



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0923668-6 B1



(22) Data do Depósito: 09/02/2009

(45) Data de Concessão: 14/05/2019

(54) Título: PRODUTO PARA INSTALAÇÕES SANITÁRIAS, SEUS USOS E CONJUNTO DE LIMPEZA PARA VASO SANITÁRIO COMPREENDENDO O MESMO

(51) Int.Cl.: C11D 1/00; C11D 3/37; C11D 17/00.

(30) Prioridade Unionista: 14/10/2008 DE 10 2008 051 173.0; 29/02/2008 DE 10 2008 012 092.8.

(73) Titular(es): BUCK-CHEMIE GMBH.

(72) Inventor(es): JOACHIM LEIPOLD; EDGAR JAESCHKE; MATTHIAS FRITZ.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009000873 de 09/02/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/106220 de 03/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/12/2010

(62) Pedido Original do Dividido: PI0907965-3 - 09/02/2009

(57) Resumo: PRODUTO PARA INSTALAÇÕES SANITÁRIAS, SEUS USOS E CONJUNTO DE LIMPEZA PARA VASO SANITÁRIO COMPREENDENDO O MESMO. A presente invenção refere-se a um produto para instalações sanitárias, produto esse que pode ser aplicado diretamente em objeto sanitário, ficando fixo a este, e só sendo removido após um elevado número de escargas, em que o produto contém cargas, assim como um agente de adesão, em que o agente de adesão é um derivado de polialquileno, um derivado de poliestireno hidrogenado, um sistema à base de silicone, um copolímero do grupo dos monoalquilésteres de poli(metil vinil éteres/anidridos arboxílicos), um homopolímero olefínico ou um copolímero de duas ou mais lefinas, em que os homopolímeros ou copolímeros olefínicos podem estar parcialmente hidrogenados, parcialmente oxidados ou possuir outros grupos funcionais de moléculas de enxerto, ou uma polialquilenoimina, também na forma alcoxilada, uma poliéteramina (aminas alcoxiladas) ou um alquilcarboxilato de poligliceril-poliéter ou polímeros ou derivados contendo os referidos grupos poliméricos e a viscosidade do produto seja, pelo menos, 30 Pa.s, determinada através de um viscosímetro de Haake, de placas paralelas, com o diâmetro de placa de 10 mm, a uma taxa de corte de $2,62 \text{ s}^{-1}$ a uma temperatura de 20198°C , e o produto é tão (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PRODUTO PARA INSTALAÇÕES SANITÁRIAS, SEUS USOS E CONJUNTO DE LIMPEZA PARA VASO SANITÁRIO COMPREENDENDO O MESMO"**.

Dividido do pedido de patente PI 0907965-3, depositado em
5 09.02.2009.

A presente invenção refere-se a um produto adesivo para aplicação em instalações sanitárias, em especial, para aplicação em objetos sanitários como, por exemplo, sanitários.

Estes produtos são viscosos, em geral, têm uma consistência
10 de pasta, que é aplicada, por exemplo, a partir do correspondente recipiente diretamente na superfície do objeto sanitário, aderem a estas superfícies e somente após um grande número de ciclos de descarga são removidos.

Da WO 99/66017 são conhecidos produtos sanitários adesivos
15 para limpar e perfumar e que contêm agentes tensoativos, água, fragrâncias e agentes de adesão. Após a aplicação diretamente sobre o objeto sanitário, estes produtos sanitários só são removidos após um elevado número de ciclos de descarga.

Na EP 1 325 103 B1, é apresentado um outro desenvolvimento
20 destes produtos sanitários adesivos com superfícies planas, em consequência da adição de alcoóis polivalentes.

Na EP 1 318 191 B1, são descritos outros produtos sanitários adesivos à base de óxidos de oligoalquilenos ou óxidos de polialquilenos contendo copolímeros em bloco, ou ariletoxilatos ou alquil-ariletoxilatos como
25 agentes de adesão e na DE 10 2004 056 554 A1 são descritos produtos sanitários adesivos contendo agentes de branqueamento.

Os produtos sanitários adesivos conhecidos podem ser aplicados, de modo fácil e higiênico com um dispositivo adequado, aderem à superfície do objeto sanitário, não deformam e mesmo por ação da água não
30 se descolam e só ao fim de inúmeras descargas são completamente dissolvidos.

A principal vantagem destes produtos sanitários adesivos con-

siste em evitar a utilização adicional de suportes, como os suportes sanitários em forma de cesto, cuja utilização é considerada por parte do consumidor como pouco higiênica, em especial, durante o processo de substituição do produto sanitário e durante a limpeza do banheiro.

5 Nos últimos anos, a indústria dos tradicionais produtos em bloco para limpar e perfumar sanitários, que são utilizados em suportes em forma de cesto, colocou à disposição uma variedade de produtos com múltiplas fases:

10 Assim, por exemplo, na WO 00/23558 são descritos produtos com uma fase de agente de branqueamento adicional, na EP 1 418 225 A1 são descritos produtos com uma fase em bloco do produto de limpeza e uma fase em gel e na WO 00/58434 são descritos blocos de produtos de limpeza com uma fase contendo sais solúveis em água e uma fase contendo sais insolúveis em água.

