolímero simples, compostos do presente invento são oligoméricos ou poliméricos; por exemplo, um ho-

35

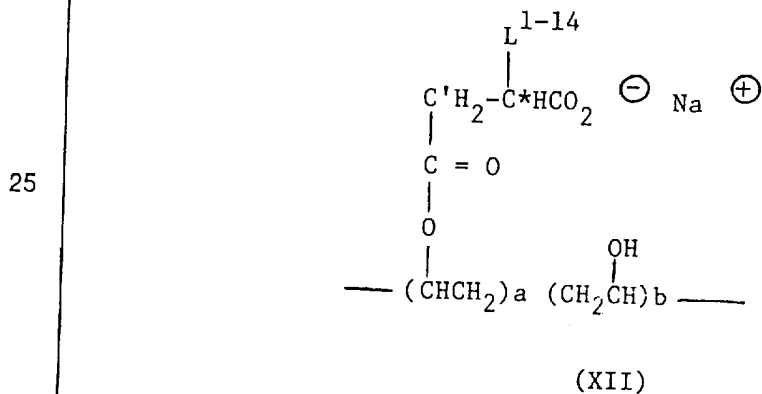
16 JUN 1969

1 mopolímero baseado num álcool de polivinilo completamente substituído por grupos de estrutura (IX) é representado por:



Os grupos terminais do homopolímero serão neste caso grupos terminais PVA comuns, dependentes de iniciadores e terminais conhecidos usados na síntese PVA.

15 Co-oligómeros ou copolímeros tendo as unidades essenciais (MAO) também podem ser preparadas. Estes podem ser copolímeros simples, ou podem ser terpolímeros, tetrapolímeros ou semelhantes. Polímeros alea-
 tórios de acordo com o invento contêm, tipicamente, para servir de unida-
 des essenciais, unidades da fórmula (XI); um copolímero particular com in-
 20 teresse aqui é representado pelas unidades

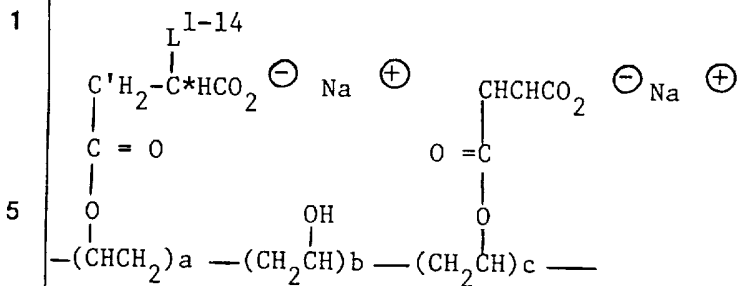


nas quais ocorrem ambas as disposições princípio-para-o-fim e fim-para-
 -o-princípio das unidades a e b.

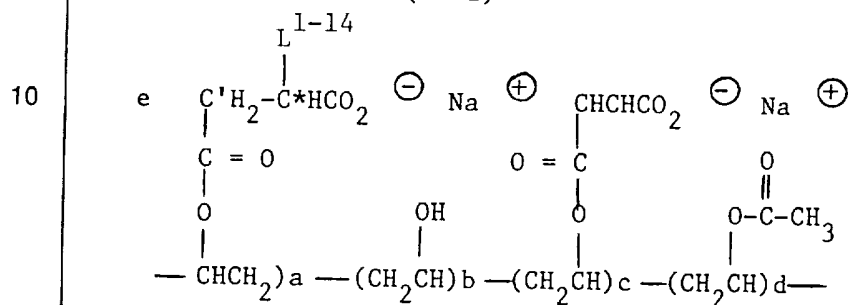
Também estão aqui incluídos oligómeros aleatórios ou polí-
 meros representados por fórmulas tais como (XIII)-(XV).

35

16 JAN 1967

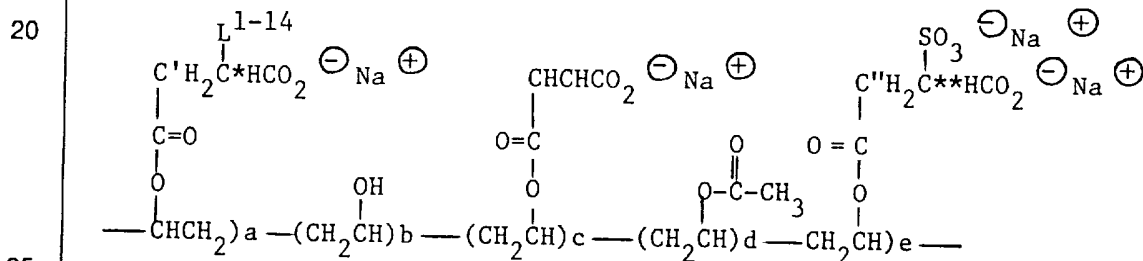



(XIII)



(XIV)

Um oligomero ou polímero mais complexo pode ser derivado por adição de bissulfito ao longo de uma proporção de unidades c- em (XIV), fornecendo:



(XV)

caso em que a adição de sulfato favorecerá o átomo de carbono na posição C**.

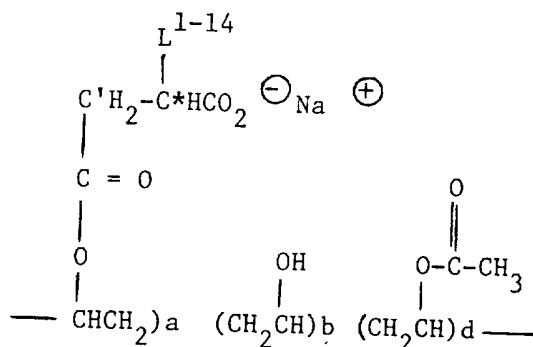
30 Em (XIII) -(XV), as unidades essenciais de repetição (a) são complementadas pelas unidades facultativas tendo subscritos (b)-(e). C'' e C** são definidos de forma análoga a C' e C*; assim é preferida sulfonação em C**.

35 Um composto polimérico preferido do presente invento com unidades mer- contendo porções amino-, álcool e acetato é representado pela fórmula:

AMM
16 JUN 1969

1

5



(XVI)

10

Disposições das unidades do princípio-para-o-fim e do fim-para-o-princípio são incluídas. Unidades (a + b + d) somam juntas tipicamente até um valor de cerca de 100. Numa forma de realização preferida a é 60 ou maior, b é cerca de 25 e d é cerca de 15.

15

Em todas as fórmulas anteriores, catiões de sódio podem ser substituídos por outros catiões, especialmente H^+ ou outros catiões solúveis em água tais como potássio, amônio e semelhantes.

Outro pormenor que envolve os aperfeiçoamentos preferidos do presente invento é descrito como segue:

20

Conforme notado acima, é aqui claramente preferido utilizar-se uma porção E polimérica ou oligomérica que seja substancialmente não carregada. Especificamente o termo exclui de E quaisquer porções de polianião/bastante carregadas, tais como derivados de poliacrilato, em contraste com os derivados de poliálcool desejáveis conforme ilustrado aqui.

25

A situação relativa à carga de porções L verificou-se diferir da relativa às porções E. Assim, é aqui preferido escolher porções L carregadas tais como L^1-L^3 , L^5-L^9 e $\text{L}^{11}-\text{L}^{13}$ (ver estruturas acima), distintas das L^4 , L^{10} e L^{14} .

30

Em consequência, um grupo escolhido de compostos particularmente úteis para a provisão de formadores para detergentes de lavagem e dispersantes inclui compostos de fórmula $(\text{MAO})_n\text{E}$ em que n é um número inteiro de 1 a cerca de 2.500. M é H ou um catião de formação de sal; A é escolhido do grupo constituído por 2-(amino-substituído-sec.)-4-oxobutanoato da fórmula $^-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{L})\text{HCH}_2(\text{O})\text{C}-$ em que L é uma porção amino-sec., 2-(amino-substituído-terc.)-4-oxobutanoato da fórmula $^-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{L})\text{HCH}_2(\text{O})\text{C}-$ em que L é uma porção amino-terc., 3-(amino-substituído-sec.)-4-oxobuta-

35

1 noato da fórmula $\ominus \text{OC(O)CH}_2\text{C(L)H(O)C-}$ em que L é uma porção amino-sec.,
 3-(amino-substituído-terc.)-4-oxobutanoato da fórmula $\ominus \text{OC(O)CH}_2\text{C(L)H(O)C-}$
 em que L é uma porção amino-terc., e misturas dos mesmos; e E é uma por-
 5 ção substancialmente não carregada com um peso molecular da gama de cer-
 ca de 15 a cerca de 170.000; em que a porção E tem n posições para a li-
 gação covalente das referidas porções $(\text{MAO})_n$; em que a referida porção E
 consiste essencialemnte em C e H ou em C, H e O; e em que, quando a refe-
 rida porção L é uma porção amino-sec., L é escolhido do grupo que é cons-
 tituído por aspartato, glutamato, glicinato, beta-alanato, taurina, amino
 10 etilsulfato, alanato e 6-aminohexanoato; e quando a referida porção L é
 uma porção amino-terc., L é escolhido do grupo constituído por sarcosina
 to, iminodiacetato e N-metilaspartato.

É desejável, especialmente para a provisão de dispersantes,
 ter uma, de preferência uma pluralidade de átomos de oxigênio ligados,
 15 covalentemente presentes em E, e de utilização de catiões de formação de
 sal solúveis em água, baratos e seguros, tais como os de sódio ou potás-
 sio. Assim, o presente invento identifica compostos úteis em que o referi-
 do catião M de formação de sal é um catião solúvel em água, tendo a re-
 ferida porção A a fórmula $\ominus \text{OC(O)C(L)HCH}_2\text{(O)C-}$, e consistindo a referi-
 20 da porção E essencialmente em C, H e O, e com um peso molecular da gama
 de cerca de 45 a cerca de 15.000. O limite baixo do peso molecular de E
 nestes compostos é consistente com presença de pelo menos um átomo de oxi-
 gênio.

Em aplicações de dispersantes, é altamente desejável ter
 25 uma pluralidade de porções MAO carregadas. Assim, n será preferivelmente
 maior do que 1; mais preferivelmente, pelo menos 3 porções MAO estarão
 presentes para cada porção E. Assim, para melhores resultados como dis-
 persante, n não excederá preferivelmente cerca de 250. Assim, o presente
 invento inclui compostos em que M é sódio; n é entre cerca de 3 e cerca
 30 de 250 e a referida porção E tem um peso molecular da gama de cerca de
 45 a cerca de 15,000 e é estruturalmente caracterizada por compreender
 o produto, completo ou parcialmente desidroxilado, de um álcool dihidrí-
 co ou polihídrico.

