

14

—/—

"COMPOSIÇÕES DETERGENTES, PARA MÁQUINA AUTOMÁTICA DE LAVAR LOUÇA,
DE TIPO GEL, ISENTAS DE FOSFATOS"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a uma composição líquida tixotrópica aquosa, que é constituída por água, um espessante tixotrópico, um meio para aumentar a estabilidade física da composição, agente de branqueamento à base de cloro e estruturador para detergentes. A composição referida contém componentes de metal alcalino e metal alcalino-terroso numa quantidade suficiente para fornecer um pH de pelo menos 11,2, quando se adiciona cerca de 10 gramas da composição a um litro de água. A composição apresenta um melhor comportamento reológico, bem como uma melhor estabilidade física, deixando apenas um pequeno resíduo na garrafa, e tendo ainda um novo efeito estético, numa aparência translúcida.

O presente invento diz respeito a composições líquidas aquosas de tipo gel, para máquinas automáticas de lavar louça, que são isentas de fosfatos, com equivalente rendimento de limpeza e estabilidade física e melhores características, comparativamente a composições contendo fosfatos. Mais especificamente, o invento diz respeito ao emprego de composições isentas de fosfatos que apresentam excelente rendimento de limpeza e estabilidade e propriedades reológicas.

O presente invento diz respeito especificamente a composições detergentes, isentas de fosfatos, para máquinas automáticas de lavar louça com propriedades tixotrópicas tipo gel, excelente estabilidade química e física, e que são facilmente dispersíveis no meio e lavagem de modo a revelar uma excelente rendimento na limpeza de louça, vidros, porcelana e outros.

Os detergentes para máquinas de lavar louça domésticas, fornecidos sob a forma de pó, à venda no mercado, apresentam várias desvantagens, por exemplo, uma composição não uniforme; a necessidade de operações dispendiosas para a sua manufactura; uma tendência para secar quando armazenados a temperaturas elevadas, o que resulta na formação de aglomerados que são difíceis de dispersar; a formação de poeira que constitui uma fonte particular de irritação para os utentes que sofrem de alergias; e uma tendência para se aglomerarem no distribuidor da máquina de lavar louça. Contudo, as formas líquidas destas composições não podem geralmente ser usadas nas máquinas de lavar louça automáticas.

As recentes actividades de pesquisa incidiram sobre uma forma de gel ou "tixotrópica" de tais composições, por exemplo, sobre produtos para máquina de lavar louça automática e produtos de limpeza e enxaguamento sob a forma de pastas tixotrópicas. Os produtos para máquinas de lavar fornecidos dessa maneira são

principalmente sujeitos a objecções pelo facto de serem insuficientemente viscosos para permanecer "ancorados" no copo de distribuição da máquina de lavar louça. De forma ideal, as composições tixotrópicas de limpeza devem ser altamente viscosas em estado de repouso, de natureza plástica de "Bingham", e ter valores de cedência relativamente elevados. Contudo, quando sujeitas a tensões de corte, tais como quando são agitadas num recipiente ou espremidas através de um orifício, elas devem fluidificar rapidamente e, quando da cessação da tensão de corte aplicada, reverter rapidamente ao estado de elevada viscosidade ou estado plástico de "Bingham". A estabilidade é igualmente de principal importância, isto é, não deve haver uma significativa evidência de separação de fases ou ausência de estanqueidade após longo repouso.

O facto de as composições para máquinas automáticas de lavar louça, em forma de gel, terem as propriedades anteriormente descritas provou-se ser desse modo problemático, particularmente no que concerne a composições para uso em máquinas de lavar louça domésticas. Para uso eficaz, é geralmente recomendado que o dos E.U.A. 4.115.308 revela pastas tixotrópicas para máquina automática de lavar louça contendo um agente de suspensão, por exemplo, CMC, argilas sintéticas e afins; sais inorgânicos, incluindo silicatos, fosfatos e polifosfatos: uma pequena quantidade de surfactante e um supressor de espuma. Não é feita qualquer revelação quanto a agente de branqueamento. A Patente dos E.U.A. 4.147.650 é algo semelhante, incluindo facultativamente agente de branqueamento Cl-(hipoclorito), mas nem surfactante orgânico nem supressor de espuma. Para além disso, o produto é descrito como uma pasta detergente sem propriedades tixotrópicas aparentes.

A Patente dos E.U.A. 3.985.668 descreve agentes de limpeza desengordurantes abrasivos de consistência de tipo gel

contendo (1) agente de suspensão, de preferência os tipos de argila de esmectite e atapulgite; (2) abrasivo, por exemplo, areia de sílica ou perlite; e (3) carga constituída por polímeros pulverizados de baixa densidade, perlite expandida e afins.

A Patente dos E.U.A. 4.511.487, datada de 16 de Abril de 1985, descreve uma pasta detergente, de fraca formação de espuma, para máquinas de lavar louça. O agente de limpeza tixotrópico da patente tem uma viscosidade de pelo menos 30 Pa.s a 20°C, conforme determinado com viscosímetro rotativo a uma velocidade de fuso de 5 revoluções por minuto. A composição baseia-se numa mistura de metassilicato de sódio hidratado finamente dividido, um composto de cloro activo e um agente espessante, que é silicato xistoso de tipo hectorite. Podem utilizar-se pequenas quantidades de derivados tensio-activos não iónicos e carbonatos de metais alcalinos e/ou hidróxidos.

As composições do presente invento ultrapassam muitas das deficiências atrás indicadas, sendo isentas de fosfatos e, consequentemente, seguras em termos ambientais.

Bastante surpreendentemente, descobriu-se que as composições isentas de fosfatos do presente invento, além de serem seguras em termos ambientais, apresentam o desejado rendimento de limpeza. Elas também fornecem uma notável estabilização contra alterações, com o tempo, das propriedades reológicas.

Nesta conformidade, é um objectivo do invento fornecer composições DLA líquidas tendo excelente rendimento de limpeza, melhor estabilidade física e melhores propriedades reológicas e tendo uma densidade de 1,20 a 1,44 g/l, enquanto são isentas de fosfatos e seguras em termos ambientais.

É ainda um outro objectivo do presente invento fornecer composições que têm níveis satisfatórios de cloro, com estabilidade satisfatória.

Mais especificamente, constitui um objecto deste invento proporcionar excelente rendimento de limpeza e estabilidade física melhorada a pastas os geles detergentes líquidos aquosos para máquinas automáticas de lavar louça, que são isentos de fosfato.

SUMÁRIO DO INVENTO

Estes e outros objectos do invento, os quais se tornarão mais facilmente compreendidos a partir do sumário que se segue e da descrição detalhada do invento e seus modelos de realização preferidos, são atingidos através de uma composição detergente estruturada aquosa líquida, isenta de fosfato, para máquinas automáticas de lavar louça, contendo um sistema estabilizador de tal modo que, quando a composição é adicionada a um banho de lavagem aquoso, numa concentração de 10 gramas por litro, o banho de lavagem tem um pH de pelo menos 12.