15 Tais produtos com múltiplas fases conseguem satisfazer melhor as exigências dos consumidores, repartindo as diferentes funções de limpar e perfumar por várias fases, por exemplo, uma fase específica para perfumar intensamente e uma fase específica exclusivamente para limpar.

20 A presente invenção tem como objetivo colocar à disposição um produto sanitário que possa ser aplicado de forma fácil e higiênica, que possa ser universalmente utilizado e que vá de encontro aos desejos do consumidor no que se refere ao perfume intenso e à limpeza eficaz.

O problema é solucionado através das características descritas na reivindicação 1.

25 Surpreendentemente, verificou-se que um produto com uma viscosidade de, pelo menos, 30 Pa.s, determinada com um viscosímetro Haa-ke, de placas paralelas, com um diâmetro de placa de 10 mm, para uma taxa de corte de $2,62 \text{ s}^{-1}$ e a uma temperatura de 20°C , que contenha cargas, assim como um agente de adesão, podendo este agente de adesão ser um
30 derivado de poliestireno hidrogenado, um homopolímero de olefinas ou um copolímero de duas ou mais olefinas, em que os homopolímeros e os copolímeros de olefinas podem estar parcialmente hidrogenados, sendo estes

compostos possíveis de ser aplicados diretamente no objeto sanitário, ficando fixos e sendo removidos somente após um elevado número de ciclos de descarga, mas também, devido às suas propriedades adesivas, servir para fixar produtos em bloco em sanitários.

5 Os agentes de adesão específicos permitem que o produto adira à superfície do sanitário, podendo fixar-se à superfície do agente de adesão outros materiais, como, por exemplo, produtos em bloco, como, por exemplo, com substâncias ativas para limpar ou perfumar. Estes agentes de adesão caracterizam-se por, os produtos contendo estes agentes de adesão
10 poderem ser enxaguados não deixando resíduos e pelos produtos contendo estes agentes de adesão não serem sensíveis a variações das proporções do agente de adesão em relação aos agentes de carga.

Pela adição de cargas adequadas consegue-se ajustar, por exemplo, a viscosidade e/ou a capacidade de enxaguamento do produto e
15 consegue-se conferir o perfume e a cor desejadas para o produto.

Através do produto da invenção abre-se uma ampla gama de utilizações:

Na utilização do produto como "adesivo puro", o produto é utilizado como substituto dos suportes sanitários em forma de cesto que são
20 considerados pelo consumidor como sendo pouco higiênicos. Aos agentes adesivos aplicados sobre a superfície do sanitário podem ser fixados produtos em bloco contendo substâncias ativas com funções específicas, como blocos sanitários usuais com uma ou mais fases, blocos sanitários com uma fase de perfume, pastilhas ambientadoras, blocos sanitários com agentes de
25 branqueamento etc., em que o adesivo substitui, de forma higiênica, os suportes sanitários em forma de cesto, sendo removidos nas sucessivas descargas conjuntamente com o produto em bloco a ele fixado. Evidentemente que também podem ser fixadas ao produto adesivo pastilhas compactadas a partir de pós ou de granulados ou mesmo compostos ativos contendo plásticos
30 solúveis ou insolúveis em água.

Nesta utilização o produto apresenta, pelo menos, um dos agentes de adesão da invenção e um espessante. Como, em geral, os agentes

de adesão da invenção são líquidos viscosos, é necessária a adição de um espessante como agente de carga, de modo a atingir-se a viscosidade desejada de, pelo menos, 30 Pa.s.

5 Evidentemente que a estas composições de base com agentes de adesão e espessante ainda podem ser adicionados outros componentes, como corantes, agentes ambientadores, eventualmente agentes tensoativos, agentes de espuma etc.

10 Numa variação da primeira forma de realização, o produto apresenta, além do agente de adesão e do espessante, também um perfume, pelo que pode ser utilizado simultaneamente para fixar e para perfumar.

15 Na segunda forma de realização, o produto adesivo contém o agente de adesão da invenção e como carga agentes tensoativos, de modo que, através da escolha adequada do tipo e da concentração do tensoativo e, eventualmente, de outros aditivos, ele próprio pode desempenhar a função de limpeza. Através do efeito adesivo, é possível a fixação no sanitário de outras substâncias ativas desejáveis, por exemplo, um agente ambientador, uma pastilha de agente de branqueamento, uma pastilha descalcificante, um suporte publicitário etc.

20 Assim, o consumidor, com o produto adesivo de limpeza pode, por exemplo, escolher a fragrância que corresponda aos seus desejos do momento e pressionar a correspondente pastilha ambientadora no adesivo de limpeza, de modo a que esta fique fixa, por exemplo, de modo a perfumar o banheiro na semana ou nas duas semanas seguintes.

25 O produto adesivo da invenção possibilita mesmo a comercialização do produto adesivo conjuntamente com uma série de pastilhas ou géis ambientadores, pastilhas de agentes de branqueamento, pastilhas descalcificantes, pastilhas de limpeza profunda etc., na mesma embalagem tendo, deste modo, o consumidor possibilidade de personalizar o produto adesivo.

30 Assim, caso o consumidor deseje um branqueamento adicional, fixa, por exemplo, uma pastilha de branqueamento à superfície do produto adesivo.

