

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0615333-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/08/2006
(43) Data da Publicação: 11/12/2012
(RPI 2188)



(51) *Int.Cl.:*
C11D 3/33
C11D 3/37

(54) Título: FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA E, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS

(30) Prioridade Unionista: 31/08/2005 DE 10 2005 041 349.8

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): Jürgen Tropsch, Lars Kissau, Tanja Seebeck

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006065751 de 29/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/025955 de 08/03/2007

(57) Resumo: FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA E, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS. A invenção refere-se a uma formulação de limpeza livre de fosfato para lavagem de louça em máquina, compreendendo, como componentes: a) 1 a 20% em peso de copolímeros de a1) 50 a 99,5% em mol de um ácido monocarboxílico monoetilenicamnete e/ou um seu sal, a2) 0,5% em mol de um monômero alcoilado, monoetilenicamente insaturado de fórmula (I), a3) 0 a 50% em mol de um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado, um anidrido e/ou um seu sal, a4) 0 a 20% em mol de um outro monômero copolimerizável, monoetilenicamente insaturado, em que o copolímero tem um peso molecular médio Mw de 30.000 a 500.000 g/mol e um valor K de 40 a 150, medido em pH 7 em concentração de 1% em peso de solução aquosa a 25°C, b) 1 a 50% em peso de agentes complexantes escolhidos dentre o grupo consistindo de ácido nítriacético, ácido etilenodiaminotetracético, ácido dietilenotriaminopentacético, ácido hidroximinodissuccinato, S,S-etilenodiaminodissuccinato e ácido aspártico-ácido diacético e o sais das substâncias acima mencionadas, c) 1 a 15% em peso de tensoativos não-iônicos de baixa formação de espuma, d) 0,1 a 30% em peso de branqueadores e, opcionalmente, ativadores de branqueamento, e) 0 a 60% em peso de outros encorpadores, f) 0 a 8% em peso de enzimas, g) 0 a 50% em peso de um ou mais de outros aditivos, em que a soma dos componentes a) a g) é de 100% em peso.

“FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA E, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS”

5 A invenção refere-se a formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina.

Quando a louça for limpa em uma máquina de lavar louça, a louça, durante o ciclo de limpeza, é liberada da sujeira que é composta de uma larga variedade de resíduos de alimento, que também compreendem constituintes graxos e oleosos. As partículas e componentes de sujeira
10 removidos são circulados por bombeamento na água de enxaguar da máquina, no curso de outra limpeza. Deve ser assegurado que as partículas de sujeira removidas são dispersas e emulsificadas eficazmente, de modo que elas não se precipitam novamente na louça.

Muitas formulações presentes no mercado são baseadas em
15 fosfato. O fosfato usado é ideal para a aplicação, uma vez que ele combina-se com muitas propriedades úteis que são requeridas na lavagem de louça em máquina. Uma é que o fosfato é capaz de dispersar a dureza da água (isto é, sais insolúveis de íons, tais como íons cálcio e magnésio, que provocam a dureza da água). De fato, esta tarefa é também conseguida pelo trocador de
20 íons das máquinas. Uma grande proporção dos produtos para lavagem de louça em máquina é, contudo, fornecida hoje em dia na forma de o que é conhecido como formulações 3-em-1, em que a função do trocador de íons não é mais necessária. Neste caso, o fosfato, usualmente combinado com fosfonatos, assume o amolecimento da água. Além disso, o fosfato dispersa a
25 sujeira removida e, assim, evita reassentamento da sujeira na louça.

No caso de agentes de limpeza, muitos países realizaram a transição, por razões ecológicas, para sistemas totalmente livres de fosfato. Para os produtos para lavagem de louça em máquina também, há um exame quanto a se a reversão para produtos livres de fosfato é viável. Entretanto, os

produtos livres de fosfato, que estavam ainda no mercado nos meados de 1990, não satisfazem mais as atuais demandas de resultado de lavagem. Hoje em dia, o consumidor espera pratos impecáveis, livres de riscas, películas e gotas, preferivelmente sem o uso de auxiliar de enxágüe adicional ou sal regenerador para o trocador de íons.

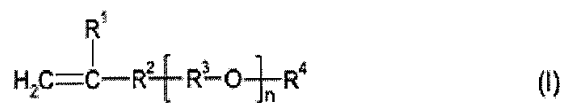
É um objetivo da invenção fornecer formulações de limpeza livres de fosfato para lavagem de louça em máquina. É um objetivo particular da invenção fornecer tais formulações que dão origem a pratos livres de riscas, películas e gotas, sem o uso de auxiliar de enxágüe adicional.

Foi agora constatado que a substituição de fosfato pode ser conseguida pelo uso de certos policarboxilatos hidrofílicamente modificados, em combinação com certos agentes complexantes.

Neste caso, os agentes complexantes assumem a tarefa de complexar os íons que causam a dureza da água (íons cálcio e magnésio), que estão presentes na água de enxágüe ou nos resíduos de alimentos. Os policarboxilatos igualmente têm capacidade de ligação de cálcio e são capazes de dispersar moderadamente sais solúveis, que formam-se da dureza da água, e são adicionalmente capazes de dispersar a sujeira presente no licor de lavagem. A combinação de agentes complexantes e policarboxilatos resulta, assim, em inibição de incrustação particularmente boa durante o processo de lavagem de louça em máquina.

O objetivo é assim alcançado pelas formulações de limpeza livres de fosfato para lavagem de louça em máquina, compreendendo, como componentes:

- a) de 1 a 20% em peso de copolímeros de
 - a1) de 50 a 99,5% em mol de um ácido monocarboxílico, monoetilenicamente insaturado.
 - a2) de 0,5 a 20% em mol de um monômero alcoxilado, monoetilenicamente insaturado, de fórmula (I)



em que cada uma das variáveis é definida como segue:

R^1 é hidrogênio ou metila;

R^2 é $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{NR}^5$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-\text{CH}_2-\text{O}-$ ou $-\text{CONH}-$;

5 R^3 são radicais C_2 - C_4 -alquilenos idênticos ou diferentes, que podem ser dispostos em uma maneira semelhante a bloco ou aleatória, a proporção de radicais etileno sendo de pelo menos 50% em peso;

R^4 é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, $-\text{SO}_3\text{M}$ ou $-\text{PO}_3\text{M}_2$;

R^5 é hidrogênio ou $-\text{CH}_2-\text{CR}^1=\text{CH}_2$;

10 R^6 é $-\text{O}-[\text{R}^3-\text{O}]_n-\text{R}^4$, em que os radicais $-\text{R}^3-\text{O}]_n$ podem ser diferentes dos outros radicais $-\text{R}^3-\text{O}]_n$ presentes na fórmula I;