De acordo com um modelo de realização especialmente preferido, o presente invento proporciona uma composição detergente aquosa viscoelástica, do tipo gel, para máquinas automáticas de lavar louça, a qual tem uma estrutura tridimensional e inclui, numa base ponderal:

- (a) 1 a 20% de pelo menos um poliacrilato de ligação cruzada de baixo peso molecular;
- (b) 0 a 20% de silicato de metal alcalino;

(c) 1 a 15% de pelo menos um sal estruturador para detergentes, isento de fosfatos, nomeadamente carbonato de metal alcalino;

(d) 0 a 8% de hidróxido de metal alcalino;

(e) 0 a 5% de material activo detergente orgânico estável em presença do agente de branqueamento à base de cloro;

(f) 0 a 1,5% de supressor de espuma estável

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

(h) 0,1 a 5% de um espessante polimérico tendo um peso molecular de pelo menos 500 000;

(i) 0 a 2% de sal metálico de um ácido gordo de cadeia longa ou um ácido gordo numa quantidade eficaz para aumentar a estabilidade física da composição;

(j) 0 a 8% de sulfato de sódio; e

(k) água a perfazer, em que a água é substancialmente ligada por hidratação ao espessante polimérico para que a composição seja substancialmente isenta de água não ligada e a quantidade total de (b) silicato alcalino, (c) carbonato de metal alcalino e (d) hidróxido de metal alcalino forneça um pH suficientemente elevado para que, quando a composição é diluída no banho de lavar aquoso para fornecer uma concentração de 10 gramas por litro, o pH do banho de lavar aquoso se torne de pelo menos 11,2, e a concentração do sal estruturador de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino e silicato de metal alcalino seja de preferência inferior a 25%, em peso, mais preferivelmente inferior a 22%, em peso e mais preferivelmente ainda inferior a 20%, em peso, e a quantidade residual da composição que fica num recipiente poliolefínico depois da composição poliolefínica ser drenada da composição seja inferior a 5%, em peso, da quantidade

original da composição no recipiente, e mais preferivelmente inferior a 2%, em peso.

O invento também fornece um método para lavar louça numa máquina automática, com um banho de lavar contendo uma quantidade eficaz da composição detergente líquida para máquina automática de lavar louça (DLAL), como anteriormente descrito. De acordo com este aspecto do invento, a composição DLAL pode ser facilmente derramada para dentro do copo de distribuição da máquina automática de lavar louça e ser suficientemente viscosa para permanecer segura dentro do copo de distribuição até lhe serem de novo aplicadas forças de corte, nomeadamente o jacto de água da máquina de lavar louça.

Sabe-se que a eficácia da DLAL está directamente relacionada com (a) níveis de cloro disponível; (b) (alcalinidade); (c) solubilidade no meio de lavagem; e (d) inibição de espuma. De acordo com o presente invento, os tipos e quantidades dos componentes alcalinos que são isentos de fosfato são escolhidos de modo que a composição é adicionada a um banho de lavagem aquoso, de modo a proporcionar uma concentração de 10 gramas de composição por litro de banho de lavagem, o pH do banho de lavagem torna-se pelo menos 11,2, de preferência pelo menos 11,5, tal como desde 11,5 até 13,5, de preferência 11,5 até 12,5.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DO INVENTO

As composições de gel vicoelástico do presente invento, que têm uma estrutura tridimensional podem ser descritas an generalidade como se segue:

<u>Ingrediente</u>	<u>Quantidade (I.A.) % p</u>		
Sulfato de Sódio	0	a	8%
Silicato de Meyal Alcalino	0	a	20%
Supressor de Espuma	0	a	1,5%
Poliacrilato de Baixo Peso Molecular	1	a	20%
Sal Estruturador Isento de Fosfato	1	a	20%
Hidróxido de Metal Alcalino	0	a	8%
Solução de Hipoclorito de Metal (13%)	1	a	15%
Ácido Gordo ou Sal de Metal de Ácido Gordo	0	a	2%
Espessante Polimérico	0,1	a	2,5%
Água	A perfazer		
Material Activo Detergente Orgânico	0	a	5%

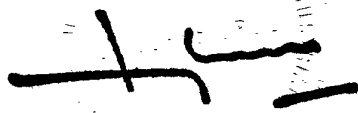
em que a água da composição está ligada por hidratação ao espessante polimérico, para que a composição não tenha substancialmente água livre.

Por conseguinte, de acordo com uma forma especialmente preferida deste invento, a elevada alcalinidade é obtida numa composição detergente líquida, para máquina automática de lavar louça, contendo agente de branqueamento à base de cloro, estabilizada, de sal de ácido gordo, isenta de fosfatos, em que os compostos alcalinos incluem, numa base activa, com base na composição total, de cerca de 0 a 20%, em peso, de silicato de metal alcalino, de 0 a cerca de 8%, em peso, de hidróxido de metal alcalino, de 1 a 20%, em peso, de sal estruturador isento de fosfatos, de cerca de 1 a 8% de pelo menos um poliacrilato, que não forma ligação cruzada, de baixo peso molecular, de 0,1 a 5%, em peso, de espessante polimérico, e, facultativamente, um hipoclorito de metal, um supressor de espuma e um material activo detergente, sendo o pH de 1 litro de banho de lavar aquoso, contendo 10 gramas da composição, pelo menos 11,2.

O silicato de metal alcalino, nomeadamente silicato de sódio, que fornece alcalinidade e protecção de superfícies duras, tais como brilho e padrão de porcelana fina, é utilizado numa quantidade que varia de 1,0 a 20,0%, em peso, de preferência 2,5 a 20%, em peso, da composição. O silicato de sódio é geralmente adicionado na forma de uma solução aquosa, tendo de preferência uma relação de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,3 a 1:2,8, muito preferivelmente 1:2,0 a 1:2,6. Nesta altura, deve ser referido que especialmente NaOH e hipoclorito de sódio são também frequentemente adicionados na forma de uma dispersão ou solução aquosa preparada preliminarmente.

A composição detergente líquida para máquina automática de lavar louça contém 1 a 20%, em peso, de um sal estruturador, para detergentes, isento de fosfatos, de metal alcalino, mais preferivelmente 2 a 20%, em peso, e mais preferivelmente ainda 3 a 20%, em peso, em que o estruturador para detergente é geralmente um carbonato de metal alcalino, nomeadamente um carbonato de sódio ou carbonato de potássio.

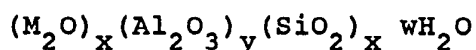
Outros sais estruturadores que podem ser misturados com o carbonato de sódio são gliconatos e sais de ácido nitriloacético. Em conjunção com os sais estruturadores são facultativamente utilizados poliacrilatos, que não formam ligação cruzada, de baixo peso molecular, tendo um peso molecular de 1 000 a 100 000, mais preferivelmente 2 000 a 80 000. Um poliacrilato preferido de baixo peso molecular é "Sokalantm PA30CL", fabricado por BASF e tendo um peso molecular de 8 000. Um outro sal de sódio preferido de baixo peso molecular de um poliacrilato é "Norasol LMW45ND", que é também conhecido por "Acusol 445N", fabricado por Norsoshaas, e tendo um peso molecular de 4 500.



Outros polímeros úteis, que não formam ligação cruzada, de baixo peso molecular são: "Acusoltm 640D", vendido por Rohm & Haas; "Norasol QR1014" de Norsohaas, tendo um peso molecular GPC de 10 000. "Norasol A-1" tem um peso molecular de 60 000. "Sokalan PA30CL" da BASF é o mais preferido devido à sua extremamente elevada estabilidade em presença do agente de branqueamento, de pelo menos seis meses, em comparação com outros polímeros de baixo peso molecular indicados, que têm toda estabilidade em presença do agente de branqueamento inferior a seis meses. "Sokalan PA30CL" é um poliacrilato com uma estrutura química semelhante ao "Norasol LMW45", que foi modificado para ter uma estabilidade de branqueamento aumentada, pensa-se que por eliminação dos metais pesados usados na síntese do "Sokalan PA30CL".

O "Acusol 445N" é um excelente dispersante para o carbonato de cálcio que se forma durante o processo de lavagem, em que o "Acusol 445N" controla a formação de cristais de carbonato de cálcio e ajuda a suspender o carbonato de cálcio no banho de lavagem. Um outro polímero de poliacrilato de reduzido peso molecular, especialmente útil, é o "Good-Rite^(R) K-7058N" que é um sal de sódio de um polímero de poliacrilato neutralizado de 90-100%, com um peso molecular de 5.800. O "K-7058N" é um bom dispersante para o carbonato de cálcio e um excelente agente formador ou sequestrador de iões de metais pesados tais como o cálcio e o magnésio. Uma combinação de "Acusol 445N" e de "K-7058N" intensifica ao máximo o sal de metal alcalino não formador de fosfato, tal como o carbonato de sódio. A estabilidade frente ao cloro de uma composição constituída por uma combinação de "Acusol 445N" e de "Good-Rite^(R) K-7058N" acusa uma melhoria relativamente às composições constituídas quer por "Acusol 445N" quer por "Good-Rite^(R) K-7058N" separadamente.