Álcoois dihidrícos ou polihídricos apropriados para utili-
 35 zação no presente invento, são em termos gerais descritos como os selec-

1 cionados do grupo constituído por:

- (i) álcool polivinílico;
- (ii) pentaeritritol;
- (iii) sacarídeo escolhido de mono-, di-, oligo- e polissacarídeos;
- (iv) glucósido escolhido dos glucósidos álcool e glucósidos glicol;
- (v) alquílenu glicol escolhido de alquílenu glicóis C_2-C_6 ;
- (vi) sorbitol e
- (vii) misturas dos mesmos.

Sacarídeos apropriados são ilustrados pelos maltose, lactose, sucrose, malto-oligossacarídeo e amido.

15 Glucósidos apropriados são ilustrados por α -metilglucósido, etileno glicol glucósido e proprileno glicol glucósido.

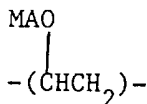
Como associados a polivinilálcoois usados no fornecimento de E, especialmente no contexto de compostos dispersantes, o perito reconhecerá o termo "grau de hidrólise" no seu sentido convencional. Mais especificamente, se polivinil álcool tiver sido feito ou não de polivinil acetato por metanolise, "grau de hidrólise" é um termo útil que quantifica o teor essencial do grupo -OH como distinto do teor de grupos não hidrolizados tais como acetato, que pode estar facultativamente presente. O termo é usado por fornecedores de polivinil álcool. Amostras de polivinil álcool mais altamente preferidas para utilização no presente invento tem um grau de hidrólise de 70% ou superior. Os compostos correspondentes, especialmente adaptados para utilização como dispersante ou dispersante/formador para utilização em composições detergentes, são aqueles em que a estrutura da porção E corresponde à sua derivação de um álcool que é, especificamente, álcool polivinílico caracterizado por um grau de hidrólise de cerca de 70% ou superior.

35 O profissional reconhecerá naturalmente que um álcool polivinílico com um grau de hidrólise inferior a 100% terá geralmente distribuição de copolímero aleatória ou em bloco das unidades mer- de álcool vinílico e acetato de vinilo. Quando incorporada, num composto do presente invento, a estrutura do polímero do composto, como um todo, será

16 JAN 1956

1 naturalmente influenciada por esta distribuição.

Numa forma de realização preferida os compostos presentes que são derivados do polivinil álcool consistem assim essencialmente num copolímero aleatório. Este copolímero aleatório tem, de preferência, um peso molecular na gama de cerca de 635 a cerca de 50.000, ainda mais preferivelmente cerca de 4950 a cerca de 49.500 como um todo, sendo determinado pelo peso molecular do álcool polivinílico usado assim como pela proporção relativa, i.e., fracção molar, da porção A. Preferivelmente, o composto é um copolímero aleatório com cerca de 0,10 a cerca de 0,95 de fracção molar, ainda mais preferivelmente cerca de 0,60 a cerca de 0,95 de fracção molar, de unidades repetidas da fórmula:



15 em que M é sódio e A é $\ominus \text{OC(O)C(L)HCH}_2\text{(O)C-}$. L é uma porção carregada conforme a definição acima e é preferivelmente seleccionada do grupo constituído por aspartato, glutamato, glicinato, taurina, sarcosinato e iminodiacetato.

Em termos de processo, tais compostos podem ser produzidos por reacção do referido polivinil álcool juntamente com anidrido maleíco e uma amina reagente escolhida de ácido aspártico, ácido glutâmico, glicina, taurina, sarcosina, ácido iminodiacético ou seus sais solúveis na água.

25 Mais preferivelmente, o processo é bastante específico, e envolve a seguinte sequência de passos:

- (i) reacção do referido álcool polivinílico com anidrido maleíco para produzir um meio-éster butenodioato do referido álcool polivinílico; e
- (ii) reacção do referido meio-éster butenodioato com a referida amina reagente.

Nestes passos do processo, é importante notar que o passo (ii) é conduzido num meio aquoso e que a alcalinidade é controlado por meio de um tampão-carbonato conforme ilustrado mais adiante.

35 Um método muito eficaz para levar a efeito o passo (i) envolve a reacção de uma mistura formada do referido álcool polivinílico e ani

16 JAN 1968

1 drido maleico em conjunto com tetrahydrofurano como solvente e uma quanti-
dade eficaz de um catalisador de acetato; com a condição de a mistura com-
prender, no total não mais do que entre cerca de 5% e 20% de tetrahydro-
5 furano. Produz-se assim um meio-éster de butenodioato do referido álcool
polivinílico que é purificado para completar o passo (i), por separação
para a camada baixa de uma mistura de tetrahydrofurano/água, tendo a re-
ferida mistura uma proporção volume/volume do referido tetrahydrofurano
e água na gama de cerca de 1/2 a cerca de 1/12.

Processos para a Preparação dos Compostos de Acordo com o Invento

10 Primeiro Passo

Mais detalhadamente, os compostos do presente invento são
geralmente preparados num processo de duas partes. O primeiro passo des-
te processo envolve geralmente a reacção de anidrido maleico com compos-
tos que contêm grupos hidroxilo de modo a formar meios-ésteres de buteno-
15 diato. Típicos de tais compostos contendo hidroxilo (álcoois) são os al-
cool polivinílico, penta-eritritol, tripenta-eritritol, sorbitol, 1,3-pro-
panodiol, e menos desejavelmente, etanol, isopropanol, n-butanol e meta-
nol.

É especialmente preferido utilizar-se um álcool identifica-
do como pertencente a uma das categorias (i)-(vii) acima.

A reacção do passo I pode ser conduzida com ou sem catalisa-
dor; geralmente é usado um catalisador básico tal como carbonato de só-
dio ou acetato de sódio. Não é geralmente necessário um solvente para a
reacção desde que o composto que contêm o grupo 1 hidroxilo seja tipica-
25 mente, ou solúvel em anidrido ou aumentado por anidrido maleico. Quando
se usa um solvente, escolheu-se um composto contendo hidroxilo apropria-
do para aumentar ou solubilizar; solventes tais como tetrahydrofurano,
dioxano e dimetilformamida são satisfatórios.

A escolha da temperatura de reacção para o passo 1 depende
30 do ambiente estérico dos grupos hidroxilo; esterificação de álcoois se-
cundários requer geralmente uma temperatura de reacção mais elevada do
que a esterificação dos álcoois primários. Geralmente, um ensaio de reac-
ção em THF a refluxo (aproximadamente 65°C) é suficiente para esterificar
os grupos hidroxilo primários e secundários principais. O ensaio de reac-
35 ções sem solvente requer temperaturas elevadas, geralmente de cerca de

1 80°C a cerca de 120°C, para se obter a mesma dimensão de esterificação que no ensaio de reacções com solvente.

A quantidade de anidrido maléico requerida para a reacção é escolhida na dependência de

- 5 (a) se as hidrólises são primárias ou secundárias
(b) do grau de esterificação desejado; e
(c) se é para ser usado solvente.

Se os grupos hidroxilo são primários, uma proporção molar 1:1 dos grupos hidroxilo para anidrido maléico resultará tipicamente em esterificação em mais de 60 por cento molar de grupos hidroxilo, com a condição de se usar um solvente e de se empregar uma temperatura de 65°C ou superior. Nas mesmas condições de reacção, álcoois secundários podem exigir até um excesso molar 2:1 de anidrido maléico de modo a conseguir um grau semelhante de esterificação. Quando são desejados graus inferiores de esterificação, uma deficiência molar de anidrido maléico para grupos hidroxilo pode ser utilizada, e um solvente será geralmente usado na reacção.

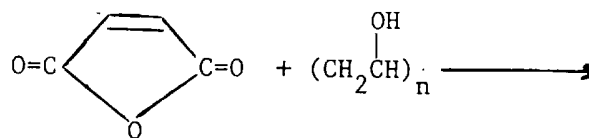
Quando a reacção é conduzida sem solvente, é geralmente requerido um excesso molar de anidrido maléico para grupos hidroxilo de modo a que a mistura de reacção resultante seja líquida.

Quando se usa um solvente, a quantidade empregada é geralmente a mínima necessária para produzir aumento ou solubilização do composto contendo hidroxilo; tipicamente, o solvente compreende entre cerca de 5% e 60%, mais preferivelmente entre cerca de 5% e cerca de 20% em peso da mistura de reacção. Inesperadamente, a utilização de níveis baixos de solvente conduz geralmente a rendimentos de esterificação melhorados.

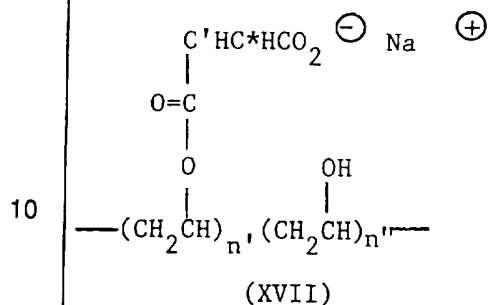
Quando o composto contendo hidroxilo é bastante aumentado pelo solvente a ordem da adição de reagente pode ser importante. Assim, é frequentemente preferível ter o anidrido maléico e catalisador dissolvidos primeiro no solvente, e aquecer esta solução a 50°C. O composto contendo hidroxilo é depois adicionado. O composto contendo hidroxilo esterifica parcialmente durante a adição, evitando que a viscosidade se torne excessivamente elevada.

35 A reacção do passo 1 acima e o produto da mesma são tipica-

1 mente representados por:



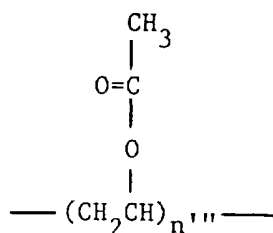
5



10

em que XVII é um meio-éster de butenodioato típico que pode conter confi-
 15 gurações cis- ou trans- de vínculo duplo entre C' e C*. Acima de 80% ou
 mais de unidades mer- podem ser funcionalizadas; p.e., em XVII n' e n'' são,
 respectivamente 0,8 X ou mais e 0,2 X ou menos como fracções de quaisquer graus
 de polimerização. Outras unidades mer-, tais como as derivadas de acetato de vini-
 20 lo, p.e.,

20



25 podem estar vulgarmente presentes. O primeiro passo de síntese presente
 é ainda ilustrado pela não limitação dos Exemplos I-V que se seguem.