R^7 é hidrogênio ou etila;

M é metal alcalino ou hidrogênio;

n é de 4 a 250;

15 x é 0 ou 1,

a3) de 0 a 50% em mol de um ácido dicarboxílico, monoetilenicamente insaturado, de um anidrido e/ou de um seu sal,

a4) de 0 a 20% em mol de um outro monômero copolimerizável, monoetilenicamente insaturado,

20 em que o copolímero tem um peso molecular médio M_w de 30.000 a 500.000 g/mol e um valor K de 40 a 150 (medido em pH 7 em solução aquosa de 1% em peso a 25 °C),

b) de 1 a 50% em peso, preferivelmente de 5 a 40% em peso de agentes complexantes selecionados do grupo consistindo de ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminotetracético, ácido glicino-N,N-diacético e seus derivados, ácido N,N-diacético ácido glutâmico, ácido iminodiacético, ácido hidroximinodissuccínico, ácido S,S-etilenodiaminodissuccínico e ácido

25

diacético ácido aspártico e também os sais dos agentes complexantes supracitados,

c) de 1 a 5% em peso, preferivelmente de 1 a 10% em peso de tensoativos não-iônicos de baixa formação de espuma,

5 d) de 0 a 30% em peso, preferivelmente de 0 a 20% em peso de branqueadores e, se apropriado, ativadores de branqueamento,

e) de 0 a 60% em peso, preferivelmente de 0 a 40% em peso de outros reforçadores,

10 f) de 0 a 8% em peso, preferivelmente de 0 a 5% em peso de enzimas,

g) de 0 a 50% em peso, preferivelmente de 0,1 a 50% em peso de um ou mais de outros aditivos, tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de branqueamento, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, desespumadores, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água,

15 a soma dos componentes a) a g) compondo até 100% em peso.

A formulação pode ser processada como um tablete, pó, gel, cápsula, extrudado ou solução. Ela pode ser formulação para aplicações domésticas ou para aplicações industriais.

20 O objetivo é também alcançado pelo uso de uma combinação de copolímeros a) e agentes complexantes b) como sistemas reforçadores nas formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina. O sistema reforçador assume a tarefa de complexar os íons que provocam a dureza da água (íons de cálcio e magnésio), que estão presentes na água de enxágue ou

25 nos resíduos de alimento.

O objetivo é também alcançado pelo uso de uma combinação de copolímeros a) e agentes complexantes b) como um aditivo inibidor de incrustação em formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina.

Os copolímeros a) usados de acordo com a presente invenção

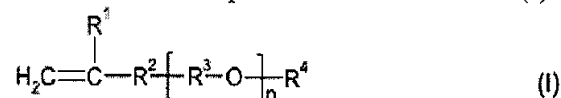
compreendem, como um monômero copolimerizado a1), um ácido monocarboxílico monoetilenicamente insaturado, preferivelmente um ácido C₃₋₆-monocarboxílico e/ou um sal solúvel em água, especialmente um sal de metal alcalino como um sal de potássio e, em particular, sal de sódio ou sal de amônio deste ácido.

Exemplos de monômeros adequados a1) incluem; ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico e ácido vinilacético. Observamos que misturas destes ácidos podem também ser usadas.

Um monômero particularmente preferido a1) é um ácido acrílico.

Os copolímeros a) usados de acordo com a presente invenção compreendem de 50 a 99,5% em mol de monômero a1). Quando os copolímeros são compostos somente de monômeros a1) e a2), o teor de monômero a1) é geralmente de 80 a 99,5% em mol, preferivelmente de 90 a 98% em mol. Os terpolímeros compostos de monômeros a1), a2) e a3) compreendem geralmente de 60 a 98% em mol, preferivelmente de 70 a 95% em mol de monômero a1).

Como um monômero copolimerizado a2), os copolímeros usados de acordo com a presente invenção compreendem um monômero monoetilenicamente insaturado alquetoxilado de fórmula (I)



em que as variáveis são definidas como segue:

R¹ é hidrogênio ou metila; preferivelmente hidrogênio;

R² é -(CH₂)_x-O-, -CH₂-NR⁵-, -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O- ou -CONH-, preferivelmente -(CH₂)_x-O-, -CH₂-NR⁵ ou -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O- e, mais preferivelmente, -(CH₂)_x-O- ou -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O-;

R³ são radicais C₂-C₄-alquilenos idênticos ou diferentes, que podem ser dispostos em uma maneira semelhante a bloco ou aleatória, a

proporção de radicais etileno sendo de pelo menos 50% em mol, preferivelmente de pelo menos 75% em mol e, mais preferivelmente, 100% em mol;

R^4 é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, $-SO_3M$ ou $-PO_3M_2$;

5 R^5 é hidrogênio ou $-CH_2-CR^1=CH_2$;

R^6 é $-O-[R^3-O]_n-R^4$, em que os radicais $-[R^3-O]_n$ podem ser diferentes dos outros radicais $-[R^3-O]_n$ presentes na fórmula I e as preferências citadas para R^3 se aplicam;

R^7 é hidrogênio ou etila;

10 M é metal alcalino, preferivelmente sódio ou potássio, ou hidrogênio;

n é de 4 a 250, preferivelmente de 5 a 200 e, mais preferivelmente, de 10 a 100;

x é 0 ou 1.

15 Exemplos específicos de monômeros particularmente adequados a2) incluem os produtos de alcoxilação dos seguintes monômeros insaturados: (met)alil álcool, (met)alilaminas, dialilaminas, glicerol monoalquil éter, trimetilolpropano monoalil éter, vinil éter, vinilamidas e vinilaminas.

20 Observamos que é também possível utilizarem-se misturas dos monômeros a2).

Preferência particular é dada aos monômeros a2) que são baseados em alil álcool, glicerol monoalquil éter, trimetilolpropano monoalil éter e dialilamina.

25 Monômeros muito particularmente preferidos a2) são alil álcoois etoxilados, que compreendem especialmente de 5 a 20, em particular de 10 a 100 mol de EO/mol de alil álcool.

Os monômeros a2) podem ser preparados por processos padrão comumente conhecidos de química orgânica, por exemplo, por

amidação e transamidação de ácidos (met)acrílicos, por alcoxilação de alil álcool, glicerol monoalquil éter, trimetilolpropano monoalil éter; por eterificação de haletos de alila com óxidos de poli-C₂-C₄-alquilenos e vinilação de óxidos de polialquilenos com grupo final OH ou NH com acetileno.