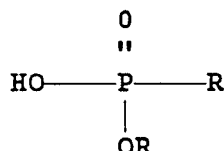
Uma outra classe de formadores úteis no caso vertente são os aluminossilicatos insolúveis em água, tanto do tipo cristalino como amorfo. Vários zeólitos cristalinos (isto é, aluminossilicatos) são descritos na Patente Britânica No. 1.504.168, Parente dos E.U.A. No. 4.409.136 e Patentes Canadianas Nos. 1.072.835 e 1.087.477. Um exemplo de zeólitos amorfos úteis para este fim pode ser encontrado na Patente Belga No. 835.351. Os zeólitos têm geralmente a fórmula:



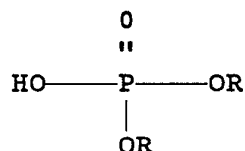
em que x é 1, y é de 0,8 a 1,2 e de preferência 1, z é de 1,5 a 3,5 ou superior, e de preferência 2 a 3, e w é de 0 a 9, de preferência 2,5 a 6 e M é preferivelmente sódio. Um zeólito típico é de tipo A ou de estrutura semelhante, sendo particularmente preferido o tipo 4A. Os aluminossilicatos preferidos têm capacidades de permuta de iões cálcio de 200 miliequivalentes por grama ou mais, por exemplo, 400 meq/g.

A inibição de espuma é importante para aumentar a eficácia da máquina de lavar louça e reduzir ao mínimo os efeitos destabilizantes que poderiam ocorrer face à presença de espuma em excesso dentro da máquina de lavar durante a sua utilização. A espuma pode ser suficientemente reduzida por selecção adequada do tipo e/ou quantidade de material activo detergente, o principal componente gerador de espuma. O grau de espuma está também um pouco dependente da dureza da água de lavar na máquina, razão por que um adequado ajustamento das proporções do sal estruturador orgânico ou inorgânico, que tem um efeito amaciador da água, pode contribuir para fornecer o desejado grau de inibição de espuma. No entanto, é geralmente preferido incluir um supressor ou inibidor de espuma estável em presença do agente de branqueamento

à base de cloro. São particularmente eficazes os ésteres alquílicos de ácido fosfórico da fórmula:



e especialmente os ésteres alquílicos de fosfato ácido da fórmula:



Nas fórmulas anteriores, um ou ambos os grupos R em cada tipo de éster podem representar independentemente um grupo C₁₂-C₂₀ alquilo ou alquilo etoxilado. Pode também utilizar-se o derivado etoxilado de cada tipo de éster, por exemplo, os produtos de condensação de uma mole de éster com 1 a 10 moles, de preferência 2 a 6 moles, melhor ainda 3 a 4 moles de óxido de etileno. Alguns exemplos dos produtos anteriormente citados estão à venda no mercado, tais como os produtos SAP de Hooker e LPKN-158 de Knapsack. Podem empregar-se misturas de dois tipos, ou de quaisquer outros tipos de produtos de branqueamento clorados estáveis, ou misturas de mono- ou diésteres do mesmo tipo. É especialmente preferida uma mistura de ácido mono- ou di- C₁₆-C₁₈ alquílico ou de ésteres de fosfato de alquilo etoxilados, tais como o fosfato ácido de monoestearilo/diestearilo 1,2/1, e os seus condensados de óxido de etileno com 3 a 4 moles. Quando utilizados em quantidades que variam de 0 a 5% em peso, de preferência de 0,1 a 1,5% em peso, é típica a presença de um supressor de espuma na composição. Outros supressores de espuma

que podem ser usados incluem, por exemplo, os conhecidos silicões, tais como aqueles que se podem obter da Dow Chemicals. Além disso, constitui uma característica vantajosa do presente invento que muitos dos sais estabilizadores, tais como os sais de estearato, por exemplo, o estearato de sódio, sejam também eficazes como supressores de espuma.

Embora se possa empregar qualquer composto de branqueamento à base de cloro nas composições do presente invento, tal como o dicloroisocianurato, dicloro-dimetil-handantoina, ou TSP clorado, um metal alcalino ou alcalino terroso, por exemplo, potássio, lítio, magnésio e especialmente sódio, o hipoclorito é o preferido. A composição deverá conter uma quantidade suficiente do composto de branqueamento à base de cloro de modo a fornecer de 1,5 a cerca de 3,1% em peso de cloro disponível, tal como é determinado, por exemplo, por acidificação de 100 partes da composição com um excesso de ácido clorídrico. Uma solução contendo 0,2 a 4,0% em peso de hipoclorito de sódio (13% de cloro disponível) contém ou fornece aproximadamente a mesma percentagem de cloro disponível. É particularmente preferido 0,8 a 1,6% em peso de cloro.

O material activo do detergente que pode ser útil neste caso deve ser estável na presença de um produto de branqueamento à base de cloro, em especial um produto de branqueamento de hipoclorito e dos produtos aniônicos orgânicos, óxido de amina, óxido de fosfina, sulfóxido ou água de betaína. Os tipos de surfactantes dispersíveis são preferidos; sendo o aniônico mencionado em primeiro lugar o mais preferido. São utilizados em quantidades que variam de 0 a 5%, de preferência 0,1 a 5,0%. Os surfactantes particularmente preferidos para este fim são os mono- e/ou di-(C₈-C₁₄) alquil linear ou ramificado-difenil-óxido mono- e/ou dissulfatos de metais alcalinos, comercializados, por

exemplo, como "DOWFAXtm 3B-2" e "DOWFAXtm 2A-1". Os alquil-éter-sulfatos ($C_{12}-C_{14}$ 3OE-SO₃-Na⁺) são surfactantes adequados. Para além disso, o surfactante deve ser compatível com os outros ingredientes da composição. Outros surfactantes adequados incluem os alquil-primário-sulfatos, alquil-sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos e alquil-sec.-sulfatos. Exemplos incluem ($C_{10}-C_{18}$) alquil-sulfatos de sódio, tais como dodecil-sulfato de sódio e álcool-sulfato de sódio e sebo; ($C_{10}-C_{18}$) alcano-sulfonatos de sódio, tais como hexadecil-1-sulfonato de sódio e ($C_{10}-C_{18}$) alquil-benzeno-sulfonatos de sódio, tais como dodecil-benzeno-sulfonatos de sódio. Podem também utilizar-se os correspondentes sais de potássio.

Como outros surfactantes ou detergentes adequados, os surfactantes de óxido de amina são tipicamente da estrutura $R_2R_1N \rightarrow O$, em que cada R representa um grupo alquilo inferior, por exemplo, metilo, e R_1 representa um grupo alquilo de cadeia longa com 8 a 22 átomos de carbono, por exemplo, um grupo laurilo, miristilo, palmitilo ou cetilo. Em lugar de um óxido de amina, pode utilizar-se um óxido de fosfina surfactante, correspondente, $R_2R_1^1PO$ ou um sulfóxido RR^1SO . Os surfactantes de betaína são tipicamente de estrutura $R_2R_1N \leftarrow R''COO^-$, em que cada R representa um grupo alquilenos inferior com 1 a 5 átomos de carbono. Exemplos específicos destes surfactante incluem óxido de lauril-dimetilamina, óxido de miristil-dimetilamina, os óxidos e sulfóxidos de fosfina correspondentes e as betaínas correspondentes, incluindo o acetato de dodecildimetilamónio, o pentanoato de teratdecildietilamónio, o hexanoato de hexadecildiemtilamónio e outros. No que se refere à biodegradabilidade, os grupos alquilo nestes surfactantes devem ser lineares, e esses compostos são os preferidos.