As patentes e documentos de patentes seguintes, todos incor-
 30 porados aqui como referência, ilustram ainda o primeiro passo usado na
 preparação de compostos do presente invento. Os compostos descritos nes-
 tas referências são aqui geralmente apropriados como compostos de parti-
 da meio-éster butenodioato para a reacção do passo 2 descrita a seguir :
 Patente Norte-Americana 4.021.359, Schwab, emitida em 3 de Maio de 1977;
 Russian Journal Article Vysokomol. Soedin., Ser. B., 1976, Vol 18 (11),
 páginas 856-8, Korshak et al., e documentos da patente Japonesa JP
 85/1480, atribuída à Nippon Shokubai, publicada em 10 de Janeiro de 1985;
 35 JP 79/20093, Yoshitake, publicada em 13 de Setembro de 1979; JP 77/85353,

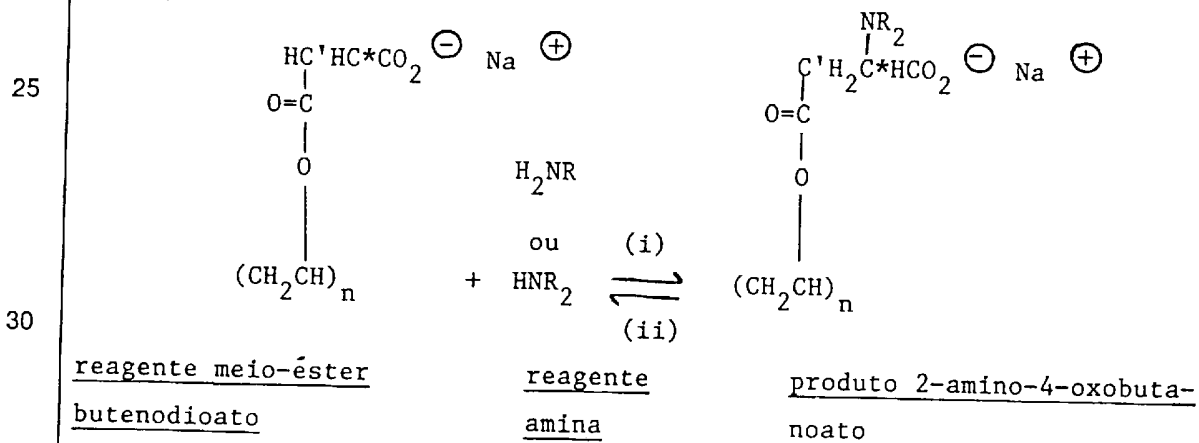
16 JUN 1975

1 atribuída a Kuraray KK, publicada em 15 de Julho de 1977; JP 78/52443,
atribuída a Kuraray KK, publicada em 28 de Abril de 1978; JP 84/36331,
atribuída a Nippon Oils and Fats KK, publicada em 29 de Fevereiro de
1984; JP 78/27119, atribuída a Kuraray KK, publicada em 7 de Março de
5 1978; JP 77/59083, atribuída a Kuraray KK, publicada em 20 de Maio de
1977; JP 77/94481, atribuída a Kuraray KK, publicada em 5 de Agosto de
1977 e JP 77/94482, atribuída a Kuraray KK, publicada em 5 de Agosto de
1977.

10 Fazendo-se reagir os meio-ésteres butenodioato do primeiro
passo, utilizando-se um segundo passo particular (sendo ele próprio par-
te do invento), os compostos do presente invento são facilmente assegura-
dos.

Segundo Passo

15 O segundo passo da síntese de compostos do invento apresenta
um desafio técnico significativo. Se os meios-ésteres acima descritos são
para reagir com aminas ou amino ácidos particularmente definidos (estes
reagentes de amina são geralmente de um tipo solúvel em água; ver reac-
ção (i) abaixo), é necessário usar um sistema solvente aquoso para a reac-
ção, devido à baixa solubilidade da amina ou amino-ácido em solventes
20 orgânicos vulgares. Contudo, a utilização de um sistema solvente aquoso
introduz inerentemente reacções competitivas, tais como hidrólise do rea-
gente éster do meio-éster butenodioato ou do produto 2-amino-4-oxobuta-
noato.



35 O processo do presente invento ultrapassa o problema da hi-
drólise do éster e permite à reacção do passo 2 (i) proceder uniformemen-
te com reacção inversa minimizada; (ii) preparar os compostos 2-amino-4-

1 -oxobutanoato conforme indicado , em rendimento elevado.

Reacção do Passo 2

Regantes usados são tipicamente:

- 5 (a) uma amina ou amino-ácido particularmente definidos das fórmulas L^1H até $L^{14}H$;
- (b) hidróxido de sódio (de preferência como solução aquosa);
- (c) água (solvente);
- (d) meio-éster de butenodioato do passo 1; e
- (e) carbonato de sódio.

10 O processo envolve tipicamente

- (i) co-mistura de (a), (b) e (c);
- (ii) arrefecimento da mistura, tipicamente de 0-10°C;
- (iii) adição de (d);
- 15 (iv) aquecimento progressivo até uma temperatura que não exceda 100°C, mais tipicamente até cerca de 80°C, não excedendo de preferência 65°C, de modo que (d) se dísperse ou dissolva;
- (v) ajustamento da temperatura até abaixo de cerca de 50°C;
- (vi) adição (e); e
- 20 (vii) fazer reagir a mistura de reacção a uma temperatura ("temperatura de reacção") geralmente acima da temperatura ambiente, tipicamente de cerca de 20°C a cerca de 80°C dependendo de uma relação temperatura-alcalinidade pormenorizada mais à frente, para formar o produto.
- 25 (Tempos de reacção são tipicamente de cerca de 1 a cerca de 24 horas).

Na reacção acima, as quantidades de (a) e (d) são escolhidas de acordo com estequiometria. Compostos de acordo com o presente invento, obtidos por este processo podem ser usados directamente tal como são preparados ou podem ainda ser purificados antes de serem utilizados em composições detergentes.

30

Em geral, o reagente (a) no processo acima é uma amina solúvel ou amino-ácido, dispersável em água, que tem pelo menos um grupo amino que quando protonado tem um pK_a inferior a cerca de 11. Este grupo amino é necessariamente primário ou secundário (desde que utilizado res

35

1 pectivamente para a preparação de um produto sec- ou terc- do passo 2 e
não está sujeito a perturbação estética significativa. Aminas ou amino-
-ácidos com algum grau de perturbação estérica podem ser usadas, com a
condição de as reacções se processarem numa proporção razoável. Em geral,
5 o termo amino-ácido inclui ácidos aminocarboxílicos, ácidos aminossulfú-
ricos e ácidos aminossulfônicos.

Em geral, quando o reagente (a) não é uma amina mas antes
um derivado amino-ácido, o reagente (a) pode ser usado como um sal catião
solúvel na água, completa ou parcialmente neutralizado. Para ilustrar, va
10 riantes apropriadas de um reagente (a) preferido baseado no grupo L⁷ ilus-
trado anteriormente inclui o sal L⁷H, i.e., ácido aminoetilsulfúrico,
sal de sódio, e ácido livre aminoetilsulfúrico. Por conveniência, tal rea-
gente é simplesmente identificado como "aminoetilsulfato". Outros reagen-
tes preferidos (a) são os sais de sódio das fórmulas L¹H e L⁸H até L¹⁴H,
15 juntamente com os seus ácidos livres correspondentes.

Além da selecção do reagente, ordem da adição e controlo
da temperatura, tudo conforme indicado, verificou-se que os seguintes
parâmetros eram especialmente importantes para assegurar compostos do
presente invento, num bom rendimento da reacção do passo 2:

- 20 (i) alcalinidade;
(ii) tamponização; e
(iii) teor de água.

Do acima indicado, o controlo de alcalinidade é muitíssimo
importante; a tamponização específica proporciona os meios para o contro
25 lo da alcalinidade, e o controlo do teor de água é altamente desejável.

A reacção do passo 2 utiliza geralmente alcalinidade eleva-
da. O pH não é uma medida exacta nas concentrações elevadas utilizadas,
mas como uma linha padrão, a alcalinidade é tipicamente superior ou igual
a pH de cerca de 10. No entanto, alcalinidade elevada, isolada, pode re-
30 sultar em hidrólise do éster como se observou.

Assim, para evitar a hidrólise na mistura de reacção alcali
na, utiliza-se um sistema combinado de NaOH/Na₂CO₃ alcalinidade/tamponiza-
ção. (Apreciar-se-á que na presença de reagentes orgânicos acídicos, é
estabelecido um sistema tampão carbonato-bicarbonato i. e. os sais inor
35 gânicos presentes in situ compreendem NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃). No caso

1 simples de reacção de uma amina tal como a etanolamina (1 mole) com um
meio-éster de ácido butenodióico (1 mole), são usados cerca de 0,1 mole
de NaOH seguido de cerca de 0,5 moles de Na_2CO_3 . Assim, a quantidade to-
tal de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ é calculada para neutralizar completamente o ácido e
5 proporcionar um excesso de alcalinidade para proporcionar a reacção que
se segue. Quando a amina é ela própria um α -amino ácido p.e. ácido as-
pártico (1 mole), são usados cerca de 2,6 moles de NaOH e cerca de 0,5
moles de Na_2CO_3 . Estas quantidades são calculadas, em conjunto, para neu-
10 tralizar completamente a porção butenodióica do ácido presente, neutrali-
zar os 2 moles de H^+ presentes no ácido aspártico e proporcionar 0,6 mo-
les de base excedente. A quantidade relativamente grande de excesso de
base é necessário devido ao elevado pK_a do grupo de amónio aspartato
(~ 9,7 comparado com apenas ~ 9,0 para o grupo de amónio etanolamina). No
casos dos ácidos β -amino (1 mole), as quantidades de NaOH (1,1 mole) e
15 Na_2CO_3 (0,5 moles) são calculadas analogamente às da etanolamina anterior-
mente ilustradas, mas também tomam em consideração os grupos carboxilato
de amino ácido. Este processo, sugere claramente que é apropriado selec-
cionar as proporções gerais de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_2$, de acordo com os pK_a dos gru-
pos amónio das aminas e de acordo com o número de moles de carboxilato
20 acídico adicionados, no total de ambas as fontes possíveis (meio-éster
butenodióico e carboxilato amino acídico).