5 Caso os copolímeros usados de acordo com a presente invenção tenham grupos finais -SO₃M ou -PO₃M₂, eles podem ser introduzidos sulfatando-se ou fosfatando-se os monômeros (B) ou então os próprios copolímeros, por exemplo, com ácido clorossulfônico ou ácido polifosfórico.

10 Os copolímeros usados de acordo com a presente invenção compreendem de 0,5 a 20% em mol do monômero a2). Quando os copolímeros são formados somente de monômeros a1) e a2), o teor de monômero a1) é geralmente de 0,5 a 20% em mol, preferivelmente de 1 a 10% em mol. Os terpolímeros compostos de monômeros a1), a2) e a3)
15 compreendem geralmente 1 a 15% em mol, preferivelmente 1 a 10% em mol de monômero a2).

 Os copolímeros usados de acordo com a presente invenção podem compreender, como um monômero copolimerizado a3), um ácido dicarboxílico, monoetilenicamente insaturado, preferivelmente um ácido
20 dicarboxílico C₄-C₈. Observamos que, em vez do ácido livre, é também possível utilizar seu anidrido e/ou um de seus sais solúveis em água, em particular um sal de metal alcalino, tal como um sal de potássio e, em particular, sal de sódio ou um sal de amônio.

 Exemplos específicos de monômeros adequados a3) incluem:
25 ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilenomalônico, ácido citracônico e ácido itacônico. Observamos que é também possível utilizarem-se misturas destes sais.

 Um monômero particularmente preferido a3) é ácido maleico.

 Quando o monômero a3) está presente nos copolímeros usados

de acordo com a presente invenção, seu conteúdo é geralmente de 1 a 30% em peso, preferivelmente de 5 a 30% em mol.

Os copolímeros usados de acordo com a presente invenção são preferivelmente formados somente de monômeros a1) e a2) ou de a1), a2) e a3).

Entretanto, eles podem também compreender um outro monômero monoetilenicamente insaturado a4) diferente dos monômeros a1) a a3), porém copolimerizáveis com estes monômeros.

Exemplos de monômeros adequados a4) são:

- 10 - ésteres de ácidos C_3 - C_5 -carboxílicos monoetilenicamente insaturados, especialmente ésteres (met)acrílicos, tais como (met)acrilato de metila, etila, propila, hidroxipropila, n-butila, isobutila, 2-etilexila, decila, laurila, isobornila, cetila, palmitila e estearila;
- (met)acrilamidas, tais como (met)acrilamida, N-(C_1 - C_{12} -alquil) e N,N-di(C_1 - C_4 -alquil)(met)acrilamidas, tais como N-metil, N,N-dimetil, N-etil, N-propil, N-terc-butil, N-terc-octil e N-undecil(met)acrilamida;
- vinil ésteres de ácidos carboxílicos C_2 - C_{30} , especialmente ácidos carboxílicos C_2 - C_{14} , tais como vinil acetato, vinil propionato, vinil 20 butirato, vinil 2-etilexanoato e vinil laurato;
- N-vinilamidas e N-vinil-lactamas, tais como N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-pirrolidona, N-vinilpiperidona e N-vinilcaprolactama;
- ácido vinilsulfônico e ácido vinilfosfônico;
- 25 - vinilaromáticos tais como estireno e estirenos substituídos, por exemplo, alquilestirenos, tais como metilestireno e etilestireno.

Quando monômeros a4) estão presentes nos copolímeros usados de acordo com a presente invenção, seu conteúdo é geralmente de 1 a 20% em mol, preferivelmente de 1 a 10% em mol. Quando os monômeros a4)

usados são monômeros hidrofóbicos, seu conteúdo deve ser selecionado de modo que o copolímero retenha caráter hidrofílico total.

Os copolímeros usados de acordo com a presente invenção têm um peso molecular médio M_3 de 30.000 a 500.000 g/mol, preferivelmente de 50.000 a 300.000 g/mol (determinados por cromatografia de permeação em gel em temperatura ambiente com eluente aquoso).

Seus valores K são, desta maneira, de 40 a 150, preferivelmente de 50 a 125 (medido em pH 7 em 1% em peso de solução aquosa a 25 °C; de acordo com H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol. 13, p. 58 – 64 e 71 – 74 (1932)).

Os copolímeros usados de acordo com a presente invenção podem ser obtidos pelos processos conhecidos de polimerização de radical livre. Além da polimerização em massa, deve ser feita menção em particular à polimerização de solução e emulsão, preferência sendo dada à polimerização de solução.

A polimerização é preferivelmente realizada em água como um solvente. Entretanto, pode também ser realizada em solventes alcoólicos, especialmente em álcoois C_1 - C_4 , tais como metanol, etanol e isopropanol, ou em misturas destes solventes com água.

Iniciadores de polimerização adequados são compostos que se decompõem tanto termicamente como fotoquimicamente (fotoiniciadores) para formar radicais livres.

Entre os iniciadores de polimerização termicamente ativos, é dada preferência a iniciadores com uma temperatura de decomposição na faixa de 20 a 180 °C, em particular de 50 a 120 °C. Exemplos de iniciadores térmicos adequados são compostos peroxo inorgânicos e compostos azo. Estes iniciadores podem ser usados em combinação com compostos de redução como sistemas iniciador/regulador. Exemplos de fotoiniciadores adequados são benzofenona, acetofenona, benzoin éter, benzidialquil cetonas

e seus derivados.

Preferência é dada à utilização de iniciadores térmicos, preferência sendo dada a compostos peroxo inorgânicos, especialmente peróxido de hidrogênio e, em particular, peroxidissulfato de sódio (persulfato de sódio).

Se desejado, é também possível utilizarem-se reguladores de polimerização. Reguladores adequados são os compostos conhecidos daqueles hábeis na arte, por exemplo, compostos de enxofre, tais como mercaptoetanol, 2-etilexil tioglicolato, ácido tioglicólico e dodecil mercaptano.

Quando são usados reguladores de polimerização, sua quantidade de uso é geralmente de 0,1 a 15% em peso, preferivelmente de 0,1 a 5% em peso e, mais preferivelmente, de 0,1 a 2,5% em peso, com base na soma dos monômeros.

A temperatura de polimerização é geralmente de 30 a 200 °C, preferivelmente de 50 a 150 °C e, mais preferivelmente, de 80 a 130 °C.

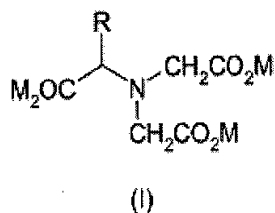
A polimerização é preferivelmente realizada sob gás protetor, tal como nitrogênio ou argônio, e pode ser realizada sob pressão atmosférica, porém é preferivelmente realizada em um sistema fechado sob a pressão autógena que desenvolve-se

Os copolímeros usados de acordo com a presente invenção são tipicamente obtidos na forma de uma solução polimérica, que tem um teor de sólidos de 10 a 70% em peso, preferivelmente de 25 a 60% em peso.