Os surfactantes do tipo anteriormente mencionado, todos bem conhecidos na técnica da especialidade, encontram-se descritos, por exemplo, nas patentes americanas 3.985.668 e 4.271.030.

Outros surfactantes que podem ser utilizados são o Akynos da Chemy que é um surfactante não-iônico terminado por um carboxilato funcional; sulfatos de éter C₁₂₋₃₀ 3EO e sulfatos de álcool C₁₂₋₁₈.

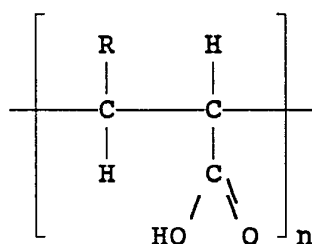
Os espessantes tixotrópicos, i.e. os espessantes para suspender agentes que fornecem um meio aquoso com propriedades tixotrópicas, são conhecidos na técnica da especialidade e podem ser orgânicos ou inorgânicos, solúveis em água, dispersíveis em água ou formam colóides, e monoméricos ou poliméricos, e devem, evidentemente, ser estáveis nestas composições, por exemplo, estáveis em presença de elevada alcalinidade e compostos de branqueamento à base de cloro, nomeadamente hipoclorito de sódio. Estes materiais são geralmente usados em quantidades de cerca de 0,1 a 4,0%, em peso, de preferência 0,2 a 3,5%, em peso, mais preferivelmente 0,3 a 3%, em peso, para conferirem as desejadas propriedades tixotrópicas e natureza plástica de "Bingham". No entanto, na presença dos estabilizadores de ácido gordo e sal metálico, as desejadas propriedades tixotrópicas e natureza plástica de "Bingham" podem ser obtidas na presença de quantidades inferiores dos espessantes tixotrópicos. Os especialmente preferidos compreendem em geral as argilas inorgânicas, que formam colóides, de tipos esmectite e/ou atapulgite. Por exemplo, quantidades de argilas inorgânicas que formam colóides dos tipos esmectite e/ou atapulgite na gama de 0,1 a 3%, de preferência 0,1 a 2,5%, especialmente 0,1 a 2%, são geralmente suficientes para a obtenção das desejadas propriedades tixotrópicas e natureza plástica de "Bingham", quando utilizadas em combinação com o estabilizador físico.

As argilas esmécticas incluem montmorilonite (bentonite), hectorite, atapulgite, saponite e afins.

As argilas de montmorilonite são preferidas e são comercializadas com os nomes de "Thixogel" (marca registrada) No. 1 e "Gelwhite" (marca registrada) GP, H, etc., por Georgia Kaolin Company; e "ECCAGUM" (marca registrada) GP, H, etc., por Luthern Clay Products. As argilas de atapulgite incluem os materiais comercializados com o nome de "Attagel" (marca registrada), isto é, "Attagel 40", "Attagel 50" e "Attagel 150" por Engelhard Minerals and Chemicals Corporation. São também úteis para este fim misturas de tipos esmectite e atapulgite, em relações, em peso, de 4:1 a 1:5. Abrasivos ou agentes de polimento devem ser evitados nas composições DLAL, dado poderem danificar a superfície de porcelana fina, cristais e afins.

Os espessantes tixotrópicos poliméricos são usualmente resinas de poliacrilato tais como "Carbopol 614" ou "Carbopol 940" ou "Carbopol 624".

São exemplares dos agentes espessantes de tipo de policarboxilato os agentes espessantes de tipo ácido poliacrílico de ligação cruzada os produtos vendidos por B.F. Goodrich, com a marca registrada de "Carbopol", incluindo tanto as resinas da série 900, nomeadamente "Carbopol 941", que é o mais insensível a iões desta classe de polímeros, e "Carbopol 940" e "Carbopol 934", bem como as resinas da série 600, nomeadamente "Carbopol 614". As resinas das séries 600 e 900 são polímeros de ácido acrílico linear de ligação cruzada, hidrofílicos, de elevado peso molecular tendo um peso equivalente médio de 76, e a estrutura geral ilustrada pela fórmula seguinte:



em que R pode ser uma cadeia alquilo ou hidrogênio. "Carbopol 941" tem um peso molecular de 1 250 000, "Carbopol 940" tem um peso molecular de 3 000 000, aproximadamente. As resinas da série "Carbopol 900" são de cadeia altamente ramificada e de elevada ligação cruzada com poliéter polialquênico, por exemplo, 1% de um éter polialquílico de sacarose tendo uma média de 5,8 grupos aliilo para cada molécula de sacarose. A preparação desta classe de polímeros carboxílicos que formam ligação cruzada é descrita na patente americana 2.798.053. Mais informação detalhada sobre as resinas da série Carbopol 900 é fornecida por B.F. Goodrich, ver, por exemplo, o catálogo da B.F. Goodrich GC-67, Resinas Carbopol R solúveis na água.

De um modo geral, estas resinas espessantes são, de preferência, copolímeros dispersíveis na água de um alfa-beta ácido carboxílico alifático inferior monoetilenicamente insaturado com ligação cruzada com um poliéter de um poliol seleccionado a partir de oligo sacarídeos, seus derivados reduzidos, em que o grupo carbonilo é convertido num grupo álcool e pentaeritritol, os grupos hidroxí do poliol que são modificados, sendo eterificados com grupos aliilo, existindo, de preferência, pelo menos dois destes grupos aliilo por molécula.

Estas resinas espessantes de ligação cruzada, dispersíveis na água, tais como se encontram descritas na já referida patente americana 2.798.053 e que são comercializadas por B.F. Goodrich como resinas da série Carbopol 900 são preparadas

essencialmente a partir de copolímeros lineares. Mais recentemente a B.F. Goodrich introduziu as resinas da série Carbopol 600. Estas são constituídas por ácido acrílico de cadeia ramificada moderada não linear e de peso molecular elevado que formam ligação cruzada com éter polialquênico. Para além da natureza não linear ou ramificada destas resinas, crê-se que elas sejam de ligação cruzada mais elevada do que as resinas da série 900 e têm pesos moleculares entre 1 000 000 e 4 000 000.

As mais especialmente úteis das resinas da série "Carbopol 600" são "Carbopol 614" e "Carbopol 624", que são as mais estáveis em presença do agente de branqueamento à base de cloro desta classe de resinas espessantes. "Carbopol 614" e "Carbopol 624" são também muito estáveis em ambiente de elevada alcalinidade das preferidas composições detergentes líquidas para máquina automática de lavar louça e são também muito estáveis em quaisquer condições de temperatura de armazenamento antecipado, nomeadamente de temperaturas abaixo do ponto de congelação a temperaturas tão elevadas como 48,89°C (120°F), de preferência 60°C (140°F), e especialmente 71,11°C (160°F), por períodos tão longos como vários dias a várias semanas ou meses ou até mais.

Enquanto que os resultados mais favoráveis foram obtidos com resina poliacrílica de cadeia ramificada moderada "Carbopol 614", podem também ser usados nas composições deste invento outros agentes espessantes de tipo de policarboxilato de ligação cruzada ramificados. Como aqui utilizada, a expressão "tipo de policarboxilato" refere-se a polímeros carboxivinílicos solúveis em água de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores monoetilenicamente insaturados alfa, beta, que podem ser lineares ou não lineares, e são exemplificados por homopolímeros de ácido acrílico ou ácido metacrílico ou seus sais, ésteres ou amidas solúveis em água ou dispersíveis em água, ou copolímeros solúveis

em água destes ácidos, seus sais, ésteres ou amidas, uns com os outros ou com um ou mais outros monómeros etilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, estireno, ácido maleico, anidrido maleico, 2-hidroxi-etil-acrilato, acrilonitrilo, acetato de vinilo, etileno, propileno e afins, e que têm pesos moleculares de 500 000 a 10 000 000 e formam ligação cruzada ou são interpolimerizados com um agente multi-vinílico ou multi-alílico funcionalizado, de ligação cruzada, especialmente com um composto poli-hídrico.