Em geral, também é possível utilizar sistemas tampão alter-
nativos com a condição de tamponizarem efectivamente numa região pH seme-
lhante à do sistema ilustrado hidróxido/carbonato/bicarbonato.

25 A reacção do passo 2 também utiliza concentrações aquosas
elevadas de reagentes (a) e (d). Tomando estes componentes em conjunto,
calculados como sais de sódio, são tipicamente usadas concentrações em
peso da gama de cerca de 30% a cerca de 60%, mais preferivelmente de
cerca de 40% a cerca de 55% da mistura da reacção.

30 A reacção do passo 2 parece ainda ter uma afinidade combina-
da alcalinidade-temperatura que, para mehores resultados, precisa ser
otimizada. Assim, alcalinidade mais elevada e temperaturas baixas tra-
balham efectivamente em conjunto; mutuamente, alcalinidade baixa em con-
junto com temperaturas de reacção mais elevadas proporcionam uma segunda
35 apresentação de condições de reacção óptimas. A temperatura de reacção

16 JAN 1968

1 óptima mais baixa e a temperatura de reacção óptima mais elevada são ilustradas como segue para o sistema de ácido aspártico descrito:

t ^o C	Moles Ácido aspártico	Moles de 1/2 éster Butenodiólico	Moles Na ₂ CO ₃	Moles NaOH
5 37 ^o C	1	1	(conforme indicado acima)	

t ^o C	Moles Ácido aspártico	Moles de 1/2 éster Butenodiólico	Moles Na ₂ CO ₃	Moles NaOH
10 64 ^o C	1	1	0,71	1,8

(segunda óptima)

15 Ainda que não haja intenção de ser limitado pela teoria, é previsível que para cada amina L¹⁻¹⁴H presente, deva existir uma óptima idêntica: Estas são facilmente identificadas na gama típica de temperatura e utilização da NaOH/Na₂CO₃ específica presente.

Procedimentos Gerais (Passo 1)

1A. Produto da Reacção do Anidrido Maleico com Álcoois Reagentes -OH

20 A um frasco de fundo redondo de três tubuladuras de 500 ml, pesado, adaptado com agitador mecânico, condensador, e saída de gás, são adicionados tetrahydrofurano (20 ml), anidrido maléico (68,99 g 0,704 mole), e acetato de sódio (0,0288 g, 0,000352 mole). A mistura de reacção é aquecida sob argon num banho de óleo mantido a 50^oC. O reagente -OH

25 (numa quantidade suficiente para dar 0,352 mole de grupos hidroxilo) é adicionado durante mais 5 minutos à mistura de reacção, com agitação rápida. A temperatura do banho de óleo é depois elevada para 65^oC; a mistura da reacção é mantida à volta desta temperatura durante cerca de 6 a

30 42 horas para dar uma solução límpida do produto. A amplitude de esterificação é determinada usando o Procedimento 1C, depois extraíndo-se o solvente da mistura de reacção, para dar um produto sólido, gomoso.

1B. Purificação pode ser realizada facultativamente como segue.

35 Este procedimento é especialmente aplicável quando o reagente -OH é polivinil álcool.

1 O excesso de anidrido maleico é removido do produto do Proce
dimento 1A (conforme preparado directamente) dissolvendo-se o produto do
Prccedimento 1A em tetrahidrofurano (100 ml) com agitação e depois vazan
do a solução resultante em três vezes o seu volume de água. Mais geral-
5 mente, a proporção tetrahidrofurano/água volume/volume é entre cerca de
1/2 e cerca de 1/12. Isto produz uma mistura líquida de duas fases. O
produto desejado encontra-se na camada ou fase inferior, deixando o ex-
cesso ou ácido maleico livre da camada ou fase superior. A camada infe-
rior é separada e seca por meio de frio. O seu teor de éster pode ser de
10 terminado pelo Procedimento 1E.

1C. Determinação do Teor do Meio-Éster Butenodioato

Os lados do frasco de fundo redondo e condensador de 1A são
enxaguados com THF para devolver qualquer anidrido maleico sublimado à
mistura da reacção. O frasco da reacção e o seu teor são pesados e o pe
15 so da mistura da reacção determinado pela diferença. Uma aliquota pesa
da (~250 mg) da mistura é removida e titulada com hidróxido de sódio 0,1
N usando-se fenol vermelho como indicador. Assumindo-se não haver perda
de reagentes no decorrer da reacção, o teor do meio-éster butenodioato é
calculado como segue:

20 Q_1 = moles de meio-éster butenodioato por grama de mistura de reacção =
= 2 (moles de anidrido maleico usado por grama de mistura de reacção) -
- (mole de ácido residual conforme determinado pela titulação, expressos
por grama de mistura de reacção). Desde que seja conhecido quantos moles
de grupos hidroxilo estão presentes no reagente -OH usado na reacção 1A,
25 é também possível determinar o grau médio de esterificação da amostra.
Numa base de percentagem molar, o grau de esterificação é dado pela quan-
tidade Q_1 acima determinada, dividida pelos moles de grupos hidroxilo
presentes no reagente -OH usado, por grama de mistura de reacção.

1D. Determinação da Acidificação Total do Produto de 1A ou 1B

30 Uma aliquota do produto de 1A ou 1B é titulada usando-se
NaOH 0,1N para um ponto terminal vermelho de fenol e a quantidade Q_2 = mo-
les de grupo ácido por grama de meio-éster butenodioato é determinada.

1E. Determinação do Teor do Meio-Éster Butenodioato do Produto Purifica-
do de 1A

35 A um frasco de fundo redondo dotado de um gargalo, de 25 mL,

16 JAN 1969

1 munido de uma barra agitadora, condensador e saída de gás é adicionada
 uma alíquota pesada (~30 mg) do produto meio-éster do Procedimento 1B.
 É adicionado hidróxido de sódio 0,1N (10,0 ml, 1,0 mmol). A mistura de
 reacção é aquecida sob argon usando-se um banho de óleo a 100°C durante
 5 30 minutos, de modo a hidrolisar completamente todos os ésteres. A mistu-
 ra da reacção é arrefecida até à temperatura ambiente e titulada com
 ácido clorídrico 0,1N para um ponto terminal de fenol vermelho. A dife-
 rença entre este título por grama de mistura de reacção e Q_2 (determina-
 da no Procedimento 1D) dá Q_1 (a quantidade molar de unidades éster por
 10 grama de produto purificado de 1A).

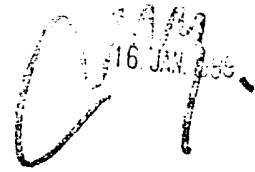
Usando-se os procedimentos acima descritos, escolhendo-se
 os reagentes -OH específicos de acordo com a tabela seguinte, realiza-se
 o primeiro passo de síntese:

Exemplo	Reagente -OH escolhido
1	etanol
2	iso-propanol
3	penta-eritritol
4	sorbitol
5	polivinil álcool

20 2A. Adição do Reagente (a) Aminofuncional ao Produto dos Procedimentos
 1A ou 1B a 37°C

Escolher uma quantidade de Y gramas do produto do Procedi-
 mento 1A ou 1B, analisado para determinar Q_1 (usando-se Procedimentos 1C
 ou 1E) e Q_2 (usando-se Procedimento 1D). O peso tomado é escolhido para
 25 dar 0,017 moles de grupos meio-éster butenodioato. A um frasco de fundo
 redondo de três tubuladuras de 25 mL, adaptado com uma entrada de gás e
 meios de agitação mecânica, são adicionados, reagentes de amina (0,017
 mole), água (2,5 g), e uma solução aquosa compreendendo 40% em peso de
 hidróxido de sódio. O peso (W) destes 40% de solução de NaOH é $W = \frac{40}{0.4}$
 30 $(0.6 \times 0.017) + (Q_2 \times Y) + (2 \times 0.017) - (2 \times 0.0085)$
 quando o reagente de amina escolhido é ácido aspártico, $W = \frac{40}{0.4}$
 $(0.6 \times 0.017) + (Q_2 \times Y) + (1 \times 0.017) - (2 \times 0.0085)$
 quando o reagente amina escolhido é sarcosina ou glicina, e $W = \frac{40}{0.4}$
 35 $(0.6 \times 0.017) + (Q_2 \times Y) - (2 \times 0.0085)$
 quando o reagente de amina escolhido é etanolamina.

16 JAN 1956



1 A mistura de reacção é arrefecida colocando-se o frasco num
banho de gelo e alíquota de Y grama de produto do procedimento 1A ou 1B
é adicionada numa porção única, com agitação. O frasco de reacção é aque-
5 cido usando-se um banho de óleo a 37°C com agitação vigorosa. Tipicamen-
te, é obtida uma suspensão leitosa. Depois é adicionado carbonato de sô-
dio (0,8079, 0,0085 mole), lentamente, de maneira a evitar formação de
espuma excessiva. A mistura de reacção é mantida no banho de óleo a 37°C
durante 4 horas, arrefecida à temperatura ambiente e depois diluída com
um volume igual de água. Esta solução é ajustada a pH 7 com ácido sulfú-
10 rico 0,1 N e depois sêca por meio de frio para dar um sólido branco. Al-
ternativamente, sem ajustar o pH, o procedimento de purificação (ver 2C
ou 2D mais à frente) é usado.