Assim, caso o consumidor deseje uma limpeza especialmente e-

ficaz e intensiva do sanitário, pode, adicionalmente, fixar uma pastilha de limpeza ao adesivo de limpeza. É mesmo possível a preparação de produtos multicamada, constituídos pelas camadas adesivo-função-adesivo-função.

5 Apesar de os produtos até agora conhecidos e anteriormente descritos apresentarem uma boa e duradoura capacidade de adesão ao objeto sanitário, não é, no entanto, possível efetuar a "fixação" de um outro produto nos produtos sanitários adesivos até agora conhecidos.

Além da utilização na área dos produtos de higiene para banheiro, o produto também pode ser utilizado como cola a frio que devido aos tensoativos adicionados, pode ser removido com água. O produto pode ser utilizado como cola a frio em instalações sanitárias, por exemplo, para fixar objetos em mictórios, mas também em lavatórios ou em ladrilhos em chuveiros ou em cozinhas, restaurantes, matadouros ou outros locais onde se utiliza água para enxaguamento.

15 Através da utilização da cola a frio em locais onde é enxaguado com água, ocorre, conjuntamente e em simultâneo com a remoção do adesivo, uma limpeza devido ao tensoativo fixo ao adesivo.

É igualmente possível a utilização do produto da invenção em instalações de lavagem automática de automóvel ou para aplicação em efluentes ou ralos, por exemplo, como ambientador temporário.

O produto da invenção também pode ser utilizado na forma de pasta removível com água para fixação de animais e insetos daninhos contra pragas ou para fixação a vidros ou fachadas expostos à chuva, de modo que o produto se vá libertando progressivamente.

25 Os componentes individuais do produto da invenção são, em seguida descritos:

Os agentes de adesão derivados do poliestireno são sobretudo derivados do poliestireno reticulados transversalmente e dissolvidos em óleo mineral, em especial de copolímeros de alquilenostireno, como, por exemplo, copolímeros de butileno/etileno/estireno hidrogenados e de copolímeros de etileno/propileno/estireno hidrogenados, que podem ser obtidos, por exemplo, na firma Penreco sob a marca comercial de Versagel M750 ou Ver-

sagel M1600.

Além disso, como agentes de adesão podem ser utilizados homopolímeros e copolímeros solúveis em água de duas ou mais olefinas. Nestes compostos incluem-se, por exemplo, a borracha de polibutadieno, os co-polímeros de estireno-butadieno em bloco, assim como os poliisoprenos. Também podem ser utilizados os "polímeros aleatórios (em bloco)" que são produzidos por adição 1,3 de butadieno ou isopreno ao estireno ou ao α -metil-estireno, os homopolímeros ou copolímeros do etileno e propileno, como os terpolímeros de etileno-propilenodieno, a borracha natural e os polímeros de norborneno, como o polidiciclopentadieno. Os homopolímeros e copolímeros de olefinas podem estar parcialmente hidrogenados.

Evidentemente, no produto da invenção, também podem ser utilizadas combinações dos referidos agentes de adesão.

O agente de adesão causa a aderência do produto à superfície do objeto sanitário. Os produtos da invenção aderem tanto a superfícies secas como a superfícies úmidas.

Além disso, os agentes de adesão específicos permitem também que o produto aplicado seja adesivo à sua superfície, de modo a que é possível fixar outros agentes à superfície do produto adesivo.

Em geral, o agente adesivo também forma uma estrutura do tipo reticular, de modo que, mesmo submetido a uma forte ação da descarga de água, mantém a sua forma.

A concentração de agente de adesão a utilizar depende do correspondente tipo de composto e da capacidade de reticulação do agente de adesão e situa-se, em geral, entre 2% (m/m) e 60% (m/m), de preferência, entre 7% (m/m) e 50% (m/m), em especial, entre 8% (m/m) e 40% (m/m).

Além disso, o produto da invenção contém compostos de carga, que podem ser agentes tensoativos, espessantes, compostos ambientadores, corantes, sais, estabilizadores de espuma, intensificadores de espuma, geradores de espuma e compostos naturais poliméricos.

Em princípio, como agentes tensoativos podem ser utilizados todos os tensoativos conhecidos, aniônicos e/ou catiônicos e/ou não iônicos

e/ou anfotéricos, sendo preferidos os agentes tensoativos em pó até aos agentes tensoativos em forma de pasta muito espessa. A percentagem de agentes tensoativos no produto deve situar-se entre 0% (m/m) e 80% (m/m), de preferência, entre 10% (m/m) e 60% (m/m), em especial entre 25% (m/m) e 45% (m/m).

Na presente invenção, os agentes tensoativos aniônicos possuem várias finalidades; por um lado, em matrizes poliméricas não solúveis em água, servem para emulsionar a matriz polimérica sem eliminar completamente a capacidade de adesão. Por outro lado, contribuem essencialmente para a plastificação do polímero de partida (agente de adesão), atuando como um agente para aumentar a viscosidade (espessante). De preferência, os agentes tensoativos aniônicos também devem ser fortemente espumantes, de modo a exibir um efeito de limpeza óptico, por exemplo em sanitários. Por último, é desejável que o agente tensoativo possua uma boa capacidade de limpeza, que é favorecida por uma boa capacidade de reticulação.