Como componente b), as formulações de limpeza inventivas compreendem um ou mais agentes complexantes, que são selecionados do grupo consistindo de ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminotetracético, derivados do ácido glicino-N,N-diacético, ácido glutâmico ácido N,N-diacético, ácido iminodissuccínico, ácido hidroximinodissuccínico, ácido S,S-etilenodiamindissuccínico e ácido aspártico ácido diacético e também seus sais. Agentes complexantes preferidos b) são ácido metilglicinodiacético

e/ou seus sais.

Derivados de ácido glicino-N,N-diacético adequados são compostos de fórmula geral



em que

5 R é C₁-C₁₂-alquila e

M é metal alcalino.

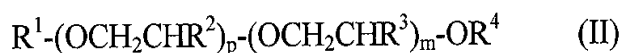
Nos compostos da fórmula geral, M é um metal alcalino, preferivelmente sódio ou potássio, mais preferivelmente sódio.

R é um radical C₁-C₁₂-alquila, preferivelmente um radical C₁-C₆ alquila, mais preferivelmente um, radical metila ou etila. Como
 10 componente (a), preferência particular é dada à utilização de um sal de metal alcalino do ácido metilglicinediacético (MGDA). Preferência particular é dada à utilização do sal trissódico do ácido metilglicinodiacético.

A preparação de tais derivados do ácido glicino-N,N-diacético
 15 é conhecida, cf. EP-A-0 845 456 e literatura ali citada.

Como componente c), as formulações de limpeza inventivas compreendem tensoativos não-iônicos de baixa formação de espuma ou de não espuma. Estes estão geralmente presentes em proporções de 1 a 15% em peso, preferivelmente de 1 a 10% em peso.

20 Tensoativos não-iônicos adequados incluem os tensoativos de fórmula geral (II)



em que

R¹ é um radical alquila linear ou ramificado, tendo de 6 a 24 átomos de carbono, R² e R³ são, cada um independentemente, hidrogênio ou
 25 um radical alquila linear ou ramificado, tendo 1-16 átomos de carbono, em

que $R^2 \neq R^3$ e R^4 é um radical alquila linear ou ramificado, tendo 1 a 8 átomos de carbono,

p e m são, cada um independentemente, de 0 a 300.

Preferivelmente, $p = 1 - 50$ e $m = 0 - 30$.

5 Os tensoativos de fórmula (II) podem ser copolímeros aleatórios ou copolímeros em bloco, tendo um ou mais blocos.

Além disso, é possível utilizarem-se copolímeros di e multibloco, compostos de óxido de etileno e óxido de propileno, que são comercialmente disponíveis, por exemplo, sob o nome Pluronic® (BASF
10 Aktiengesellschaft) ou Tetronic® (BASF Corporation). Além disso, é possível utilizarem-se produtos de reação de ésteres de sorbitano com óxido de etileno e/ou óxido de propileno. Igualmente adequados são óxidos de amina ou alquilglicosídeos. Um resumo dos tensoativos não-iônicos adequados é dado no EP-A 851 023 e no DE-A 198 19 187.

15 As formulações podem ainda compreender tensoativos aniônicos, catiônicos, anfotéricos ou zwitteriônicos, preferivelmente em uma mistura com tensoativos não-iônicos. Tensoativos aniônicos e zwitteriônicos adequados são igualmente especificados nos EP-A 851 023 e DE-A 198 19 187. Tensoativos catiônicos adequados são, por exemplo, haletos de C_8 - C_{16} -
20 dialquildimetilamônio, haletos de dialcoxidimetilamônio ou sais de imidazolínio com um radical alquila de cadeia longa. Tensoativos anfotéricos adequados são, por exemplo, derivados de aminas secundárias ou terciárias, tais como C_8 - C_{18} -alquil betaínas ou C_6 - C_{15} alquil betaínas ou C_6 - C_{15} alquil sulfobetáinas, ou óxidos de amina, tais como óxidos de alquildimetilamina.

25 Como componente d), as formulações de limpeza inventivas podem compreender branqueadores e, se apropriado, ativadores de branqueamentos.

Os branqueadores se subdividem em branqueadores de oxigênio e branqueadores de cloro. Os branqueadores de oxigênio que

encontram uso são perboratos de metal alcalino e seus hidratos e também percarbonatos de metal alcalino. Branqueadores preferidos neste contexto são perborato de sódio na forma de um mono ou tetraidrato, percarbonato de sódio ou os hidratos de percarbonato de sódio.

5 Branqueadores de oxigênio que podem igualmente ser usados são persulfatos e peróxido de hidrogênio.

Branqueadores de oxigênio típicos são também perácidos orgânicos, por exemplo, ácido perbenzóico, ácido peróxi-alfa-naftóico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperóxi-capróico, ácido
10 1,12-diperoxidodecanodióico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxo-isoftálico ou ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dióico.

Além disso, os seguintes branqueadores de oxigênio podem também encontrar uso na formulação de limpeza:

Peróxi ácidos catiônicos, que são descritos nos pedidos de
15 patente US 5.422.028, US 5.294.362 e US 5.292.447;

Sulfonilperóxi ácidos que são descritos no pedido de patente U.S. 5.039.447.

Os branqueadores de oxigênio são usados em quantidades de geralmente 0,5 a 30% em peso, preferivelmente de 1 a 20% em peso, mais
20 preferivelmente de 3 a 15% em peso, com base na formulação de limpeza total.

Os branqueadores de cloro e a combinação de branqueadores de cloro com branqueadores peroxídicos podem igualmente ser usados. Branqueadores de cloro conhecidos são, por exemplo, 1,3-dicloro-5,5-
25 dimetilidantoína, N-clorossulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoiluréia, N,N'-dicloro-p-toluenossulfonamida ou tricloroetilamina. Branqueadores de cloro preferidos são hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, hipoclorito de potássio, hipoclorito de magnésio, cicloroisocianurato de potássio ou dicloroisocianurato de sódio.

Os branqueadores de cloro são usados em quantidades de geralmente 0,1 a 20% em peso, preferivelmente de 0,2 a 10% em peso, mais preferivelmente de 0,3 a 8% em peso, com base na formulação de limpeza total.

5 Além disso, pequenas quantidades de estabilizantes de branqueador, por exemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metassilicatos ou sais de magnésio podem ser adicionados.