15 Usando-se o procedimento 2A acima descrito, os produtos do
primeiro passo de síntese são usados para obter os compostos do invento
como segue:

Produtos do Procedimento 2A

Exemplo	Produto dos Procedi- mentos 1A ou B	Reagente de Amina	Tipo de Estrutura do Produto do Pro- cedimento 2A
20 6	Produto do Exp. 1	Ácido aspártico	Mistura de L ¹ -subs- tituído Ia e Ib; Isómero Ia predomi- nante
7	Produto do Exp.1	sarcosina	I, L ⁹
8	" " 1	glicina	I, L ³
25 9	" " 1	etalonamina	I, L ⁴
10	" " 2	ácido aspártico	I, L ¹
11	" " 3	" "	III, L ¹
12	" " 4	" "	VIII, L ¹
13	" " 5	" "	XI, L ¹
30 14	" " 5	sarcosina	XI, L ⁹
15	" " 5	glicina	XI, L ³
16	" " 5	etanolamina	XI, L ⁴

EXEMPLO 17

35 A um frasco de 500 ml, de fundo redondo de três tabuladuras,
pesado, adaptado com barra agitadora, condensador e saída de gás, são

1 adicionados tetrahydrofurano (125 ml) anidrido maleico (68,99 g, 0,704
mole), e acetato de sódio (0,0288 g, 0,000352 mole). A mistura de reac-
ção é aquecida a 50°C sob argon num banho de óleo. É adicionado lenta-
5 mente polivinil álcool (GOHSENL marca registada da Nippon Gohsei, grau
de polimerização = 100, hidrolizado a 87%, 20,0 g, 0,352 mole de grupos
hidroxilo). A temperatura do banho de óleo é depois elevada para 65°C.
A mistura da reacção é mantida cerca desta temperatura durante 28 horas
para dar uma solução âmbar. O grau de esterificação do polivinil álcool
é determinado pelo Procedimento 1C como sendo de 79%. Depois o solvente
10 é extraído da mistura de reacção para dar um produto sólido, gomoso
(97,7 g) que é purificado como segue.

O produto gomoso é dissolvido com agitação em tetrahydrofu-
rano (100 ml) à temperatura ambiente; esta solução é vazada em água agi-
tada vigorosamente (500 ml) para dar um líquido em duas fases. O produ-
15 to desejado encontra-se no fundo da fase líquida deixando o ácido maleí-
co livre ou excedente na fase líquida superior. O fundo da fase líquida
é separado e o tetrahydrofurano extraído de novo para dar um líquido
bege, viscoso (68,0 g). Este líquido é misturado com água (50 ml) e de-
pois são por meio de frio para dar um sólido bege, 42,3 g; ¹HNMR (refe-
20 renciado para ácido 3-{trimetilsilil}-propiónico-2,2,3,3-d₄, sal de sô-
dio), δ 1,3-2,5 multiplete amplo), δ 4,5-5,4 (multiplete amplo)
δ 5,9-6,5 (multiplete). O sólido bege é feito reagir com ácido aspártico
usando-se o seguinte método:

O sólido bege foi primeiro analisado para se determinar Q₁
25 e Q₂, usando-se os Procedimentos 1E e 1D, respectivamente: Q₁ = 0,00681
moles de grupos meio-éster butenodioato por grama de sólido, Q₂ = 0,006876
moles de grupos ácido por grama de sólido. A quantidade de sólido bege
para dar 0,017 moles de grupos meio-éster butenodioato podem ser calcu-
lados:

$$30 \quad Y = \frac{0,017}{Q_1} = 2,5 \text{ gramas}$$

A um frasco de 25 ml, de fundo redondo e três tubuladuras, equipado com
uma entrada de gás e meios para agitação mecânica, é adicionado ácido
aspártico (2,27 g, 0,017 mole) óxido de deutério (2,5 g) e uma solução
35 aquosa compreendendo deutróxido de sódio a 40%. O peso da solução NaOD

$$1 \quad \text{é } W = \frac{41}{0.4} \left\{ (0.6 \times 0.017) + (0.006876 \times 2.5) + \right. \\ \left. (2 \times 0.017) - (2 \times 0.0085) \right\} = 4.54 \text{ gramas}$$

5 A mistura da reacção é arrefecida colocando-se o frasco num banho de gelo e a aliquota 2,5 g do sólido bege meio-éster butenodiólico é adicionada numa única porção com agitação.

O frasco da reacção é aquecido com agitação, usando-se um banho de óleo a 37°C. Depois é adicionado carbonato de sódio (0,900 g, 0,0085 mole), lentamente, de modo a evitar-se formação de espuma excessiva. A mistura de reacção é mantida no banho de óleo a 37°C durante 4 horas e depois diluída com um volume igual de água; o pH desta solução é 9,81. O pH desta solução é ajustado próximo de 7,0 usando-se ácido sulfúrico 0,1 N, depois de seco por meio de frio para dar um sólido branco (5,8 g). Este sólido é purificado usando-se ainda cromatografia de permeação com gel conforme descrito no Procedimento 2D, abaixo.

15 O sólido branco (0,92 g) é dissolvido em 10 ml de água. Esta solução é carregada numa coluna de 2,5 x 95 cm de BIOGEL P2 (BioRad Corp.) ou gel de poliacrilamida equivalente e eluída a um ritmo de fluxo de 12-16 ml/hora durante cerca de 15,5 horas, e depois a 25-35 ml/hora durante 8 horas. O produto desejado elui na fracção volume 250-400 ml, as impurezas na fracção 400-470 ml.

25 As fracções volume 250-400 ml são secas por veio de frio para dar um sólido branco: 0,30 g; ^1H RNM (referenciado para ácido 2,2,3,3- d_4 3- { trimetilsilil } -propiónico, sal de sódio) δ 1,3.2,1 (multiplete amplo), δ 2,5-3,1 (multiplete amplo) δ 3,5-4,0 (multiplete amplo), δ 4,7-5,3 (multiplete amplo); análise elementar: C, 38,57%; H, 4,58%; N, 3,32%.

EXEMPLO 18

30 A um frasco de fundo redondo, de três tubuladuras, de 1000 ml, pesado, adaptado com agitador mecânico, condensador, e saída de gás, são adicionados tetrahydrofurano (170 ml), anidrido maleico (493,8 g, 5,04 mole), e acetato de sódio (0,225 g, 0,0027 mole). A mistura é aquecida sob argon num banho de óleo até 50°C até que o anidrido maleico se dissolva. Polivinil álcool (GOHSENL, Nippon Gohsei, grau de polimerização \approx 100, hidrolizado a 87%, 150,0 g, 2,63 moles de grupos hidroxilo)

1 é adicionado durante cerca de 3 minutos mais. A temperatura do banho de
 óleo é depois elevada a 65°C; a mistura de reacção é mantida por volta
 desta temperatura durante 25 horas para dar uma solução âmbar viscosa. O
 grau de esterificação do polivinil álcool é determinada pelo Procedimen
 5 to 1C como sendo de 97%.

A mistura da reacção (cerca de 700 ml) é vazada com agitação
 em água vigorosamente agitada (2000 ml) a 10°C, para dar um líquido em
 duas fases. Após agitação durante 1 hora a 25°C, deixa-se que as fases
 se separem. O produto desejado encontra-se na fase líquida inferior, dei
 10 xando o ácido maleico livre ou excesso na fase líquida superior. A fase
 líquida inferior (cerca de 500 ml) é removida e diluída com tetrahidrofuro
 recente (800 ml). A solução resultante é vazada em água fresca
 (1400 ml) e agitada vigorosamente durante 1 hora a 25°C. Decantação da
 fase líquida inferior em quatro caixas de vidro 228,6 mm x 381 mm (9" x
 15 x 15") para 1 cm de espessura, é seguida por evaporação na tampa durante
 18 horas. O solvente residual é retirado do material gomoso in vacuo du
 rante 48 horas a 25°C, produzindo uma espuma vidrada, rígida. Esta é de
 pois pulverizada para dar um pó branco solto (272 g). ¹HNMR (referencia
 do para ácido 3- { trimetilsilil } -propiónico-2,2,3,3-d₄, sal de sódio),
 20 δ 1,3-2,5 (multiplete amplo), δ 4,5-5,4 (multiplete amplo), δ 5,9-6,5
 (multiplete). Este sólido é feito reagir com ácido aspártico usando-se
 o método seguinte:

O sólido é primeiro analisado para se determinar Q₁ e Q₂
 usando-se os Procedimentos 1E e 1D, respectivamente: Q₁ = 0,00602 moles
 25 de grupos meio-éster butenodioato por grama de sólido, Q₂ = 0,00595 mo
 les de grupos ácido por grama de sólido. A quantidade de sólido para dar
 0,244 moles de grupos meio-éster butenodioato é calculada como

$$Y = \frac{0,244}{Q_1} = 40,5 \text{ gramas}$$

30 Uma solução de aspartato é feita dissolvendo-se ácido aspár
 tico (45,3 g, 0,341 mole), água (50 g), e uma solução de hidróxido de só
 dio em 50% v/v em água (62,8 g). Esta solução é arrefecida a cerca de
 0°C. A quantidade de hidróxido de sódio usada é baseada no seguinte cál
 culo:

35

$$W = \frac{40}{0.5} (0.6 \times 0.340) + (0.00595 \times 40.5) + \\ (2 \times 0.340) - (2 \times 0.170) \\ = 62.8 \text{ gramas}$$

5 Num frasco de fundo redondo de três tubuladuras, de 500 ml, adaptado com uma entrada de gás, agitador mecânico e dois funis de adição, são misturados a 0°C, cada um num número idêntico de porções a partir do seu funil de adição aliquota a "Y" grama do sólido meio-éster butenodiólico (40,5 g, 0,244 mole) e simultaneamente, solução de aspartato (158,1 g) ao longo de cerca de 15 minutos. A mistura da reacção é misturada com agitação vigorosa, para produzir um creme viscoso, cremoso. O vaso da reacção é depois aquecido a cerca de 37°C num banho de óleo. Carbonato de sódio (18,0 g, 0,17 mole) é agora adicionado lentamente, para evitar formação excessiva de espuma. A mistura da reacção é mantida no banho de óleo a 37°C durante 4 horas, é arrefecida até à temperatura ambiente e é depois diluída com um volume igual de água; o pH desta solução é 9,81. O produto pode agora ser purificado facultativamente usando-se o procedimento 2B. Se se desejar usar o produto sem a purificação do procedimento 2B, o pH da solução é ajustado para 7,0 usando-se ácido sulfúrico 1,0 N e depois de seco por meio de frio para dar um sólido branco (136 g). Este material pode ser usado sem mais purificação como um copolímero aleatório apropriado para utilização, p.e. a níveis de entre cerca de 0,1% e cerca de 10%, como dispersante em formulações detergentes para lavagem, conforme ilustrado mais adiante; tais formulações compreendem um agente tenso-activo detergente e não necessitam compreender qualquer dispersante convencional tal como poliacrilato.

2B. Purificação do Produto do Procedimento 2A

Produtos brutos derivados de polioliol podem simplesmente ser purificados por precipitação a partir de solução alcalina. Por exemplo, produtos derivados de polivinil álcool podem ser precipitados a um pH de cerca de 2,4.