Estes homopolímeros ou copolímeros caracterizam-se pelo seu elevado peso molecular, na gama de 500 000, de preferência 1 000 000 a 4 000 000, e pela sua solubilidade em água, geralmente pelo menos numa extensão até 5%, em peso, ou mais, em água a 25°C.

Os agentes espessantes são usados na sua forma de ligação cruzada, em que a ligação cruzada se pode levar a cabo por meios conhecidos nas técnicas dos polímeros, por exemplo, por irradiação, ou, de preferência, pela incorporação na mistura de monómeros a ser polimerizada, de agentes químicos, monoméricos, de ligação cruzada, conhecidos, tipicamente monómeros poli-insaturados (por exemplo, dietilenicamente insaturados), tais como, por exemplo, divinilbenzeno, diviniléter de dietilenoglicol, N,N'-metileno-bis-acrilamida, polialquênilpoliéteres (tais como os atrás descritos), e afins. Tipicamente, quantidades de agente de ligação cruzada a serem incorporados no polímero final podem variar de 0,01 a 5%, de preferência de 0,05 a 2%, e especialmente, de preferência de 0,1 a 1,5%, em peso, de agente de ligação cruzada relativamente ao peso do polímero total. Em geral, os peritos na técnica da especialidade reconhecerão que os graus de ligação cruzada devem ser suficientes para conceder algum enrolamento ao composto polimérico de outro modo geralmente linear, ou

não linear mantendo-se ainda o polímero de ligação cruzada pelo menos dispersível em água e altamente intumescível em água num meio aquoso iônico.

A quantidade do ácido polimerico de ligação cruzada, de cadeia ramificada e de elevado peso molecular, ou de outro agente espessante de tipo policarboxilato de ligação cruzada, hidrofílico, de elevado peso molecular, destinada a fornecer a desejada propriedade reológica de viscoelasticidade linear às presentes composições, situar-se-á geralmente na gama de 0,1 a 4,0%, em peso, com base no peso da composição, embora a quantidade dependa do agente de ligação cruzada específico, resistência iônica da composição, doadores hidroxilo e afins, podendo ser utilizadas misturas de dois ou mais agentes espessantes poliméricos.

A estabilidade em presença do agente de branqueamento das composições pode ser melhorada quando se utiliza na composição um agente espessante de tipo de homopolímero de poliacrilato linear de ligação cruzada, que é substancialmente formado em solventes não aromáticos, em lugar dos polímeros de "Carbopol", que são agentes espessantes de tipo de ácido poliacrílico, de ligação cruzada e de cadeia ramificada. Estes agentes espessantes de tipo de homopolímero de poliacrilato linear de ligação cruzada são comercializados por 3-V Chemical Corporation com os nomes de "Polygel DB." e "Polygel DK." e são fabricados por polimerização num solvente não aromático de tricloro-etano, de modo a serem isentos de solventes aromáticos. Os "Polygel DB." e "Polygel DK." têm um peso molecular de 2 000 000 a 4 000 000.

A quantidade do ácido poliacrílico de ligação cruzada, de cadeia ramificada e de elevado peso molecular, ou de outro agente espessante de tipo de ácido poliacrílico de ligação cruzada, hidrofílico, de elevado peso molecular, destinada a

fornecer a desejada propriedade reológica de viscoelasticidade linear, situar-se-á geralmente na gama de 0,1 a 2%, de preferência 0,2 a 1,4%, em peso, com base no peso da composição, embora a quantidade dependa do agente de ligação cruzada específico, resistência iônica da composição, doadores hidroxilo e afins.

Uma outra classe de polímeros úteis na presente composição baseia-se nos copolímeros e terpolímeros de éter metil-vinílico/anidrido maleico. São exemplos de polímeros úteis: éter metil-vinílico, anidrido maleico, ácido acrílico, de ligação cruzada; éter metil-vinílico, anidrido maleico, vinil-pirrolidona, de ligação cruzada; e éter metil-vinílico, anidrido maleico, isobuteno, de ligação cruzada. O agente de ligação cruzada é essencial para estabelecer o tipo de rede polimérica útil neste invento. O agente de ligação cruzada pode ser qualquer hidrocarboneto com um comprimento de cadeia de quatro ou mais átomos de carbono contendo pelo menos duas ligações duplas de carbono-carbono. O agente de ligação cruzada é sobretudo um hidrocarboneto com eventuais substituintes contendo oxigênio e halogênio e ligações tais como grupos OH, éster e éter. Estes agentes de ligação cruzada podem variar em quantidade de 0,01 a 30%, em peso, da quantidade total de polímero utilizado. São exemplos de agentes de ligação cruzada 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos não terminais, divinil-glicol, éter divinílico de butano, pentaeritritol polialílico e sacarose de polialilo. A ligação cruzada pode também ser obtida através do anidrido maleico, depois do polímero se formar, por meio de formação de éster ou amida, utilizando-se polióis e poliaminas, tais como 1,4 butano-diol e polietileno glicóis.

Os polímeros mais úteis destes inventos são os "Gantrez AN" de ligação cruzada com dienos alifáticos, nomeadamente 1,7 octadieno e 1,9 decadieno.

Os polímeros "Gantrez AN" de ligação cruzada com 0,01 a 10%, em peso, de 1,7 octadieno foram agitados de um dia para o outro com o fim de hidrolisar o anel de anidrido maleico. As soluções poliméricas foram neutralizadas para um pH de 7 para ionizarem completamente os grupos carboxilo. Os resultados revelam que é necessário 5%, em peso, de agente de ligação cruzada antes de se formar um gel. Se "Gantrez AN" forma ligação cruzada com 1,0%, em peso, de decadieno, forma-se então um gel a uma ligação cruzada de 3-4%.

A ligação cruzada provoca a formação de um polímero que se dispersa na água para formar um gel com um ponto de cedência. O Quadro II indica pontos de cedência típicos para o polímero de ligação cruzada com 1,9 decadieno.

Quadro II. Ponto de cedência* em função de concentração polimérica em água para "Gantrez" de ligação cruzada ("Gantrez ACV-4006" de ligação cruzada com 1,9 decadieno).

Concentração Polimérica (%, em peso)	PH	Ponto de Cedência, Pa
0,125	7	37
0,250	7	64
0,500	7	176

*As medições foram feitas utilizando-se o "Haake Rotoviscometer RV12" com sistema sensor "MV IP". A velocidade de corte variou de 0 a 10 sec^{-1} .

As medições de viscosidade de Brookfield foram feitas utilizando-se polímeros "Gantrez" de ligação cruzada, e os resultados são resumidos no Quadro III. Os resultados revelam que mesmo a concentrações muito baixas, "Gantrez" de ligação cruzada produzem soluções poliméricas altamente viscosas.

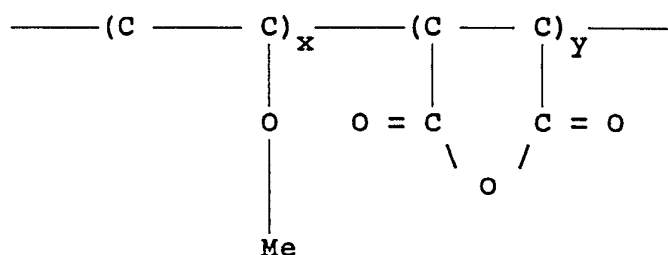
Estas viscosidades caracterizam o grau de polimerização dos polímeros.

Quadro III. Viscosidade "Brookfield"* de "Gantrez (ACV-4006)" de ligação cruzada em água a pH 7.