Ativadores de branqueamento são compostos que, sob condições de peridrólise, dão origem a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, tendo preferivelmente de 1 a 10 átomos de carbono, em particular de 2 a 4 átomos de carbono e/ou ácido perbenzóico substituído. Compostos adequados compreendem um ou mais grupos N ou O-acila etilenicamente insaturado grupos benzoíla opcionalmente substituídos, por exemplo, substâncias da classe dos anidridos, ésteres, imidas, imidazóis acilados ou oximas. Exemplos
10 são tetracetiletilenodiamina (TAED), tetracetilmetilenodiamina (TAMD), tetracetilglicoluril (TAGU), tetracetilxilenodiamina (TAHD), N-acilimidas, por exemplo, N-Nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, por exemplo, n-nonaoil ou isononanoilóxi-benzenossulfonatos (n- e iso-NOBS), pentacetilglicose (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxoexaidro-1,3,5-triazina
15 (DADHT) ou anidrido isatóico (ISA). Igualmente adequado como ativadores de branqueamento são sais quaternários de nitrila, por exemplo, sais de N-metilmorfolínio-acetonitrila (sais MMA) ou sais de trimetilamônio-acetonitrila (sais TMAQ).
20

Ativadores de branqueamento preferidos são do grupo
25 consistindo de alquilenodiaminas poliaciladas, mais preferivelmente TAE, N-acilimidas, mais preferivelmente NOSI e fenolsulfonatos acilados, mais preferivelmente n- ou iso-NOBS, MMA e TMAQ.

Além disso, as seguintes substâncias podem encontrar uso como ativadores de branqueamento na formulação de limpeza:

ácidos carboxílicos, por exemplo, anidrido ftálico; álcoois poliídricos acilados, por exemplo, triacetina, etileno glicol diacetato ou 2,5-diacetóxi-2,5-diidrofurano; os ésteres de enol conhecidos pela DE-A 196 16 693 e DE-A 196 16 767 e também sorbitol e manitol acilados e suas misturas, 5 descritos no EP-A 525 239; derivados de açúcar acilados, em particular pentacetilglicose (PAG), pentacetilfrutose, tetracetilxilose e octacetilactose e também glucamina e glicolactona aciladas, opcionalmente alquiladas e/ou lactamas N-aciladas, por exemplo, N-benzoilcaprolactama, que são conhecidas pelos documentos WO 94/27.970, WO 94/28.102, WO 94/28.103, 10 WO 95/00.626, WO 95/14.759 e WO 95/17 498.

Os acilacetais hidrofílicamente substituídos, listados em DE-A 196 16 769 e as acilactamas descritas em DE-A 196 16 770 e WO 95/14 075 podem ser usados, exatamente como as combinações, conhecidas pelo DE-A 44 43 177, de ativadores de branqueamento convencionais.

15 Os ativadores de branqueamento são usados em quantidades geralmente de 0,1 a 10% em peso, preferivelmente de 1 a 9% em peso, mais preferivelmente de 1,5 a 8% em peso, com base na formulação de limpeza total.

Como componente e), as formulações de limpeza inventivas 20 podem compreender mais reforçadores. É possível utilizarem-se reforçadores solúveis em água e insolúveis em água, cuja tarefa principal consiste em ligar cálcio e magnésio.

Os outros reforçadores usados podem ser:

25 ácidos carboxílicos de baixo peso molecular e seu sais, tais como citratos de metal alcalino, em particular citrato trissódico anidro ou diidrato de citrato trissódico, succinatos de metal alcalino, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graxo, oxidissuccinato, alquil ou alquenil dissuccinatos, ácidos glicônicos, oxadiacetatos, carboximetiloxissuccinatos, monossuccinato de tratarato, dissuccinato de tartarato, monoacetato de

tartarato, diacetato de tartarato, ácido α -hidroxipropiônico;

amidos oxidados, polissacarídeos oxidados;

ácidos policarboxílicos homo e copolímeros e seus sais, tais como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros de ácido maleico e ácido acrílico;

polímeros de enxerto de ácidos mono e/ou dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados em monossacarídeos, oligossacarídeos, polissacarídeos ou ácido poliaspártico; outros aminopolicarboxilatos e ácido poliaspártico;

fosfonatos tais como ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, aminotri-(metilnofosfônico ácido), 1-hidroxietileno(1,1-difosfônico ácido), ácido etileno-diaminotetrametilenofosfônico, ácido hexametilenodiaminotetrametilenofosfônico ou ácido dietilenotriamino pentametilenofosfônico;

silicatos, tais como dissilicato de sódio e metassilicato de sódio;

reforçadores insolúveis em água, tais como zeólitos e silicatos em folha cristalinos.

Como componente f), as formulações de limpeza inventivas compreendem uma ou mais enzimas. É possível adicionar ao detergente entre 0 e 8% em peso de enzimas baseadas na formulação total, a fim de aumentar o desempenho do detergente ou para assegurar o desempenho de limpeza da mesma qualidade sob condições mais suaves. As enzimas usadas mais freqüentemente incluem lipases, amilases, celulasas e proteases. Além disso, é também possível, por exemplo, utilizarem-se esterases, pectinases, lactases e peroxidases.

Os agentes de limpeza inventivos podem adicionalmente compreender, como componente g), outros aditivos tais como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de branqueamento, veículos

alcalinos, inibidores de corrosão, desespumadores, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água.

Além dos ou em lugar dos ativadores de branqueamento convencionais listados acima, é também possível que os sulfoniminas conhecidos pelos EP-A 446 982 e EP-A 453 003 e/ou sais de metal de transição ou complexos de metal de transição intensificadores de branqueamento estejam presentes nas formulações de limpeza inventivas, que são conhecidas como catalisadores de branqueamento.

Compostos de metal de transição úteis incluem, por exemplo, os complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio ou molibdênio-*salen* conhecidos pelo DE-A 195 29 905 e seus compostos análogos-N conhecidos pelo DE-A 196 20 267, os complexos de manganês-, ferro-, cobalto-, rutênio- ou molibdênio-carbonila, conhecidos pelo DE-A 195 36 082, os complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio, molibdênio, titânio, vanádio e cobre, que têm ligandos tripodes contendo nitrogênio e são descritos no DE-A 196 05 688, os complexos de cobalto-, ferro-, cobre- e rutênio-amina, conhecidos pela DE-A 196 20 411, os complexos de manganês, cobre e cobalto descritos no DE-A 44 16 438, os complexos de cobalto descritos no EP-A 272 030, os complexos de manganês conhecidos pelo EP-A 693 550, os complexos de manganês, ferro, cobalto e cobre conhecidos pelo EP-A 392 592 e/ou os complexos de manganês descritos no EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 e EP-A 544 519. Combinações de ativadores de branqueamento e catalisadores de branqueamento de metal de transição são conhecidos, por exemplo, pelo DE-A 196 13 103 e WO 95/27 775.