Mais geralmente, contaminantes tais como ácido maleico, ácido fumárico, e vestígios do reagente de amina de partida, podem ser removidos vazando-se a solução de produto bruto (como preparada imediatamente antes de se ajustar o pH 7) em metanol (tipicamente 3 a 6 vezes por volu-

1 me). O produto desejado precipita, enriquecendo a solução com contaminan
tes. Contudo, alguma quantidade de contaminantes pode ainda estar no pre
cipitado. O precipitado pode ainda ser purificado dissolvendo-se em água
5 para fazer uma solução a 50% em peso e depois vazando-se esta solução em
metanol. O produto desejado precipita. Este procedimento pode ser repeti
do várias vezes para remover mais impurezas do produto desejado.

2C. Um procedimento de purificação alternativo pode ser rea
lizado usando-se cromatografia de permeação de gel para separar os com
ponentes da mistura de reacção por peso molecular.

10 A fraccionação é realizada à temperatura ambiente usando-se
coluna ALTEX de 2,5 x 100 cm; o eluente é controlado por um detector de
índice refractivo WATERS, Modelo R403. O fluxo do eluente é mantido por
uma bomba peristáltica MASTER FLEX. O gel geralmente usado é BIO GEL P2
15 (aproximadamente 150 g). O volume vazio da coluna é aproximadamente 150
ml.

Aproximadamente 0,5 g do produto do Procedimento 2A é dissol
vido em 5 ml de água. Esta solução é carregada numa coluna e eluída a um
ritmo de fluxo de cerca de 12-15 ml/hora.

20 A ordem pela qual os componentes eluem corresponde ao seu
peso molecular; componentes de peso molecular elevado eluem primeiro, com
ponentes de peso molecular baixo eluem mais tarde. A seguir à purifica
ção gpc, os compostos do invento são caracterizados de modo geral por
espectroscopia de RNM, análise elementar e semelhantes.

Composições Detergentes

25 Compostos do presente invento são eficazes como dispersan
tes, especialmente para manchas de argila, silicato de magnésio e piro
fosfato de cálcio. Podem ser usados a níveis baixos em detergentes de la
vagem, como dispersantes, ou a níveis elevados como formadores de deter
gentes de lavagem. Dependendo de se desejar usar os compostos do pre
30 sente invento principalmente como função dispersante ou principalmente
como função formadora, é possível incorporar os compostos numa vasta ga
ma de níveis em composições detergentes de lavagem. Os compostos do in
vento, tal como são preparados, podem assim ser directamente incorporados
em detergentes de lavagem a níveis na gama de cerca de 0,1 e cerca de 35%
35 e a níveis superiores, em peso da composição acabada. As aplicações de



19 JAN 1983

1 dispersantes preferidas utilizam níveis na gama de cerca de 0,1% a cerca de 6% em peso da composição detergente de lavagem enquanto, aplicações de formadores usam tipicamente níveis na gama de cerca de 6% a cerca de 35%.

5 Ainda que seja possível formular com simplicidade usando-se não mais do que um agente tensio-activo, as composições detergentes de lavagem preferidas presentes são mais complexas. Por exemplo, quando se utilizam os compostos como dispersantes, pelo menos um agente tensio-acti
10 vo e pelo menos um formador detergente convencional são tipicamente usados, o último, de preferência, sem fosfato ou na forma de pirofosfato.

É especialmente vantajoso que tais composições possam ser feitas e usadas substancialmente isentas de dispersantes de poliacrilato.

Na preparação de formulações de detergentes de lavagem, têm de ser geralmente tomadas precauções para evitar o contacto dos compos-
15 tos do presente invento directamente com ácidos concentrados ou álcalis, especialmente quando se utilizam temperaturas elevadas na formulação. Fórmulas de detergentes de lavagem típicas, para utilização aqui, incluem não só formação de fosfato mas também, preferivelmente, grânulos de forma
20 ção de fosfato livre, grânulos de formação contendo pirofosfato, líquidos de formação de fosfato livre e grânulos sem fosfato do estilo europeu. Ver as patentes e pedidos de patente seguintes, todos aqui incorporados como referência.

Os compostos do presente invento, tal como preparados, podem substituir simplesmente, a níveis de dispersante convencionalmente formu-
25 lados, o componente de poliacrilato de detergente de lavagem ou, a níveis de formador, o componente formador, com resultados excelentes.

Mais particularmente, o formulador detergente será apoiado pela seguinte descrição.

Agentes tensio-activos Detergentes: As composições detergentes do presen-
30 te invento conterão agentes activos de superfície ("agentes tensio-activos") para dar os benefícios de limpeza usuais associados à utilização de tais ingredientes.

Agentes tensio-activos detergentes úteis incluem aqui agen-
35 tes tensio-activos conhecidos, aniónicos, não-iónicos, amfotéricos e iões hermafroditas. Típicos destes são alquil-benzeno sulfonatos, alquil-

16 JAN 1968

1 e alquiléter sulfatos, sulfonatos de parafina, sulfonatos de olefina,
óxidos de amina, alfa-sulfonatos de ácidos gordos e ésteres de ácido gor-
do, alquil-glicósidos, álcoois etoxilados e alquil-fenois etoxilados, e
semelhantes, que são bem conhecidos da técnica de detergentes. Geralmen-
5 te, tais agentes tensio-activos detergentes contêm um grupo alquilo na ga-
ma de $C_9 - C_{18}$; os agentes tensio-activos aniônicos detergentes podem ser
usados na forma dos seus sais de sódio, potássio ou trietanolamônio. Tex-
tos padrão tais como o Índice de McCutcheon contêm listas detalhadas de
10 tais agentes tensio-activos detergentes típicos. Sulfonatos de $C_{11} - C_{14}$
alquil benzeno, sulfonatos de parafina $C_{12} - C_{18}$, e sulfatos de alquil
 $C_{11} - C_{18}$ e sulfatos de éter de alquilo são especialmente preferidos nas
composições do tipo presente.

Também são úteis os sabões solúveis em água, aqui presentes,
p.e. os sabões de sódio e potássio de coco comuns ou sabões gordurosos
15 bem conhecidos da técnica. Sabões não saturados tais como sabões de alqui-
lo podem ser usados, especialmente em formulações líquidas. Succinatos
de hidrocarbilo $C_9 - C_{16}$ saturados ou não saturados são também eficazes.

O componente tensio-activo pode compreender tão pouco como
cerca de 1% a tanto como cerca de 98% das composições detergente presen-
20 tes, dependendo do(s) agente(s) tensio-activo(s) particulares usados e
dos efeitos desejados. Geralmente as composições conterão cerca de 5% a
cerca de 60%, mais preferivelmente cerca de 6% a 30%, de agente tensio-
-activo. Misturas dos aniônicos, tais como os sulfonatos de alquilbenze-
no, alquil sulfatos e sulfonatos de parafina, com agentes tensio-activos
25 de álcool etoxilado $C_9 - C_{16}$ são preferidas para a limpeza por meio de la-
vagem de um largo espectro de nódoas e manchas de tecidos.

Podem ser geralmente usadas combinações de agentes tensio-
-activos aniônicos, catiónicos e não-iônicos. Tais combinações, ou ape-
nas combinações de agentes tensio-activos aniônicos e não-iônicos, são
30 preferidas para composições detergentes líquidas.

Tais agentes tensio-activos são muitas vezes usados na for-
ma de ácido e neutralizados durante a preparação da composição detergen-
te líquida. Agentes tensio-activos aniônicos preferidos para composições
detergentes líquidas incluem sulfonatos de alquil benzeno linear, sulfa-
35 tos de alquilo, e sulfatos de alquilo etoxilado. Agentes tensio-activos

1 não-iônicos preferidos incluem álcoois de alquilo polietoxilado.

Agentes tensio-ativos aniônicos são preferidos para utilização como agentes tensio-ativos detergentes em composições detergentes granulares. Agentes tensio-ativos aniônicos preferidos incluem sulfonatos de alquil benzeno linear e sulfatos de alquilo. Combinações de agentes tensio-ativos não iônicos e aniônicos são especialmente úteis para aplicações detergentes granulares.

5 Detergentes Auxiliares: As composições aqui presentes podem conter outros ingredientes que ajudam no seu desempenho de limpeza. Por exemplo, é alta
10 mente preferido que as composições de lavagem aqui descritas também contenham enzimas para realçar, a sua eficácia na limpeza por meio de água numa variedade de nódos e manchas. Enzimas de amilase e protease apropriadas para utilização em detergentes são bem conhecidas da técnica e encontram-se disponíveis comercialmente em detergentes líquidos e granulares. Enzimas detergentes comerciais (preferivelmente uma mistura de amilase e protease) são tipicamente usadas a níveis de 0,001% a 2%, e superiores nas composições presentes.

Além disso, as composições presentes podem conter, além dos ingredientes já mencionados, com vários outros ingredientes facultativos
20 tipicamente usados em produtos comerciais para proporcionar benefícios estéticos ou adicionais de desempenho ao produto. Ingredientes típicos incluem reguladores de pH, perfumes, corantes, branqueadores, realçadores ópticos, agentes libertadores de nódos de poliéster, amaciadores de tecidos, agentes controladores de gel e hidrotropos, estabilizadores de
25 gelar-derreter, bactericidas, preservativos, agentes controladores da barra, activadores branqueadores e semelhantes.

Outros Detergentes Auxiliares: Facultativamente, as composições detergentes completamente formuladas presentes podem conter vários agentes retentores de iões de metal tais como quelantes de amina, quelantes fosfonato, tais como pentaacetatos de dietilenotriamina, os fosfonatos de alquilen amino tais como tetrafosfonato de etilenodiamina, e semelhantes. Amaciadores de argila tais como as argilas smectite apresentadas na técnica e combinações dos mesmos com aminas e compostos de amônio quaternário podem ser usados para proporcionar benefícios em amaciadores para lavagem.
35 Formadores auxiliares podem ser usados a níveis típicos de 5-50%. Tais

1 ingredientes incluem 1-10 microns Zeolite A; 2,2'-oxodisuccinato, tartra-
to mono- e di-succinatos, citratos, succinatos hidrocarbilo C_8-C_{14} , tri-
polifosfato de sódio, pirofosfato, carbonato, e semelhantes. Sais inorgâ-
nicos tais como sulfato de magnésio podem também estar presentes. Num mo-
5 do de lavagem de tecidos por meio de lavanderia o banho de lavagem aquo-
so contém de 500 ppm a 25.000 ppm, preferivelmente de 1.000 ppm a 10.000
ppm da composição detergente, tipicamente a pH 7-11, para tecidos lavá-
veis. A lavagem pode ser realizada agitando-se os tecidos com as composi-
ções presentes acima da gama de 50°C até à ebulição, com resultados exce-
10 lentos, especialmente a temperaturas da gama de cerca de 35°C a cerca de
80°C.