Fuso #	RPM	Viscosidade Brookfield [Pa.s (cps)]
T - C	1	376 (376×10^3)
T - C	2,5	186 (186×10^3)
T - C	5	105 (105×10^3)
T - C	10	59 (59×10^3)

As medidas foram tomadas com um modelo Brookfield DV II

O copolímero de éter metil vinílo/anidrido maleico é ilustrado pela fórmula que se segue:



em que x é cerca de 50 mole %.

O copolímero é formado por ligação cruzada com cerca de 0,5 a cerca de 20,0 % em peso de monómero de dieno com cerca de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, de preferência com cerca de 7 a cerca de 16 e, melhor ainda, com cerca de 8 a 12, em que os monómeros de dienos preferidos são 1,7 octadieno e 1,9 decadieno. Estas resinas espessantes de ligação cruzada, dispersíveis em água, foram obtidas de GAF Corporation. A quantidade do agente espessante polimérico de ligação cruzada, ou de outro agente espessante de tipo de policarboxilato de ligação cruzada, hidrofílico, de elevado peso molecular, destinada a fornecer a desejada propriedade reológica de viscoelasticidade linear, situar-se-á geralmente na gama de cerca de 1,5 a 5%, de preferência 0,5 a 2,5%, em peso, com base no peso da composição, embora a quantidade dependa do agente de ligação cruzada específico, resistência iônica da composição, doadores hidroxilo e afins.

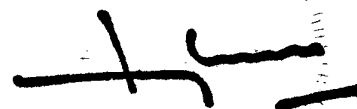
Os ácidos gordos de cadeia longa preferidos são os ácidos gordos alifáticos superiores tendo de cerca de 8 a 22 átomos de carbono, mais preferivelmente de cerca de 10 a 20 átomos de carbono e mais preferivelmente ainda de cerca de 12 a 18 átomos de carbono, inclusive do átomo de carbono do grupo carboxilo do ácido gordo. O radical alifático pode ser saturado ou insaturado e pode ser linear ou ramificado. São preferidos os ácidos gordos saturados de cadeia linear. Podem utilizar-se misturas de ácidos gordos, tais como os derivados de fontes

naturais, tais como ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, etc., ou de fontes sintéticas provenientes de processos de fabrico industrial.

Assim, exemplos de ácidos gordos de que se podem formar os estabilizadores de sais metálicos polivalentes incluem, por exemplo, ácido decanóico, ácido dodecanóico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eicosanóico, ácido gordo de sebo, ácido gordo de coco, ácido gordo de soja, misturas destes ácidos, etc. São preferidos ácido esteárico e ácidos gordos mistos.

Podem também ser utilizados os metais dos Grupos IA, IIA, IIB e IIIB, e Grupos IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IVB, VB, VIIB e VIII da Tabela Periódica dos Elementos. Um requerimento básico é o facto do sal metálico do ácido gordo dever ser dispersível no meio aquoso contendo "Carbopol", dentro da composição. Os catiões metais mais preferidos são seleccionados do Grupo 1A. Naturalmente, para composições DLAL, bem como em quaisquer outras aplicações em que a composição do invento esteja ou possa vir a estar em contacto com artigos usados para o manuseamento, armazenagem ou serviço de produtos alimentares, ou que de outro modo possam entrar em contacto, ou ser consumidos por pessoas ou animais, o sal de metal deve ser seleccionado tendo-se em consideração a toxicidade do metal. Para este fim, os sais de magnésio e cálcio e sódio são especialmente mais preferidos como aditivos alimentares geralmente seguros. O estearato de sódio é a espécie mais preferida de todas do presente invento.

A quantidade do estabilizador de sal de ácido gordo necessário para a obtenção do desejado aumento de estabilidade física e aumento da viscosidade dependerá de factores como a natureza do sal de ácido gordo, a natureza e quantidade do agente



tixotrópico, composto activo detergente, sais inorgânicos, outros ingredientes DLAL, bem como condições de armazenamento antecipado e expedição.

Geralmente, contudo, quantidades dos agentes estabilizantes de sal metálico de ácido gordo ou de ácido gordo na gama de 0 a 0,4%, em peso, de preferência de 0,005 a 0,6%, mais preferivelmente de 0,04 a 0,50%, mais preferivelmente ainda de 0,02 a 0,4%, em peso, fornecem uma estabilidade de longa duração e ausência de separação de fases em repouso ou durante o transporte tanto a elevadas como baixas temperaturas, tal como é requerido para um produto comercialmente aceitável. Para se obter o máximo benefício do ácido gordo ou do sal metálico do ácido gordo, é da maior importância que eles sejam devidamente dispersos no meio que contem o espessante polimérico.

Dependendo das quantidades, proporções e tipos de estabilizadores físicos e agentes tixotrópicos, a adição do sal de ácido gordo ou ácido gordo não só aumenta a estabilidade física, como também fornece um aumento simultâneo na viscosidade aparente. Relações de sal de ácido gordo ou ácido gordo para agente tixotrópico na gama de 0,02-0,4%, em peso, de sal de ácido gordo e de 0,1-2,5%, em peso, de agente tixotrópico são usualmente suficientes para fornecer estes benefícios simultâneos e, por conseguinte, o uso destes ingredientes nestas quantidades é mais preferido.

Outros ingredientes convencionais podem ser incluídos nestas composições em pequenas quantidades, geralmente inferiores a 3%, em peso, nomeadamente perfume, conservantes, corantes e pigmentos e afins, sendo todos evidentemente estáveis em presença de composto de branqueamento à base de cloro e elevada alcalinidade (propriedades de todos os componentes). São especialmente

preferidos como corantes as ftalocianinas cloradas e polisulfetos de aluminossilicatos, que fornecem, respectivamente, agradáveis tons de verde e azul. TiO_2 pode ser utilizado para branquear ou neutralizar descolorações.

As composições DLA líquidas deste invento são de utilização fácil, da maneira conhecida para lavar pratos, outros utensílios de cozinha e afins, numa máquina de lavar louça, equipada com um distribuidor de detergente adequado, num banho de lavar aquoso contendo uma quantidade eficaz da composição, geralmente suficiente para encher ou parcialmente encher o copo distribuidor da máquina automática específica a ser usada.

DESCRIÇÃO DETALHADA DO INVENTO

O invento pode ser posto em prática de várias maneiras e será descrita uma série de formas específicas de realização para ilustrarem o invento com referência aos exemplos que as acompanham.

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

11

•

[illegible]

O procedimento para preparar as formulações (A-O) consiste em se formar uma primeira solução aquosa A', adicionando-se, à temperatura ambiente e em condições de misturação, primeiro a dispersão do "Norasol LMW-45NX" na água, em segundo lugar o "Carbopol 614" e, em terceiro, uma quantidade suficiente de soda cáustica para apenas neutralizar o polímero de polícarboxilato. Forma-se uma segunda solução aquosa (B') adicionando-se, à água, à temperatura ambiente e em condições de misturação, primeiro o sal estruturador, em segundo lugar o sulfato de sódio e, em terceiro, o dissilicato de sódio e, por fim, o resto da soda cáustica. Uma terceira solução aquosa (C'), que é designada por pré-mistura, é formada a 60-70°C, adicionando-se à água (3 partes) primeiramente o didecil-difenil-éter-dissulfonato (0,46 partes) e, em segundo lugar, o ácido esteárico (0,15 partes). A solução B' é adicionada em condições de misturação, à temperatura ambiente, à Solução A'. As soluções misturadas A' e B', em condições de misturação e à temperatura ambiente, são adicionadas à terceira solução (C'). As soluções combinadas de A', B' e C' são adicionadas à solução de hipoclorito a 13%, para formarem as formulações finais A-O.