Complexos de manganês binucleares, que compreendem 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (TMTACN), por exemplo $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ são igualmente adequados como catalisadores de branqueamento eficazes. Estes complexos de manganês são

igualmente descritos nos documentos supracitados.

Os catalisadores de branqueamento adequados são preferivelmente complexos ou sais de metal de transição intensificadores de branqueamento do grupo consistindo dos sais e complexos de manganês e dos
5 sais e complexos de cobalto. Mais preferivelmente, são adequados os complexos de cobalto(amina), os complexos de cobalto(acetato), os complexos de cobalto(carbonila), os cloretos de cobalto ou manganês, sulfato de manganês ou $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

Os catalisadores de branqueamento podem ser usados em
10 quantidades de 0,0001 a 5% em peso, preferivelmente de 0,0025 a 1% em peso, mais preferivelmente de 0,01 a 0,25% em peso, com base na formulação de limpeza total.

Como outros constituintes da formulação de limpeza, um ou mais veículos alcalinos podem estar presentes. Veículos alcalinos são
15 hidróxidos de amônio e metal alcalino, carbonatos de amônio e metal alcalino, hidrogeno carbonatos de amônio e metal alcalino, sesquicarbonatos de amônio e metal alcalino, silicatos de amônio e metal alcalino, metassilicatos de amônio e metal alcalino, dissilicatos de amônio e metal alcalino e misturas das substâncias supracitadas, preferência sendo dada à
20 utilização de carbonatos de amônio e metal alcalino e dissilicatos de amônio e metal alcalino, em particular carbonato de sódio, hidrogeno carbonato de sódio, sesquicarbonato de sódio e dissilicatos de β e δ -sódio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y H_2O .

Os inibidores de corrosão usados podem ser protetores de prata do grupo dos triazóis, benzotriazóis, bisbenzotriazóis, aminotriazóis,
25 alquilaminotriazóis e sais ou complexos de metal de transição. Preferência particular é dada à utilização de benzotriazol e alquilaminotriazol. Além disso, os agentes ativos contendo cloro, que distintamente reduzem a corrosão da superfície da prata, freqüentemente utilizam formulações de limpeza. Em detergentes livres de cloro, preferência é dada à utilização de compostos

ativos de redox orgânico contendo nitrogênio, tais como fenóis di e triídricos, por exemplo, hidroquinona, pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, piragalol e derivados destas classes de compostos. Os compostos inorgânicos tipo-salino e -complexo, tais como sais dos metais Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co e Ce, freqüentemente também encontram uso. Preferência é dada neste contexto aos sais de metal de transição que são selecionados do grupo dos sais e/ou complexos de sais de manganês e/ou cobalto, mais preferivelmente do grupo dos complexos de cobalto(amina), os complexos de cobalto(acetato), os complexos de cobalto(carbonila), os cloretos de cobalto ou manganês e de sulfato de magnésio. É igualmente possível utilizarem-se compostos de zinco ou compostos de bismuto para evitar a corrosão da louça, especialmente produzida de vidro.

Os óleos de parafina e óleos de silicone opcionalmente podem ser usados como desespumadores e para proteger plásticos e superfícies metálicas. Os desespumadores são usados geralmente em proporções de 0,001% em peso a 5% em peso. Além disso, corantes, por exemplo, azul de patente, preservativos, por exemplo Kathon CG, perfumes e outras fragrâncias, podem ser adicionados à formulação de limpeza inventiva.

Um exemplo de uma carga adequada é sulfato de sódio.

A presente invenção também fornece pós misturados ou grânulos misturados, para uso em formulações de limpeza para lavagem de louça e máquina, compostos de

- a) de 30 a 95% em peso dos copolímeros, como definido acima, compostos de componentes a1), a2) e, se apropriado, a3) e a4),
- b) de 5 a 70% em peso de agentes complexantes, selecionados do grupo consistindo de ácido nitriloacético, ácido etilenodiaminotetracético, ácido dietilenotriaminopentacético, ácido hidroxietilenodiaminotriacético e ácido glicino-N,N-diacético e seus derivados, ácido glutâmico ácido N,N-diacético, iminodissuccinato,

hidroxiiminodissuccinato, S,S-etilenodiaminodissuccinato e ácido diacético ácido aspártico e também os sais das substâncias antes mencionadas.

e, se apropriado,

- 5 c) de 0 a 20% em peso de um polietileno glicol, de um tensoativo não-iônico ou de uma sua mistura.

Como componente (c), é possível, com preferência, utilizar-se polietileno glicol, mais preferivelmente tendo um peso molecular médio (peso molecular médio ponderal) de 500 a 30.000 g/mol.

- 10 O polietileno glicol usado como componente (c) tem preferivelmente grupos finais OH e/ou grupos finais C₁-C₆ alquila. Na mistura inventiva, preferência particular é dada à utilização, como componente (c), de um polietileno glicol que tenha grupos finais OH e/ou metila.

- 15 O polietileno glicol preferivelmente tem um peso molecular (peso molecular médio ponderal) de 1000 a 5000 g/mol, muitíssimo preferivelmente de 1200 a 2000 g/mol.

- 20 Compostos adequados, utilizáveis como componente (c), são tensoativos não-iônicos. Estes são preferivelmente selecionados do grupo consistindo de álcoois primários alcoxilados, álcoois graxos alcoxilados, alquilglicosídeos, alquil ésteres do ácido graxo alcoxilados, óxidos de amina e amidas do ácido graxo poli-hidróxi.

- 25 Os tensoativos não-iônicos usados são álcoois preferivelmente alcoxilados, vantajosamente etoxilados, especialmente primários, tendo preferivelmente de 8 a 18 átomos de carbono e uma média de 1 a 12 mol de óxido de etileno (EO) por mole de álcool, em que o radical álcool pode ser linear ou preferivelmente 2-metil-ramificado, ou pode compreender radicais lineares ou ramificados em uma mistura, como estão tipicamente presentes em radicais álcool oxo. Entretanto, é dada preferência em particular a etoxilatos com radicais lineares de álcoois de origem nativa com de 12 a 18 átomos de carbono, por exemplo, de álcool de coco, álcool de palma, álcool

graxo de sebo ou oleil álcool, e uma média de 2 a 8 EO por mole de álcool. Os álcoois etoxilados preferidos incluem, por exemplo, álcoois $C_{12}-C_{14}$ com 3 EO, 4 EO ou 7 EO, álcoois C_9-C_{11} com 7 EO, álcoois $C_{13}-C_{15}$ com 3 EO, 5 EO, 7 EO ou 8 EO, álcoois $C_{12}-C_{18}$ com 3 EO, 5 EO ou 7 EO e suas misturas, tais como misturas de álcool $C_{12}-C_{14}$ com 3 EO e álcool $C_{12}-C_{14}$ com 7 EO. Os graus de etoxilação especificados são médias estatísticas que podem ser um número inteiro ou fracional para um produto específico. Etoxilatos de álcool preferidos têm uma distribuição homóloga estreitada (“etoxilatos de estreita faixa”, NRE).