Como agentes tensoativos são utilizados, de preferência, um ou mais compostos dentre os sais de ácidos carboxílicos, de ésteres parciais do ácido sulfúrico e de ácidos sulfônicos, de preferência sais de ácidos graxos ou ácidos alquilsulfúricos graxos e de ácidos alquilarilsulfônicos. Usualmente, a distribuição da cadeia de carbono do tensoativo aniônico situa-se na gama de 6 a 40, de preferência 8 a 30, em especial de 12 e 22 átomos de carbono.

Como tensoativos aniônicos também podem ser utilizados ácidos carboxílicos (C6 a C22) na forma de sais metálicos (de preferência, sais alcalinos) e misturas naturais ou sintéticas destes, assim como sais alcalinos de ésteres parciais do ácido sulfúrico e alcoóis de cadeia longa.

Um outro tipo de agentes tensoativos aniônicos, que podem ser utilizados na invenção, são os sais alcalinos de ácidos alquil éter sulfúricos. Os ácidos alquil éter sulfúricos são sintetizados, tal como os ácidos alquilsulfúricos a partir de alcoóis graxos, os quais são feitos reagir com óxido de etileno até aos correspondentes etoxilatos de alcoóis graxos. Em alternativa ao óxido de etileno também pode ser utilizado o óxido de propileno. A sub-

sequente sulfonação conduz aos correspondentes ácidos alquil éter sulfúricos.

No âmbito da presente invenção, como agentes tensoativos aniônicos, também podem ser utilizados sais alquílicos de ácidos alcanossulfônicos ou ácidos olefinossulfônicos. Os ácidos alcanossulfônicos podem conter o grupo sulfônico em posição terminal (ácidos alcanossulfônicos primários) ou no meio da cadeia de carbono (ácidos alcanossulfônicos secundários). Exemplos típicos são os alquilbenzenossulfonatos, sendo especialmente preferidos os alquilbenzenossulfonatos lineares (LAS).

Os agentes tensoativos aniônicos anteriormente mencionados podem ser utilizados na forma neutra isoladamente ou em misturas.

De acordo com a invenção, a fase de tensoativo contém, de preferência, uma percentagem em laurilsulfato entre 10% (m/m) e 90% (m/m), em especial entre 40% (m/m) e 85% (m/m), em relação ao seu peso.

Como agentes tensoativos não iônicos podem ser utilizados alcoóis alcoilados, de preferência alcoóis etoxilados, em especial alcoóis primários com, de preferência, 8 a 18 átomos de carbono e com uma média de 1 a 12 mols de óxido de etileno (EO) por molécula de álcool, nos quais o grupo álcool pode ser linear ou, de preferência, ramificado na posição 2 com um grupo metila ou grupos lineares e ramificados com um grupo metila misturado, assim como os que existem usualmente em grupos oxoalcoóis. No entanto, são especialmente preferidos alcoóis etoxilados com cadeias lineares de alcoóis de origem natural com 12 a 18 átomos de carbono, como por exemplo, álcool de coco, álcool palmítico, álcool sebáceo ou álcool oleico, possuindo, de preferência, em média 2 a 8 unidades de óxido de etileno por mol de álcool. Adicionalmente a estes tensoativos não iônicos podem ser utilizados alcoóis graxos com mais de 12 unidades de óxido de etileno. Exemplos destes são os alcoóis sebáceos com 14, 25, 30 ou 40 unidades de óxido de etileno.

Agentes tensoativos não iônicos que podem ser utilizados são alquilglicósidos com a fórmula geral alquil-O(G), em que alquila é um grupo alifático primário, de cadeia linear ou de cadeia ramificada com grupos meti-

la, em especial um grupo alifático ramificado com um grupo metila numa posição 2, com 8 a 22, de preferência, com 12 a 18 átomos de carbono, e G designa uma unidade glicosídica com 5 ou 6 átomos de carbono, de preferência a glicose.

5 Um outro grupo de agentes tensoativos não iônicos, que pode ser utilizado tanto como agente tensoativo não iônico individualmente ou conjuntamente com outros agentes tensoativos não iônicos, são os ésteres alquílicos de ácidos graxos alcoxilados, de preferência, etoxilados ou etoxilados e propoxilados, de preferência, com 1 a 4 átomos de carbono na cadeia alquílica, em especial ésteres metílicos de ácidos graxos. Também podem ser utilizados agentes tensoativos não iônicos do tipo dos óxidos de amina, como por exemplo *N*-óxido de cocoalquil-*N,N*-dimetilamina e óxido de *N*-sabacialquil-*N,N*-di-hidroxietilamina ou alcanolamidas.

10 A percentagem do ou dos agentes tensoativos não iônicos na totalidade da fase de tensoativo pode ser até 50%, de preferência até 30%, em especial até 25%.

Caso seja desejável, a fase de tensoativo pode conter também agentes tensoativos catiônicos ou anfotéricos e zwitteriônicos. Exemplos de agentes tensoativos anfotéricos são as amidopropilbetainas de ácidos graxos com C5 a C21, mas também os anfodiacetatos.