As abreviaturas seguintes são usadas nos Exemplos que se se-
guem:

15	LAS	alquilbenzeno sulfonato de sódio linear com uma cadeia C_{12} , C_{11-12} ou C_{13} alquilo
	AS	sulfato C_{12-20} álcool, p.e. álcool sulfato seboso de sódio
	NI	álcool primário C_{12-13} ou C_{14-15} com etoxilação de 6-7 moles; Dobanol ou Neodol
20	Q ₁	cloreto ou brometo de trimetilamônio C_{12-13}
	Q ₂	cloreto de dimetilamônio di- C_{16-18}
	A ₁	disebometilamina ou diestearilmetilamina
25	BENT	argila branca bentonite/montmorilonite; impalpável e tendo ca- pacidade permutadora de catião 50-110 meq/100 g
	STPP	tripolifosfato de sódio
	ORTHO	ortofosfato de sódio
	PYRO	pirofosfato de sódio
	NTA	ácido nitrilotriacético
30	Z ₄ A	zeolite tamanho A ₄ 1-10 micron
	CARBO- NATO	carbonato de sódio, anidro
	SILICATO	silicato de sódio tendo $Na_2O:SiO_2$ proporção 1,6:1; expresso com sólidos
35	ODS	2,2'-oxodisuccinato tetrasódico

- 1 TMS/TDS mistura de tartrato monosuccinato e tartrato disuccinato numa proporção em peso 80/20 ou 85/15; forma de sal de sódio
- 5 ACR1 ácido poliacrílico de peso molecular médio de cerca de 4.500 como sal de sódio
- ACR2 copolímero de ácido maleíco/acrílico 3:7, peso molecular médio de cerca de 60.000-70.000, como sal de sódio
- MgSO₄ sulfato de magnésio, base anidra
- Na₂SO₄ sulfato de sódio, base anidra
- 10 CHELANT: (usado reciprocamente)
- EDDS ácido S,S-etilenodiamina dissucínico
- EDTMP etileno diamina(ácido tetra metileno fosfônico)
- DETPMP dietilenotriamina penta(ácido metileno fosfônico)
- DTPA (ácido dietilenotriamina acético)
- 15 CMC carboximetilcelulose de sódio
- PB₄ tetrahidrato perborato de sódio
- PB₁ monohidrato perbonato de sódio
- TAED tetraacetil etileno diamina
- NOBS oxobenzenosulfonato nonanoil de sódio
- 20 INOBS 3,5,5-trimetil haxanoil oxibenzeno sulfonato de sódio
- SRP copolímero linear de etileno glicol ou 1,2-propileno glicol e dimetiltereftalato, tendo preferivelmente baixo peso molecular (p.e., cerca de 25.000 ou menos) e incorporando grupos sulfonados.
- 25 Ingredientes facultativos altamente desejáveis também incluem enzima proteolítica (Alcalase, Maxatase, Savinase, Amilase {Termamil }) e realçadores (DMS/CBS, p.e. dissulfonato dissódio de 4,4'-bis (2-morfolino-4-anilino-5-triazin-6-ilamino)-estilbeno 2:2'). O peso da composição compreende água e ingredientes secundários tais como perfumes;
- 30 silicone/sílica ou sabão, p.e. supressores da água de sabão de ácido gorduroso de sebo . Poliexietileno glicóis, p.e., PEG-8000; e hidrotropos, p.e. tolueno sulfonato de sódio).
- 35

1

EXEMPLO 19

	A	B	C	D	E	F
LAS	7.4	14.8	0	7.4	0	7.4
TAS	7.4	0	0	7.4	14.8	7.4
NI	1.5	0	14.8	1.5	0	1.5
CARBONATO	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
SILICATO	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
Z ₄ A	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
Produto do Exemplo 17	0.1	0.2	2	3	4	5
Resto: água até	100	100	100	100	100	100

	G	H	I	J	K	L
LAS	7.4	0	7.4	7.4	7.4	7.4
TAS	7.4	14.8	7.4	7.4	7.4	7.4
NI	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5
CARBONATO	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
SILICATO	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
Z ₄ A	24.0	24.0	24.0	10	5	0
Produto do exemplo 17	6	7	10	15	20	30
Resto: água até	100	100	100	100	100	100

Para cada um A-L, é preparada uma mistura aquosa co-adicionando os ingredientes, nas percentagens em peso acima indicadas, sendo o produto do Exemplo 17 em cada caso adicionado no fim. Água da cidade é usada para preparar as soluções.

Banhos de lavagem são depois preparados tendo 1.500 ppm de cada solução, diluindo-se mais tarde as misturas na mesma água da cidade (dureza 12 grãos/galão). Tecidos são adicionados aos mesmos e são lavados a 52°C (125°F) num Terg-O-Tometer (U.S. Testing Co.).

O produto dos Exemplos 6-16 e 18 são cada um substituídos pelo produto do Exemplo 17.

EXEMPLO 20

Uma composição detergente líquida para uso em lavagem caseira é como segue:

1	<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
	Potássio alquilo C ₁₄ -C ₁₅ polietoxi (2,5) sulfato	8,3
	Alquil C ₁₂ -C ₁₄ dimetil óxido de amina	3,3
	Tolueno sulfonato de potássio	5,0
5	Monoetanolamina	2,3
	Sal de trietanolamina TMS/TDS,85/15 TMS/TDS	15,0
	Sal de sódio de 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenzeno	1,5
	Produto do Exemplo 17	1,5
	Resto: Água destilada para	100

10 Os compostos são adicionados em conjunto com mistura contínua para formar a composição.

O produto do Exemplo 18 é substituído pelo produto do Exemplo 17 com resultados equivalentes

15 EXEMPLO 21

Uma composição detergente líquida para uso em lavagem caseira é preparada misturando-se os seguintes ingredientes:

	Ácido alquilbenzonosulfônico C ₁₃	8,0%
	Cocoalquil sulfato de trietanolamina de éter	8,0%
20	Álcool C ₁₄₋₁₅ etoxi-7	5,0%
	Ácidos monocarboxílicos de alquilo C ₁₂₋₁₈	5,0%
	Produto do Exemplo 17	5,0%
	Ácido dietilenotriaminapentametileno fosfônico	0,8%
	Ácido poliacrílico (média P.M.+ 5000)	0,8%
25	Trietanolamina	2,0%
	Etanol	8,6%
	1,2-Propanodiol	3,0%
	Enzima Maxatase (2,0 Au/g de actividade)	0,7%
	Água destilada, perfume, tampões pH 7,6 e diversos	
30	Resto para 100	

35 Composições detergentes granulares dos exemplos 22-39 são preparadas como segue. Uma composição base em pó é primeiro preparada misturando-se todos os componentes, excepto onde esteja presente, Dobanol 45E7, branqueador, activador para branquear, enzima supressor das águas de sabão, fosfato e carbonato esmagado como massa aquosa a uma temperatu

1 ra de cerca de 55°C e contendo cerca de 35% de água. A massa é depois sê-
ca por pulverização a uma temperatura de entrada de gás de cerca de 330°C
para formar grânulos em pó base. O activador para branquear, onde esteja
5 presente, é depois misturado com TAE como ligante e extrusado em forma de
tiras "(Noodles)" alongadas através de um extrusor radial, conforme des-
crito na Patente Norte-Americana 4.399.049, Gray et al. emitida em 16 de
Agosto de 1983, aqui incorporada como referência.

10 As tiras do activador de branqueamento, branqueador, en-
zima, supressor das águas de sabão, fosfato e carbonato, são depois mis-
turadas a sêco com a composição em pó base. Dobanol 45E7 é pulverizada na
mistura resultante. Finalmente o(s) composto(s) do presente invento é
(são) adicionados a sêco na forma de sêca-gelada.

	22	23	24	25	26	27	28
15 LAS	6.00	8.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0
TAS	2.5	0.0	2.5	2.5	2.5	2.5	1.0
NI	5.5	4.0	5.5	5.5	5.5	5.5	0.0
Q ₁	-	-	-	-	-	-	1.5
Q ₂	-	-	-	-	-	-	0.5
A ₁	-	-	-	-	-	-	3.0
20 BENT	-	-	-	-	-	-	5.0
STPP	-	-	-	-	-	-	24.0
PYRO	-	-	-	-	-	-	-
NTA	-	-	-	-	-	-	-
Z ₄ A	21.0	20.0	18.0	21.0	21.0	21.0	-
25 CARB	10.0	15.0	15.0	12.0	10.0	10.0	3.0
SIL	3.0	5.0	10.0	6.0	3.0	3.0	3.0
ODS	-	-	-	-	4.0	-	-
TMS/TDS	-	-	-	-	-	2.0	-
ACR1	-	-	-	3.0	-	1.0	-
30 ACR2	-	-	-	-	2.0	-	-
MgSO ₄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Na ₂ SO ₄	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
Quelante	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CMC	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0
35 PB ₄	-	24.0	-	24.0	-	-	24.0

1	PB ₁	12.0	-	11.0	-	11.0	11.0	-
	TAED	1.5	2.0	-	-	-	-	-
	NOBS	-	-	-	2.0	-	-	-
	INOBS	-	-	2.0	-	2.0	2.0	-
5	SRP	1.0	-	-	-	-	-	-
	Produto do Exemplo 17	4.0	5.0	5.0	2.0	1.0	1.0	1.0
	H ₂ O e secundários	----- até 100 -----						
10		29	30	31	32	33	34	35
	LAS	12.0	4.1	7.4	4.0	11.0	12.0	16.0
	TAS	7.0	6.4	7.4	6.4	11.0	6.0	-
	NI	0.8	6.4	1.2	0.3	1.0	1.0	-
	Q ₁	-	-	-	-	-	-	-
15	Q ₂	-	-	-	-	-	-	5.0
	A ₁	-	-	-	-	-	-	-
	BENT	-	-	-	-	-	-	6.0
	STPP	-	5.6	25.0	39.4	-	-	28.0
	PYRO	-	22.4	5.9	-	-	-	-
20	NTA	-	-	-	-	-	-	3.0
	Z ₄ A	29.0	-	-	-	27.0	10.0	-
	CARB	17.0	12.2	16.8	12.0	17.0	15.0	12.0
	SIL	2.5	6.0	4.7	5.5	2.0	2.0	6.0
	ODS	-	-	-	-	-	-	-
25	TMS/TDS	-	-	-	-	-	-	-
	ACR1	6.0	-	-	-	-	-	-
	ACR2	-	-	-	-	-	-	-
	MgSO ₄	2.0	-	-	-	-	-	-
	Na ₂ SO ₄	15.0	20.0	10.0	7.0	20.0	20.0	24.0
30	Quelante	1.0	-	0.4	-	-	-	-
	CMC	-	-	-	-	-	-	-
	PB ₄	15.0	5.0	5.0	-	-	-	-
	PB ₁	4.0	-	-	-	-	-	-
	TAED	3.0	2.0	-	-	-	-	-
35	NOBS	-	-	8.0	-	-	-	-