Os pós misturados ou grânulos misturados inventivos são preparados misturando-se os componentes (a), (b) e (c) como um pó, aquecendo-se a mistura e ajustando-se as propriedades do pó no subsequente processo de esfriamento e conformação.

É também possível granular os componentes (a) e (b) com o componente (c) já fundido e, subsequente, esfriá-los. A solidificação e conformação subsequentes são efetuadas de acordo com os processos conhecidos de acabamento em fusão, por exemplo, por empastilhamento ou em correias de esfriamento com, se requerido, etapas a jusante para ajustar as propriedades do pó, tais como moagem e peneiramento.

Os pós misturados ou grânulos misturados inventivos podem também ser preparados dissolvendo-se os componentes (a), (b) e (c) em um solvente e secando-se por pulverização a mistura resultante, que pode ser seguido por uma etapa de granulação. Neste caso, os componentes (a) a (c) podem ser dissolvidos separadamente, em cujo caso as soluções são subsequentemente misturadas ou uma mistura de pós dos componentes pode ser dissolvida em água. Os solventes usados podem ser todos daqueles que podem dissolver os componentes (a), (b) e (c). Preferência é dada à utilização, por exemplo, de álcoois e/ou água, mais preferivelmente água.

A invenção é ilustrada em detalhes pelos exemplos que

seguem.

Exemplos

Exemplos 1 a 3 e exemplos comparativos C1 a C3

- 5 Para testar as combinações inventivas dos copolímeros e agentes complexantes, as seguintes formulações foram usadas (tabela 1):

Ingredientes	Formulação [% em peso]
Sal Na do ácido metilglicinodiacético	22,2
Citrato sódico • H ₂ O	11,1
Carbonato de sódio	35,6
Carbonato hidrogenado de sódio	
Dissilicato de sódio (x Na ₂ O) • y SiO ₂ ; x/y = 2,65; 80%)	5,6
Percarbonato de sódio (Na ₂ CO ₃ • 1,5 H ₂ O ₂)	11,1
Tetracetilenodiamina (TAED)	3,3
Tensoativo não-iônico de baixa formação de espumação, baseado em alcoxilatos de álcool graxo	5,6
Copolímero	5,6

O teste foi realizado sob as condições de teste abaixo:

- Lavadora de louça Miele G 686 SC
- Ciclos de lavagem 2 ciclos de lavagem, 55 °C Normal (sem pré-lavagem)
- 10 Louça: Facas (facas de mesa WMF Berlin, monobloco) e copos de vidro (Matador da Ruhr Kristall), pratos plásticos (pratos SAN da Kayser); louça de lastro: 6 pratos de sobremesa pretos

Temperatura de enxágüe: 65 °C

- 15 Dureza da água 25 °GH (correspondendo a 445 mg de CaCO₃/kg)

Em alguns experimentos, em cada caso 50 g de sujeira de lastro IKW, de acordo com SÖFW-Journal, 124, 14/98, p. 1029, foram introduzidas dentro da lavadora de louça no início do experimento.

Os seguintes polímeros foram usados:

- 20 Polímero 1: Copolímero de ácido acrílico, ácido maleico e alil álcool, etoxilado com 16,6 mol de EO/mol de alil álcool, em uma relação molar de 82,5: 15: 2,5, valor K = 74,5, medido em pH 7 em solução de 1%

em peso a 25 °C.

Polímero 2: Copolímero de ácido acrílico e glicerol monoalil éter, etoxilado com 20 mol de EO/mol de glicerol monoalil éter, em uma relação molar de 97,7: 2,3, valor K = 61,7, medido em pH 7 em 1% em peso de solução aquosa a 25 °C,

Polímero 3: Ácido poliacrílico com um peso molecular Mw de 8000 g/mol,

Polímero 4: Copolímero de ácido acrílico e alil álcool, etoxilado com 16,6 mol de EO/mol de alil álcool, em uma relação molar de 99,2: 0,8, valor K = 34,3, medido a pH 7 em 1% em peso de solução aquosa a 25 °C com um peso molecular Mw de 12.500 g/mol.

A Tabela 2 lista as condições de teste dos exemplos 1 a 3 e dos exemplos comparativos C1 a C3:

Tabela 2:

Exemplo	Sujeira	Polímero
1	Sim	Polímero 1
2	Sim	Polímero 2
C1	Sim	Polímero 3
3	Não	Polímero 1
C2	Não	Polímero 3
C3	Não	Polímero 4

A louça foi avaliada 18 h após a limpeza por classificação visual em uma caixa de luz que tinha um revestimento preto, farol de halogênio e placa perfurada, empregando-se uma escala de 10 (muito bom) a 1 (muito ruim). A marca mais elevada de 10 corresponde a superfícies livres de película e de gotas; das marcas < 3, as películas e gotas são discerníveis mesmo sob iluminação ambiente normal e são assim consideradas como desagradáveis.

Os resultados dos experimentos da lavagem são compilados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Exemplo	Avaliação (nota)		
	Película sobre as facas	Película sobre os copos	Película sobre plástico
1	6,0	7,5	1,4
2	5,8	7,0	1,4
C1	5,6	6,7	1,4
3	4,4	4,4	1,7
C2	3,5	3,4	1,7
C3	4,1	3,8	1,7

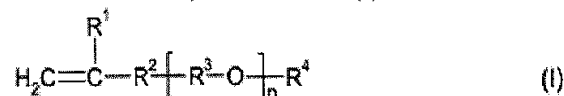
Os experimentos mostram que o uso dos copolímeros inventivos, em combinação com agentes complexantes selecionados, pode distintamente reduzir a formação de película, especialmente em vidro e aço

5 inoxidável.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de limpeza livre de fosfato para lavagem de louça em máquina, caracterizada pelo fato de compreender, como componentes:

- 5 a) de 1 a 20% em peso de copolímeros de
 a1) de 50 a 99,5% em mol de um ácido monocarboxílico, monoetilenicamente insaturado e/ou um seu sal,
 a2) de 0,5 a 20% em mol de um monômero alcoilado, monoetilenicamente insaturado, de fórmula (I)