20 Os agentes tensoativos catiônicos são utilizados, de preferência, em formulações ácidas conjuntamente com substâncias com ação bactericida. Os agentes tensoativos zwitteriônicos são a título de exemplo descritos como compostos de amônio, compostos de fosfônio ou de sulfônio quaternários, ligados através de pontes alifáticas a um outro grupo aniônico, como o carbóxi, sulfonato, sulfato, fosfato ou fosfonato.

25 Como agentes de espuma podem ser adicionados ao produto outros olefinossulfonatos, etersulfatos ou metiltaurina. Caso se pretendam agentes de espuma fortes, 1% a 50%, em especial 1% a 25% da fase de tensoativo pode ser substituída por um ou mais agentes de espuma, por exemplo, do grupo das betainas, dos alquil éter sulfatos alcoxilados ou dos derivados do ácido lactobiônico. Estes agentes de espuma podem ser as

amidopropilbetaínas de ácidos gordos com uma cadeia de C5 a C21, como, por exemplo, cocoamidopropilbetaína, sais de metal alcalinos ou sais de amônio do lauril éter sulfato com 1 a 5 unidades de óxido de etileno, do lactobionococoilamida, do lactobiono-oleilamida, do lactobionossabacilamida, etc. ou misturas destes. Estes agentes de espuma conseguem-se incorporar facilmente no adesivo. De preferência, utilizam-se cotensoativos na forma sólida, de preferência na forma de pó ou com uma viscosidade elevada.

Além dos componentes da invenção, o adesivo pode conter outros componentes usuais, por exemplo, sais, agentes desinfectantes (por exemplo, precursores de oxigênio ou de cloro), conservantes, como, por exemplo, derivados da isotiazolona, estabilizadores de espuma, como, por exemplo, alcanolamidas, agentes de hidrofobização, como, por exemplo, óleos minerais ou silanos ou siloxanos (parcialmente) metilados, agentes dispersantes de cálcio, como os sais de sódio de ácidos policarboxílicos ou corantes.

Através da adição de óleos de perfume ou compostos ambientadores, o adesivo também pode ser utilizado como ambientador da atmosfera envolvente.

Como óleo de perfume ou compostos ambientadores podem ser utilizados aromatizantes individuais, por exemplo, produtos de síntese de aldeídos, alcoóis, ésteres, éteres, cetonas e hidrocarbonetos. Os aromatizantes do tipo ésteres são, por exemplo, o acetato de benzila ou formato de benzila. Os éteres podem ser, por exemplo o éter benzil-etílico, dentro dos aldeídos, por exemplo, a citronela, dentro das cetonas, por exemplo, a α -isometilionona, dentro dos alcoóis, por exemplo, o citrionelol, o eugenol, o geraniol e o linalol. Nos hidrocarbonetos incluem-se essencialmente os terpenos, como o limoneno e o pineno. No entanto, são utilizadas, de preferência, misturas de diferentes compostos ambientadores que no seu conjunto originam a desejada fragrância. Entre estes contam-se também óleos de perfume que contêm misturas de aromas naturais, como os obtidos a partir de espécies vegetais, como, por exemplo, óleos de pinho, cítricos, de lavanda, de menta ou óleos obtidos de casca de laranja.

Os compostos ambientadores são adicionados diretamente à mistura em concentrações entre 0,25% (m/m) e 20% (m/m), de preferência entre 3% (m/m) e 15% (m/m), sendo especialmente preferida a gama entre 5% (m/m) e 10% (m/m).

5 Caso seja desejável, também podem ser adicionadas às formulações, como agentes de carga, sais, como, por exemplo, sulfato de sódio, de modo a aumentar a velocidade de dissolução. Num produto economicamente acessível, a percentagem de sais pode atingir 90% (m/m). Em geral, a percentagem de sais pode atingir 10% (m/m), de preferência 5% (m/m). Sais
10 adequados são os sais de metais alcalinos de ácidos fortes, como, por exemplo, o sulfato de sódio, o cloreto de sódio ou mesmo os polifosfatos de sódio. Também podem ser utilizados os sais de metais alcalinos de ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e policarboxílicos, e também sais alcalino-
15 terrosos de ácidos fortes, como o sulfato de cálcio ou sais do ácido carbônico.

Para aumento da solubilidade, agentes dispersantes de sabões de cálcio, como, por exemplo, anfodipropionatos (do tipo Lonza KL) ou sais de sódio de copolímeros de ácido maleico/ácido acrílico (do tipo BASF Sokalan, como o Sokalan CP5 ou CP45).

20 Além disso, ao produto podem ser adicionados, como agentes de carga, todos os corantes que não possuam características marcadas relativamente às superfícies a tratar com os produtos contendo os corantes. Caso se utilizem na formulação corantes solúveis em água e estes entrem em contato com a água no produto final, por exemplo devido a descarga com
25 água num sanitário, conseguem-se efeitos de cor interessantes, que podem relacionar-se com aspectos do ponto de vista do marketing. Por exemplo, uma coloração azulada lenta (de azul claro até azul escuro) pode indicar a lenta ativação da substância ativa até à sua atividade máxima.