Exemplo II

As formulações A-O foram testadas quanto a remoção de sujidades em pratos segundo um ensaio normalizado de multi-sujidades levado a efeito numa "Bosch SMS521" (máquina de lavar louça) a 65°C, em que se utilizou 3 ml de um auxiliar de enxaguamento "Galaxy" vendido por Colgate Palmolive Co. Utilizou-se um sistema classificativo de 1-10, representando 10 o valor máximo de remoção de sujidades.

Teste de Limpeza de Multi-Sujidades

Remoção de Sujidades (Classificação 1-10)

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u> "Galaxy"
Papa de aveia (talheres e pratos)	8,0	8,1	7,4	-	-	-	-	-	6,8	-	7,6	7,4	-	-	- 6,2
Arroz (talheres e pratos)	8,5	9,25	7,5	6,6	-	-	-	-	7,25	-	6,5	6,6	-	-	- 7,5
Molho Branco (pratos)	9,25	8,8	8,25	8,25	-	-	-	-	9,25	-	8,5	7,2	-	-	- 8,8

TESTE DE MULTI-SUJIDADES

Este método permite avaliar a remoção de sujidades críticas em vários artigos representativos de pratos, bem como a actuação em copos sujos.

METODOLOGIA

- . Máquina de lavar: Bosch SMS521
- . Auxiliar de Enxaguamento: 3 ml de "Galaxy"
- . Dosagem recomendada: "Gel semeralda" 55 g
"Galaxy" 55 g

- . Carga da Máquina de Lavar:

- Cesto inferior:
 - . 6 pratos com sujidades de papa de aveia
 - . Um prato de aço inoxidável com sujidades de arroz
 - . Um prato de aço inoxidável com molho branco (mistura de leite, farinha e manteiga)
 - . Talheres no cesto dos talheres: 2 colheres, 2 facas, 2 garfos sujos com arroz;
2 colheres, 2 facas sujos com papa de aveia

- Cesto superior:
 - . 8 copos sujos com sumo de tomate
 - . 8 copos sujos com bebida de cacau
 - . 8 copos sujos com leite

Quatro produtos foram testados simultaneamente em 4 máquinas de lavar louça, de acordo com o procedimento estatístico feito em "Latin Square".

Um ciclo de lavagem com 4 réplicas por produto.

- . valor de pH medido durante o ciclo de lavagem

- . Programa de lavagem:
 - . Pré-lavagem
 - . Lavagem principal a 65°C
 - . Ciclo de enxaguamento
 - . Secagem

Dureza da água durante a lavagem: 100-150 ppm CaCO_3 .

AVALIAÇÃO:

- . Cada conjunto de pratos é avaliado de acordo com uma escala de 0 (inexistência de remoção) a 10 (remoção completa de sujidades).

- . Os copos foram avaliados através de um visor, a saber:

- . rendimento global (de 0 a 10)
- . por rendimento individual, nomeadamente:
 - . formação de película (de 0 a 4 - inexistência de película)
 - . formação de manchas (de 0 a 4 - inexistência de manchas)
 - . redeposição do sujidade (0 a 4)

Exemplo dos resultados mostrado na página precedente.

A B C D E F G H I J K L M N O

DADOS REOLÓGICOS À TA

G' (Pa) ²	57	56	21			13	3	56		25	15	10					
G'' (Pa)	24	27	13		mu	8,5	4,5	27		15	12	13	OK ⁵	OK ⁵	OK ⁵		
					espesso												
M (Pa.S) ³	1,5	-	1,6			1,4	0,9										

ASPECTO

|-----translúcido-----|trans-|translúcido|
 lucidez
 branca

ESTABILIDADE DO CLORO À TA

(% de cloro que resta após 3 meses de envelhecimento)	61%	59%	63%	72%		59%	52%	75%	78%	77%							
---	-----	-----	-----	-----	--	-----	-----	-----	-----	-----	--	--	--	--	--	--	--

ESTABILIDADE FÍSICA

(à TA após 3 meses de envelhecimento presença de sinérese)	OK	OK	OK ⁴	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK ⁴					
			separa-									separa-					
			ção de									ção de					
			fases									fases					

¹ Tal como foi medido num modelo CARRIMED CSL (célula: cone-placa-intervalo: 53 micrómetros - ângulo do cone: 4 graus - diâmetro do cone: 2 cm) operando de modo oscilante numa experiência de "recuperação de estrutura" (registado 11 84 seg. após destruição da estrutura - frequência: 1 Hz - momento: 100 M N M. Testado passado um mês.

² Registado num Rheomat 108 aos 17,7 seg⁻¹. testado após duas semanas.

³ Presença de separação de fase a 35°C após 1 mês de envelhecimento.

⁴ Para dispersão de ácido esteárico.

DETERMINAÇÃO REOLÓGICA

"CARRIMED (Model CSL 100": Este aparelho está equipado para funcionar em modo oscilante, para avaliação completa do comportamento viscoelástico de géis à base de "Carbopol NOP". Este método é interessante pela sua caracterização "em profundidade" de estruturas gelificadas, porque podem ser efectuadas várias experiências para testar completamente uma amostra.

Uma experiência normalmente efectuada em geles é a "Recuperação de Estrutura": Esta permite caracterizar como a estrutura do gel se recupera após quebra por uma elevada e constante tensão:

CONDIÇÕES DE MEDIÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE ESTRUTURA:

. As amostras são estudadas primeiramente após uma semana de envelhecimento (isto é, quando a estrutura é obtida) e com envelhecimento (1 mês, 2 meses, 3 meses) a diferentes temperaturas de armazenagem.

Os géis "Carbopol NOP" demonstraram ser reologicamente estabilizados no período de 2 semanas - 1 mês.

. Célula para medir: cone-placa (afastamento: 53 Mm - ângulo do cone: 4 graus - diâmetro do cone: 2 cm).

. A estrutura do gel é quebrada, primeiramente por uma tensão constante de 400N/m^2 durante 1'. Após um tempo de equilíbrio de 10 seg., são determinados modulus de armazenagem (G') representativo do componente elástico e modulus de perda (G'') representativo do componente viscoso versus tempo de recuperação. Em modo oscilante:

Condições de Medição: Torção: 100 micro N.m

Frequência de Oscilação: 1 Hz

Temp. Termostatização: 20°C

Os módulos demonstraram ser estabilizados por volta de 20' (1200 seg).

"RHEOMAT 30 (CONTRAVES)": Este aparelho observa o princípio viscosímetro rotativo funcionando em modo constante para determinar as viscosidades aparentes numa vasta gama de velocidades de corte (30-32 valores).

PRINCÍPIO:

A célula de medição concêntrica baseia-se numa cabeça de medição e tubo de medição rigidamente acoplados, sendo a lentilha de pêndulo de medição accionada por um motor DC. O torque de frenagem exercido pela amostra resulta numa mudança da corrente de induzido do motor. Traduzido em viscosidade, tensão de corte e velocidade de corte, a partir das condições de medição. Os dados são a seguir analisados em termos de

"Lei de Casson"

$$(\sqrt{G} \text{ (Pa)} = \sqrt{G_0} + \mu\sqrt{\delta})$$

ou

"Lei de Bingham"

$$(G = G_0 + \mu\delta)$$

G = tensão de corte δ = gradiente de velocidade de corte μ = viscosidade

(Tipo de Célula: Setting B)

(Temp. de Medição: 25°C).

"RHEOMAT 108 (CONTRAVES)": Utiliza o princípio do "Rheomat 30". No entanto, funciona apenas a velocidade de corte seleccionada, própria para condições e amostra de teste.

A medição da viscosidade é feita após 30 seg. de perturbação.

CONCREÇÃO PARA FÓRMULAS À BASE DE "CARBOPOL"

Célula :2 Velocidade: 1 ($\delta = 17,7 \text{ sec}^{-1}$)

(Valor mínimo detectável: 0,8 Po sec)

CONCREÇÃO PARA SOLUÇÕES DE "ESMERALDA"

Célula :2 Velocidade: 4 ($\delta = 64 \text{ sec}^{-1}$)

(Valor mínimo detectável: 0,2 Po sec)

CÉLULA 2:

Diâmetro do copo graduado: 32,54 mm

Lêntilha de pêndulo de medição: 24 mm.