10 em que cada uma das variáveis é definida como segue:

R^1 é hidrogênio ou metila;

R^2 é $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{NR}^5$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-\text{CH}_2-\text{O}-$ ou $-\text{CONH}-$;

R^3 são radicais C_2 - C_4 -alquilenos idênticos ou diferentes, que
 15 podem ser dispostos em uma maneira semelhante a bloco ou aleatória, a proporção de radicais etileno sendo de pelo menos 50% em mol;

R^4 é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, $-\text{SO}_3\text{M}$ ou $-\text{PO}_3\text{M}_2$;

R^5 é hidrogênio ou $-\text{CH}_2-\text{CR}^1=\text{CH}_2$;

R^6 é $-\text{O}-[\text{R}^3-\text{O}]_n-\text{R}^4$, em que os radicais $-\text{R}^3-\text{O}$ podem ser
 20 diferentes dos outros radicais $-\text{R}^3-\text{O}$ presentes na fórmula I;

R^7 é hidrogênio ou etila;

M é metal alcalino ou hidrogênio;

n é de 4 a 250;

x é 0 ou 1,

25 a3) de 0 a 50% em mol de um ácido dicarboxílico, monoetilenicamente insaturado, de um seu anidrido e/ou sal,

a4) de 0 a 20% em mol de um outro monômero

copolimerizável, monoetilenicamente insaturado,

em que o copolímero tem um peso molecular médio M_w de 30.000 a 500.000 g/mol e um valor K de 40 a 150, medido em pH 7 em solução aquosa de 1% em peso a 25 °C,

5 b) de 1 a 50% em peso de agentes complexantes selecionados do grupo consistindo de ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminotetracético, ácido dietilenotriaminopentacético, ácido hidroxietilenodiaminotriacético e ácido glicino-N,N-diacético e seus derivados, ácido N,N-diacético ácido glutâmico, iminodissuccinato, 10 hidroxiiiminodissuccinato, ácido S,S-etilenodiaminodissuccínico e ácido diacético ácido aspártico e também os sais das substâncias acima mencionadas,

c) de 1 a 15% em peso de tensoativos não-iônicos de baixa formação de espuma,

15 d) de 0,1 a 30% em peso de branqueadores e, se apropriado, ativadores de branqueamento,

e) de 0 a 60% em peso de outros reforçadores,

f) de 0 a 8% em peso de enzimas,

g) de 0 a 50% em peso de um ou mais de outros aditivos, tais 20 como tensoativos aniônicos ou zwitteriônicos, catalisadores de branqueamento, veículos alcalinos, inibidores de corrosão, desespumadores, corantes, fragrâncias, cargas, solventes orgânicos e água,

a soma dos componentes a) a g) compondo até 100% em peso.

2. Formulação de limpeza livre de fosfato de acordo com a 25 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o agente complexante b) ser ácido metilglicinodiacético e/ou seus sais.

3. Pó misturado ou grânulo misturado para uso em formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina, caracterizado pelo fato de ser composto de

a) de 30 a 95% em peso dos copolímeros como definidos na reivindicação 1 compostos de componentes a1), a2) e, se apropriado, a3) e a4),

5 b) de 5 a 70% em peso de agentes complexantes, selecionados do grupo consistindo de ácido nitriloacético, ácido etilenodiaminotetracético, e derivados de ácido glicino-N,N-diacético, ácido glutâmico ácido N,N-diacético, ácido iminodissuccínico, ácido hidroxiiiminodissuccínico, ácido S,S-etilenodiaminodissuccínico e ácido diacético ácido aspártico e também os sais dos ácidos supracitados,

10 c) de 0 a 20% em peso de um polietileno glicol, de um tensoativo não-iônico ou de uma sua mistura.

4. Uso de uma combinação de copolímeros como definidos na reivindicação 1, composta dos componentes a1), a2) e, se apropriado, a3) e a4), e agentes complexantes b) selecionados do grupo consistindo de ácido
15 nitriloacético, derivados de ácido etilenodiaminotetracético e ácido glicino-N,N-diacético, ácido N,N-diacético ácido glucâmico, ácido iminodissuccínico, ácido hidroxiiiminodissuccínico, ácido S,S-etilenodiaminodissuccínico e ácido diacético ácido aspártico e também os sais dos ácidos acima mencionados, caracterizado pelo fato de ser como um
20 aditivo inibidor de incrustação em formulações de limpeza para lavagem de louça em máquina.

RESUMO

“FORMULAÇÃO DE LIMPEZA LIVRE DE FOSFATO, PÓ MISTURADO OU GRÂNULO MISTURADO PARA USO EM FORMULAÇÕES DE LIMPEZA E, USO DE UMA COMBINAÇÃO DE COPOLÍMEROS”

5 A invenção refere-se a uma formulação de limpeza livre de fosfato para lavagem de louça em máquina, compreendendo, como componentes: a) 1 a 20% em peso de copolímeros de a1) 50 a 99,5% em mol de um ácido monocarboxílico monoetilenicamente e/ou um seu sal, a2) 0,5 % em mol de um monômero alcoxilado, monoetilenicamente insaturado de fórmula (I), a3) 0 a 50% em mol de um ácido dicarboxílico monoetilenicamente insaturado, um anidrido e/ou um seu sal, a4) 0 a 20% em mol de um outro monômero copolimerizável, monoetilenicamente insaturado, em que o copolímero tem um peso molecular médio Mw de 30.000 a 500.000 g/mol e um valor K de 40 a 150, medido em pH 7 em concentração de 1% em peso de solução aquosa a 25 °C, b) 1 a 50% em peso de agentes complexantes escolhidos dentre o grupo consistindo de ácido nitriloacético, ácido etilenodiaminotetracético, ácido dietilenotriaminopentacético, ácido hidroxi-etilenodiaminotriacético e ácido glicina-N,N-diacético e seus derivados, ácido glutâmico-ácido N,N-diacético, iminodissuccinato, 15 hidroxiiiminodissuccinato, S,S-etilenodiaminodissuccinato e ácido aspártico-ácido diacético e os sais das substâncias acima mencionadas, c) 1 a 15% em peso de tensoativos não-iônicos de baixa formação de espuma, d) 0,1 a 30% em peso de branqueadores e, opcionalmente, ativadores de branqueamento, e) 0 a 60% em peso de outros encorpadores, f) 0 a 8% em peso de enzimas, g) 0 a 50% em peso de um ou mais de outros aditivos, em que a soma dos componentes a) a g) é de 100% em peso.