O agente adesivo pode igualmente ser ajustado de forma a ser
30 ácido e, por exemplo, conter como agentes de carga, substâncias que dissolvam calcário ou incrustações de urina (ácidos).

Além disso, aos produtos da invenção podem ser adicionados

(co)espessantes, de modo a aumentar a plasticidade do produto. Como (co)espessantes podem, por exemplo, ser utilizados bentonita, agentes tensoativos em pó, xantanos, borracha de polibutadieno, poli-isopreno, copolímeros em bloco, os oligômeros ligados constituídos por oligo óxido de etileno ou poli(óxido de etileno) e/ou oligo óxido de propileno ou poli(óxido de propileno) e/ou oligo óxido de butileno ou poli(óxido de butileno), assim como, ariletoxilatos ou alquil-aril-etoxilatos. Como (co)espessantes também podem ser utilizados compostos poliméricos naturais, como a lenhina ou os seus sais alcalinos ou alcalinoterrosos.

Um grupo de (co)espessantes preferido são os xantanos hidrófilos. A sua utilização equivale à introdução no produto de um composto muito hidrófilo, que durante a fixação do produto numa superfície úmida, "absorve" a água circundante.

Além disso, como cargas podem ser adicionados ao produto adesivo, compostos com características hidrófobas, como, por exemplo o aerossil, em especial o aerossil totalmente metilado (da firma Carbot Carbon).

Caso se pretenda um aumento da capacidade adesiva, podem ser adicionados ao produto agentes de adesividade como cargas, em especial da classe das resinas de hidrocarbonetos, das resinas naturais, como a resina de pinheiro ou a resina de bálsamo ou as resinas de politerpenos.

De modo a neutralizar maus odores, o agente adesivo pode ainda conter neutralizadores de odores, que são, de preferência adicionados à fragrância. Tais absorvedores de odores são, por exemplo, descritos na US 7,288,507 B2.

O produto adesivo da invenção pode ser aplicado e substituído, de modo higiênico sem contato com o dispositivo fixo ao sanitário, e que possivelmente se encontra sujo.

A principal vantagem do produto da invenção consiste na possibilidade do consumidor o poder de dosear, de acordo com o seu desejo e/ou disponibilizar diferentes embalagens em porções individuais. A aplicação do produto adesivo pode, por exemplo, ser efetuada recorrendo a uma seringa ou por aplicação de quantidades predeterminadas através de dispositivos

adequados. Estes dispositivos de aplicação podem, por exemplo, ser sistemas de braçadeiras, garras ou placas autocolantes, sistemas de doseamento com elementos pretensores que doseiam a correspondente porção, por exemplo, na superfície do sanitário.

5 O produto da invenção pode facilmente ser aplicado em diferentes locais do equipamento sanitário em simultâneo, por exemplo, de modo a fixar várias substâncias ativas, cuja ação individual iria ser prejudicada caso estivessem próximas umas das outras, como, por exemplo, uma pastilha ambientadora e uma pastilha de branqueamento.

10 Mesmo se aplicado numa superfície vertical, a aderência ao equipamento sanitário é tão boa, que mesmo quando sujeito à força adicional da corrente da água da descarga o produto não se desprende.

Os produtos adesivos da invenção são removidos somente após um elevado número de descargas. O número de ciclos de descargas depende naturalmente da composição do correspondente produto, da quantidade aplicada, assim como da geometria do produto aplicado e, em geral, para uma aplicação com uma espessura entre 2 mm e 5 mm, varia entre 50 e 150 descargas, em especial mais de 120 descargas.

20 Caso o produto seja utilizado como adesivo no sanitário, a duração depende essencialmente do tempo de remoção dos outros produtos aplicados (produtos sanitários em bloco). No caso de blocos sanitários usuais, consegue-se um tempo de vida útil de 100 a 200 descargas, em alguns casos superior a 250, sendo o produto adesivo removido conjuntamente com o material a ele fixado. A quantidade aplicada situa-se entre 3% (m/m) e 15% (m/m), em especial entre 5% (m/m) e 10% (m/m) da massa de produto fixado.

O produto da invenção é, de preferência, branco, na forma de massa para aplicação com pincel, de pasta e/ou de creme e é indeformável, de modo que não "escorre" ou "pinga".

30 A capacidade adesiva e também a forma do produto mantêm-se apesar de ele estar sujeito a elevadas forças (atrito, deformação e tensão de corte) exercidas pela descarga de água.

O produto apresenta uma pseudoplasticidade, isto é, a viscosidade diminui com o aumento das tensões de corte. No entanto, caso a taxa de corte seja pequena, observa-se, uma forte resistência ao escoamento; além disso, para taxas de corte entre $2,5 \text{ s}^{-1}$ e 30 s^{-1} as curvas de viscosidade mostram o aparecimento de máximos locais. Aparentemente, existem zonas de viscosidade diferentes ou o produto altera a sua estrutura no curto espaço de tempo da medição (gradientes de 100 segundos).