Mod. 71 - 10 000 ex - 4-87

1	INOBS	1.0	-	-	-	-	-
	SRP	1.0	-	-	-	-	-
	Produto do						
	Exemplo 17	4.0	4.0	4.0	3.0	6.0	10.0
5	H ₂ O e						2.0
	secundários	----- até 100 -----					

			36	37	38	39
	LAS		6.0	6.0	14.0	-
10	TAS		3.0	3.0	-	-
	NI		6.0	6.0	-	12.0
	CARB		10.0	7.0	-	-
	SIL		7.0	3.0	-	-
	Na ₂ SO ₄		15.0	20.0	20.0	20.0
15	PB ₄		18.0	10.0	10.0	2.0
	TAED		2.0	2.0	2.0	2.0
	Produto do					
	Exemplo 17		20.0	25.0	30.0	15.0
	H ₂ O e secundários		----- até 100 -----			

EXEMPLO 40

25 Este exemplo ilustra uma composição considerada que compreende uma proporção elevada de compostos particularmente úteis obtidos de acordo com o presente invento, que podem ser usados como dispersantes em composições detergentes de lavagem sem purificação adicional. Os álcoois polihidricos preferidos aqui descritos são glucósidos. A composição é preparada a partir de amido, etileno glicol, anidrido maleíco e ácido DL-aspártico.

30 Etileno glicol e amido são primeiro feitos reagir em presença de ácido sulfúrico para preparar mono- e bis-etileno glicol glucósidos por um processo conhecido da técnica. Ver F.H Otey, F.L. Zagoren e C.L. Mehlretter, Ind. Eng. Chem. Prod.Res.Develop., Vol.4, página 224, 1965, aqui incorporado como referência. A mistura mono-/bis-etileno glicol glucosido é agora feita reagir com anidrido maleíco, seguindo o procedimento usual 1A, usando-se 3,3 moles de anidrido maleíco por mole de unidades de amido (anidrogucose) da mistura de glucosido, produzindo um meio-éster

35

1 butenodioato da mistura de glucósido, que é caracterizada usando-se os
 procedimentos usuais 1D e 1E. Com base nestes procedimentos, $Q_1=7,41 \times 10^{-3}$
 moles de meio-éster butenodioato por grama de amostra, e $Q_2=6,59 \times 10^{-3}$
 moles de ácido por grama de amostra.

5 O meio-éster butenodioato da mistura de glucósido é feito
 reagir com ácido aspártico, usando-se o procedimento usual 2A, para formar
 a composição de produto.

A estrutura de cada um dos compostos do presente invento,
 que contribuem de facto para as moléculas predominantes na composição de
 10 produto quimicamente estável, é semelhante à do metil glucósido mais sim-
 ples mostrado anteriormente em (X): pontos de diferença específica são
 que a substituição MA- (neste caso M = Na e A = $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{L})\text{HCH}_2(\text{O})\text{C}-$ em
 que L é L^1 , i.e., aspartato) não é, tipicamente, absolutamente completa;
 metilo está, evidentemente ausente desde que a porção E seja aqui uma ba-
 15 seada numa unidade de oxietileno-amido (nas formas de glicol-alfa-D-glu-
 cósido e glicol-beta-D-glucósido dos novos compostos); ou numa unidade de
 amido oxietileno-oxi-amido (na forma do glicol diglucósido, que é especial-
 mente preferida). A quantidade n, como dada na fórmula geral dos compostos
 do invento é, neste exemplo específico, da gama de 5-8.

20 Para melhor visualizar a composição, chama-se a atenção do
 técnico para o diagrama de estrutura fornecido por Otey et al, I & EC
 Product Research and Development, 1965, Vol. 4, na página 228, incorpora-
 do como referência. Não obstante, ao contrário do complexo, este diagrama
 de estrutura representa a mistura glucósido de partida conhecida derivada
 25 de amido e etileno glicol, tal como existe antes da funcionalização com
 anidrido maleíco e aspartato na forma do presente invento. O que é efecti-
 vamente alcançado no Exemplo presente é produzir-se um dispersante exce-
 lente e barato para produtos de lavagem, que substitui uma proporção
 maior das porções -OH mostradas na estrutura por Otey et al pelas porções
 30 $-\text{O}A^- M^+$, conforme atrás definidas.

O Depósito do primeiro pedido para o invento acima descrito
 foi efectuado nos Estados Unidos da América em 14 de Janeiro de 1988 sob
 o nº 144.823.

35

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1
 5 1ª.- Processo para a preparação de um composto de fórmula $(MAO)_nE$, em que n é um número inteiro de 1 a 2.200, M é H ou um catião de formação de sal, A é escolhido de 2-(amino-substituído)-4-oxobutanoato de fórmula $\ominus OC(O)C(L)HCH_2(O)C-$ em que L é uma porção amino secundária ou amino terciária, 3-(amino-substituído)-4-oxobutanoato de fórmula $\ominus OC(O)CH_2C(L)H(O)C-$ em que L é uma porção amino secundária ou amino terciária, e misturas respectivas; e E é uma porção consistindo essencialmente de C, H e O, tendo a referida porção n posições, para a fixação covalente, das referidas porções $(MAO)_n$ e tendo um peso molecular dentro da gama de 15 a 170 000, com a condição de que quando L é uma porção amino secundária L é escolhido de aspartato, glutamato, glicinato, beta-alanato, taurina, aminoestilsulfato, alanato e 6-amino-hexanoato e quando L é uma porção amino terciária, L é escolhido de sarcosinato, iminodiacetato e N-metilaspartato, caracterizado por compreender a reacção de álcool polivinílico, anidrido maleíco com uma amina reagente escolhida de ácido aspártico, ácido glutâmico, glicina, taurina, sarcosina, ácido iminodiacético ou sais dos mesmos solúveis em água; compreendendo os passos:

- 20 (i) reacção do álcool polivinílico com anidrido maleíco para produzir um meio-éster butenodioato do mesmo;
- e
- (ii) reacção do referido meio-éster butenodioato com a referida amina reagente, de preferência num meio aquoso, alcalino em que a alcalinidade é controlada por meio de um tampão carbonato.

25 2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o passo (i) compreender a co-reacção de uma mistura de álcool polivinílico e anidrido maleíco na presença de tetra-hidrofurano como solvente e uma quantidade eficaz de um catalisador acetato, com a condição de que a referida mistura compreenda no seu total não mais do que 5% a 20% em peso de tetra-hidrofurano.

30 3ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o meio-éster de butenodioato do passo (i) ser purificado antes da pré-
 35 formação do passo (ii) repartir-se pela camada inferior da mistura tetra-hidrofurano/água, possuindo uma proporção de volume/volume de tetra-hi-

1 drofurano e água na gama de 1/2 a 1/12.

4ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por n estar compreendido entre 3 a 2.500, de preferência 3 a 250, M ser um cation de formação de sal solúvel em água, e E ter um peso molecular dentro da gama de 45 a 15.000, de preferência de 200 a 15.000.

5 5ª.- Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado por E ser uma porção substancialmente não recargável e A ter a fórmula $\ominus\text{OC(O)C(L)HCH}_2\text{(O)C-}$.

10 6ª.- Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado por M ser sódio, e E compreender o produto total ou parcialmente desidroxilado de um álcool di-hídrico ou poli-hídrico.

7ª.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o álcool di-hídrico ou poli-hídrico ser escolhido de entre:

15 (i) álcool polivinílico; tendo de preferência um grau de hidrólise de 70% ou mais;

(ii) pentaeritritol;

(iii) sacarídeo escolhido de mono- di- e poli-polissacarídeos; de preferência maltose, lactose, sucrose, malto-oligossacarídeo ou amido;

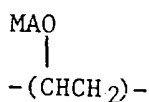
20 (iv) glucósido escolhido de álcool glucósidos e glicol glucósidos; de preferência beta-metil glucosidos, etileno glicol glucosido ou propileno glicol glucósido;

(v) alquilenos glicol escolhido de $\text{C}_2\text{-C}_6$ alquilenos glicóis;

(vi) sorbitol e

(vii) misturas respectivas.

25 8ª.- Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizado por compreender um copolímero de bloco ou ao acaso de peso molecular dentro da gama 635 a 50.000, de preferência 4950 a 49.500, possuindo uma fracção molar de unidades repetidas de 0.10 a 0.95 de preferência de 0.60 a 0.95 da fórmula:



30 em que M é sódio, A é $\ominus\text{OC(O)C(L)HCH}_2\text{(O)C-}$ e L é escolhido do aspartato glutamato, glicinato, taurina, sarcosinato e iminodiacetato.

35 9ª.- Processo para a preparação de uma composição detergente de lavagem,

60586

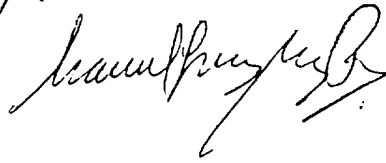
Case 3774R

1 caracterizado por se misturar um agente tensio-activo detergente e 0,1%
a 35%, de preferência 0,1% a 10%, de preferência ainda 1% a 10% em peso
de um composto preparado de acordo com qualquer das reivindicações 1-8,
por se adicionar facultativamente um ou mais formadores não poliméricos
5 convencionais, e por a composição ser substancialmente isenta de poliacrí-
lato.

Lisboa, 16 JAN 1989

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

10 *JP* AGENTE OFICIAL



15

JOSÉ MARQUES LEITE
Rua Opal
Propriedade Industrial
Rua Arco da Conceição, 3, 1.º-1100 LISBOA

20

25

30

35