ESTABILIDADE FÍSICA:As amostras são armazenadas em pequenos recipientes de vidro (castanhos para evitar a influência UV) e a estabilidade física é visualmente determinada em envelhecimento, a três temperaturas de armazenagem, a saber: 4°C, 35°C e T.A.

A amostra é considerada fisicamente estável quando se não verifica a presença de sinérese durante o envelhecimento (sinérese: separação de líquido do gel no fundo do recipiente de vidro para estruturas de esmeralda).

Exemplo III

As formulações A-E foram formuladas de acordo com o seguinte procedimento:

	A	B	C	D	E
Carbopol 614	1,0	1,0	0	0	0
Polygel DK	0	0	1,0	1,2	0
Gantrez (13%)	0	0	0	0	21,34
Silicato de sódio(47,5)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
NaOH (50%)	4,5	4,5	4,5	4,5	7,0
Good-Rite K-7058N(45%)	18,5	7,75	7,75	7,75	13,9
Acusol 445N (45%)	0	7,75	7,75	7,75	--
Carbonato de sódio	6,0	6,0	6,0	0	0
Fluoreto de sódio	0	0	0	0	0
Dowfax 3B2(45%)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Ácido Gordo ¹	0,1	0,1	0,1	0,1	0
NaOCl (12%)	9,2	10,0	12,0	12,0	10,0
Corante	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Fragrância	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Estearato de Sódio	0	0	0	0	0,1
Água	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.
A/2 ⁰³ /Benzoato de Sódio					
Densidade	1,28	1,27	1,26	1,27	1,22
Manchas ²	1,6	1,25	1,20	-	1,0
Película ³	3,0	2,1	2,1	-	3,0
Viscosidade ⁴	6750	3700	4700	5750	3400
Cl Disponível %	0,99	1,01	1,33	1,10	1,05

¹ Ácido gordo é uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico numa relação de 1:1

² Testado de acordo com ASTM D-3566-79

³ Testado de acordo com ASTM 2-3566-79

⁴ "Brookfield HATD Model" fuso #4, 20 rpm. T.A., leitura feita após 90 segundos de corte, como exemplo

Exemplo IV

As formulações F-J foram formuladas de acordo com o seguinte procedimento:

	A	B	C	D	E
Carbopol 614	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Polygel DK	0	0	0	0	0
Gantrez (13%)	0	0	0	0	0
Silicato de sódio(47,5%)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
NaOH (50%)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Good-Rite K-7058N(45%)	9,25	7,75	7,75	7,75	7,75
Acusol 445N (45%)	9,25	7,75	7,75	7,75	7,75
Carbonato de sódio	0	5	5	5	5
Fluoreto de sódio	0	6	6	0	6
Dowfax 3B2(45%)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Ácido Gordo ¹	0	0,1	--	0,1	
NaOCl (12%)	10,0	9,2	9,2	10,0	9,2
Corante	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Fragrância	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Estearato de Sódio	0,1	0	0,1	0	0,1
Água	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.	A perf.
A/2 ⁰³ /Benzoato de Sódio				/1,5	1,0/
Densidade	1,23	1,32	1,32		1,33
Manchas ²	1,0	1	2		2
Película ³	2,6	2,0	2		4
Viscosidade ⁴	2800	3980	3620	6500	4690
Cl Disponível %	1,04	0,93	0,94	1,05	0,93

¹ Ácido gordo é uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico numa relação de 1:1

² Testado de acordo com ASTM D-3566-79

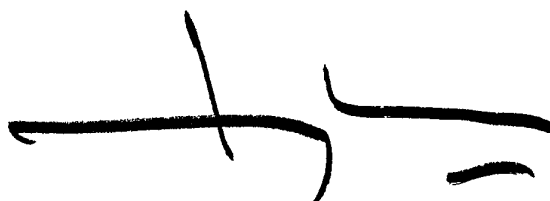
³ Testado de acordo com ASTM 2-3566-79

⁴ "Brookfield HATD Model" fuso #4, 20 rpm. T.A., leitura feita após 90 segundos de corte, como exemplo

As fórmulas anteriores foram feitas, primeiramente preparando-se uma solução aquosa do polímero de ligação cruzada, nomeadamente "Carbopol 614" à temperatura ambiente e, subsequentemente, neutralizando-se o polímero sob agitação suave à temperatura ambiente, primeiramente com o silicato de sódio e depois com o hidróxido de sódio. O polímero 7058 foi a seguir adicionado, com agitação, seguido pelo polímero 44 SN. À solução resultante adicionou-se, com agitação, o carbonato de sódio e a seguir uma solução aquosa do NaF (se presente), seguidamente uma emulsão do "Dowfax 3B2" e o ácido gordo ou estearato de sódio e depois o agente de branqueamento foi adicionado, com agitação, e por fim a fragrância foi adicionada com agitação; no caso de serem adicionados A/203 ou benzoato de sódio, eles são adicionados posteriormente à composição, com agitação.

A emulsão do "Dowfax 3B2" e ácido gordo ou estearato de sódio foi formada, primeiramente aquecendo-se o "Dowfax 3B2" para uma temperatura de 70-80°C e o ácido gordo ou estearato de sódio pulverizados foram adicionados ao "Dowfax 3B2" aquecido, com agitação. A emulsão aquecida assim formada foi a seguir adicionada ao lote.

Lisboa, 18 de Maio de 1992



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA

100 496

~~14~~

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Composição aquosa para máquina automática de lavar louça, caracterizada por compreender, em peso:

- (a) 0 a 20% de pelo menos um sal estruturador isento de fosfatos;
- (b) 1 a 20% de silicato de metal alcalino;
- (c) 0 a 8% de hidróxido de metal alcalino;
- (d) 0 a 5% de material activo detergente orgânico;
- (e) 0 a 5% de supressor de espuma;
- (f) composto de branqueamento à base de cloro numa quantidade suficiente para fornecer 0,2 a 4% de cloro disponível;
- (g) 1 a 20% de pelo menos um poliacrilato de baixo peso molecular;
- (h) 0 a 2,0% de um ácido gordo de cadeia longa ou um seu sal metálico;
- (i) 0 a 8% de sulfato de sódio;
- (j) 0,1 a 2,5% de pelo menos um espessante polimérico; e
- (k) água, que está ligada aos outros referidos ingredientes na referida composição.

2ª. - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o sal estruturador para detergentes ser carbonato de sódio.

3ª. - Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o supressor de espuma se situar na gama de 0,1 a 1,5%.

4ª. - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o material activo detergente se situar na gama de 0,1 a 5,0%.

5ª. - Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o composto de branqueamento à base de cloro ser hipoclorito de sódio.

6ª. - Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o supressor de espuma ser um éster alquílico de fosfato ácido, um éster alquílico de ácido fosfórico contendo um ou dois grupos C_{12-20} alquilo ou alquilo etoxilado.

7ª. - Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por a quantidade de componentes ser tal, que, quando a composição é diluída para 10 g/l, o pH da composição diluída é de 11,2 a 13,5.

8ª. - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a concentração do referido ácido gordo ser 0,005 a 2,0%, em peso.

9ª. - Método para limpar louça suja numa máquina de lavar louça automática, caracterizado por se colocar a louça suja, numa máquina automática de lavar louça, em contacto com um banho de lavar aquoso tendo disperso nele uma quantidade eficaz

da composição de acordo com a reivindicação 2, numa quantidade suficiente para fornecer ao banho de lavar um pH de pelo menos 11,2.

Lisboa, 18 de Maio de 1992



J. PEREIRA DA CRUZ

Agente Oficial da Propriedade Industrial

RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º

1200 LISBOA