A viscosidade destes produtos determinada num viscosímetro Haake de placas paralelas, com um diâmetro de placa de 10 mm, para taxas de corte de $2,62 \text{ s}^{-1}$ e a uma temperatura de 20°C deve ser superiores ou iguais a 30 Pa.s, de preferência, superiores a 45 Pa.s, sendo especialmente preferidas viscosidades superiores ou iguais a 100 Pa.s. As viscosidades devem situar-se, de preferência entre 150 Pa.s ou 300 Pa.s e 6000 Pa.s, em especial entre 200 Pa.s e 1000 Pa.s ou entre 1000 Pa.s e 4000 Pa.s.

Os produtos da invenção contendo agentes tensoativos, formam, de preferência, uma espuma com pequenas bolhas, bolhas essas cujo volume consegue ser ajustado por adição de aditivos adequados (intensificadores de espuma). Os índices de espuma do produto da invenção devem ser superiores a 40 ml de espuma. São especialmente preferidos produtos com índices de espuma superiores a 60 ml, sendo especialmente preferidos produtos com índices de espuma de 140 ml ou mesmo superiores a 200 ml.

A tensão superficial do produto pode situar-se entre 50 mN/m e 65 mN/m. São preferidos produtos cuja tensão superficial seja menor ou igual a 60 mN/m. Produtos especialmente preferidos podem atingir tensões superficiais iguais ou inferiores a 40 mN/m. A tensão superficial é uma medida para o molhamento da superfície. Quanto menor a tensão superficial, tanto melhor é molhada a superfície. Uma boa ação molhante é condição para um bom desempenho de limpeza do produto em estudo.

A produção de produtos da invenção é efetuada por mistura dos componentes à temperatura ambiente.

A invenção é, em seguida, descrita recorrendo a diferentes exemplos de realização e ensaios.

Na tabela 1, que se encontra no fim da descrição, são apresentadas diversas composições de produtos adesivos da invenção.

O número de descargas na tabela 1 foi determinado com quantidades entre 2 g e 5 g.

5 Na Tabela 2, que se encontra no fim da descrição, são listados os reagentes utilizados para produção dos agentes da invenção da tabela 1.

Os produtos adesivos da invenção de acordo com as composições V18 e V24 possuem uma elevada capacidade adesiva e são, no seu lado exterior, tão adesivos que é possível fixar produtos de limpeza de banheiro usuais com uma massa até 50 g, dependendo da quantidade de adesivo aplicada. A razão entre a massa do produto em bloco fixada e a massa de adesivo é, no máximo, de 100:1, de preferência, no máximo, 50:1, sendo especialmente preferida, uma razão máxima de 10:1. Naturalmente que é possível atingir uma melhor capacidade adesiva do produto no caso de uma maior superfície adesiva. As superfícies adesivas usuais variam entre 1000 mm² e 800 mm² (para uma superfície de contato completamente plana). No entanto, quando o produto adesivo é aplicado em forma de cilindro, elas podem ser inferiores a 400 mm².

Em todos os ensaios de descarga foram utilizados como agentes tensoativos tensoativos aniônicos. O número de descargas destes produtos evidencia tempos de vida útil entre relativamente elevados e elevados.

As composições V24 contém somente um agente tensoativo (aniônico) e um agente de adesão. Também este produto constituído somente por dois componentes apresenta a desejada capacidade de adesão, a necessária capacidade adesiva e um número de descargas superior a 100.

O agente de adesão Versagel M1600 (copolímero de butileno/etileno/estireno hidrogenado) aplicado em sanitários fixa-se no sanitário e não é removido mesmo após um elevado número de ciclos de descarga. A este agente de adesão podem fixar-se blocos sanitários. No entanto os blocos sanitários vão-se deslocando cada vez mais para baixo conjuntamente com o agente adesivo Versagel.

A tabela 3 mostra que os produtos da invenção distinguem-se

significativamente dos produtos até agora conhecidos descritos na EP 1325103 B1.

Para a determinação dos índices de espuma, adicionam-se 100 ml de uma solução-mãe termostatizada a 20°C a uma proveta de 250 ml e
5 fecha-se esta com uma rolha de PTFE. Em seguida, a proveta é agitada 20 vezes (a proveta é invertida 20 vezes). O volume de espuma formado (ml) é lido e anotado ao fim de 30 segundos, 5 minutos e 30 minutos.

Todos os produtos da invenção testados fixam-se excepcionalmente tanto em superfícies secas, como em superfícies molhadas.

10 A fase externa também é tão adesiva, que aos produtos podem ser fixados produtos de limpeza sanitária usuais com uma massa até 50 g ou mesmo mais, dependendo da quantidade de produto adesivo aplicado. Em todos os ensaios de descarga foram utilizados como agentes tensoativos tensoativos aniônicos. O número de descargas destes produtos evidencia
15 tempos de vida útil entre relativamente elevados e elevados.

Tabela 1

	V18	V24	
	em g	em g	
Tensopol USP 94	49,6	70,0	Agente tensoativo
Versagel M1600	36,7	30,0	Agente de adesão
Kelsan ASX	0,99		Espessante
Orange Fun	12,71		Perfume
Total [g]	100,00	100	
Descargas	> 150	130	

Tabela 2

	Fabricante	Tipo	Designação Química	Função
Tensopol USP 94	Manro	Tensopol USP 94	Sulfato de laurila C12-C16	Agente tensoativo
Orange Fun	Quest	# F561415		Perfume
Kelzan ASX	Kelco	Kelzan ASX	Xantano	Espessante/Co-espessante

	Fabricante	Tipo	Designação Química	Função
Versagel M1600	S- black/Penr eco	M1600	Óleo mineral (e) co- polímero de butile- no/etileno/estireno hidrogenado (e) co- polímero de etile- no/propileno/estireno hidrogenado	Agente de a- desão

Tabela 3

Ensaio nº	Índice de espuma [mm]	[Pa.s], PP, 10 mm, 20°C, γ' = 2,62 s ⁻¹	[Pa.s], sensor PK 5, 20°C, $^1\gamma'$ = 0,3 s ⁻¹	Tensão super- ficial
18	Não deter- minado	328	Não mensurável	Não determi- nado
Exemplo de comparação da EP 1325103 B1	70/25/10	524	Não determina- do	56,6/48,7/45,5

REIVINDICAÇÕES

1. Produto para as instalações sanitárias que pode ser aplicado diretamente sobre o objeto sanitário, adere ali, e pode ser esgotado apenas após um número relativamente grande de operações de descarga, em que o
5 produto compreende cargas do grupo de tensoativos e também um promotor de adesão, caracterizado pelo fato de que o promotor de adesão é selecionado a partir do grupo compreendendo derivados de poliestireno hidrogenado e homopolímeros de olefina e copolímeros de duas ou mais olefinas, em que os homopolímeros e copolímeros de olefina podem também
10 ser parcialmente hidrogenados, e a viscosidade do produto é de pelo menos 30 Pas, medida usando um viscosímetro Haake, sistema de placa/placa, diâmetro de placa de 10 mm, em um gradiente de cisalhamento de $2,62\text{ s}^{-1}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o produto é tão viscoso que pode servir para prender produtos em formato de barra ao vaso sanitário.

15 2. Produto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os promotores de adesão do grupo de derivados de poliestireno são derivados de poliestireno reticulados dissolvidos em óleo mineral, de preferência, copolímeros de alquilenos-estireno, em particular do grupo de copolímeros de butileno/etileno/estireno hidrogenados e copolímeros de
20 etileno/propileno/estireno hidrogenados.

3. Produto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o promotor de adesão do grupo de homopolímeros de olefina insolúveis em água e os copolímeros de duas ou mais olefinas são selecionados a partir do grupo compreendendo borrachas de polibutadieno,
25 polímeros e copolímeros em bloco de estireno-butadieno, poli-isoprenos, polímeros aleatórios (bloco) os quais são preparados por 1,3-adição de butadieno ou isopreno sobre estireno ou alfa-metilestireno, homopolímeros ou copolímeros de etileno e propileno, tais como terpolímeros de etileno-propilenodieno, copolímeros de etileno-óxido de etileno, borracha natural e
30 polímeros de norborneno, tal como polidiciclopentadieno.

4. Produto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração do promotor de adesão é de 15 a 80% em peso,

de preferência de 20 a 70% em peso e, particularmente de preferência, de 30 a 50% em peso.

5. Produto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as cargas são selecionadas a partir do grupo compreendendo
5 espessantes, fragrâncias, corantes, sais, estabilizantes de espuma, fomentadores de espuma, geradores de espuma e substâncias poliméricas naturais.

6. Produto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fração de tensoativo no produto é de 0 a 80% em peso, de
10 preferência de 10 a 60% em peso e, particularmente de preferência, de 25 a 45% em peso.

7. Produto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende fragrâncias ou óleos aromáticos em uma concentração de 0,25 a 20% em peso, de preferência de 3 a 15% em peso e,
15 particularmente de preferência, de 5 a 10% em peso.

8. Uso de um produto, como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as composições em formato de barra que podem ser penduradas são blocos convencionais para a borda com uma ou mais fases, blocos para a borda com uma fase perfumada, blocos para a
20 borda contendo alvejante, tabletes compactados, plásticos solúveis em água ou insolúveis em água compreendendo ingredientes ativos, tabletes de desodorização, géis de desodorização sólidos, tabletes de alvejamento, tabletes de desincrustação ou tabletes de limpeza intensa.

9. Conjunto de limpeza para vaso sanitário, caracterizado pelo
25 fato de que compreende pelo menos um produto, como definido na reivindicação 1, e uma ou mais composições em formato de barra do grupo de blocos convencionais para a borda com uma ou mais fases, blocos para a borda com uma fase perfumada, blocos para a borda contendo alvejante, tabletes compactados, plásticos solúveis em água ou insolúveis em água
30 compreendendo ingredientes ativos, tabletes de desodorização, géis de desodorização sólidos, tabletes de alvejamento, tabletes de desincrustação ou tabletes de limpeza intensa.

10. Uso de um produto, como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é como adesivo a frio nas instalações sanitárias, em particular para fixação de objetos em urinóis, cubas para lavar as mãos ou azulejos ou em cozinhas, restaurantes, instalações de abate,
5 instalações de banho ou para aplicação sobre/em drenos ou valas ou como pasta para acomodação de isca para combater vermes ou para fixação à janelas ou fachadas.

11. Uso de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a massa do agente aplicado ao objeto é de 3 a 15% em peso da massa
10 do objeto.