

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2002.02.23	(73) Titular(es): CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH BRÜNINGSTRASSE 50 65929 FRANKFURT AM MAIN DE
(30) Prioridade(s): 2001.03.03 DE 10110338 2001.10.13 DE 10150724	
(43) Data de publicação do pedido: 2002.09.04	(72) Inventor(es): FRANK-PETER LANG DE HELMUT BERENBOLD DE MICHAEL WESSLING DE
(45) Data e BPI da concessão: 2007.11.14 030/2008	(74) Mandatário: ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **DETERGENTES E PRODUTOS PARA TRATAMENTO DE ROUPA CONTENDO UM OU MAIS FIXADORES DE COR QUE INIBEM A TRANSFERÊNCIA DE COR**

(57) Resumo:

RESUMO

**"DETERGENTES E PRODUTOS PARA TRATAMENTO DE ROUPA CONTENDO UM
OU MAIS FIXADORES DE COR QUE INIBEM A TRANSFERÊNCIA DE COR"**

Aos detergentes para roupa são adicionados os seguintes fixadores de cor que inibem a transferência de cor:

Produtos da reacção de:

- a) poliaminas com cianamidas e ácido aminosulfónico, ou
- b) cianamidas com aldeídos e sais de amónio, ou
- c) aminas com epicloridrina

DESCRIÇÃO

"DETERGENTES E PRODUTOS PARA TRATAMENTO DE ROUPA CONTENDO UM OU MAIS FIXADORES DE COR QUE INIBEM A TRANSFERÊNCIA DE COR"

A US 6 008 316 refere detergentes para roupa que contêm produtos de reacção de poliaminas e dicianodiamidas que actuam como inibidores de transferência de cor. No entanto, estes produtos de reacção não apresentam quaisquer grupos iónicos, por exemplo, por co-reacção com ácido aminossulfónico.

O objecto da invenção são detergentes e produtos para tratamento de roupa contendo, pelo menos, 0,1% de um fixador de cor que inibe a transferência de cor, sendo este fixador de cor obtido por reacção de poliaminas com cianamidas e ácido aminossulfónico.

Neste âmbito, a designação poliamina inclui, por exemplo diaminas, triaminas, tetraaminas, etc. Exemplos destas são a etilenodiamina, propilenodiamina, butileno-diamina, pentilenodiamina, hexilenodiamina, dietilenotri-amina, trietilenotetraamina e poliaminas superiores. É especialmente preferida a dietilenotriamina.

No caso das cianamidas, pode tratar-se da cianamida ou da dicianodiamida.

Estes fixadores de cor são adicionados aos detergentes para a roupa da invenção de forma a melhorar a solidez à lavagem das cores dos têxteis, reduzindo a sua descoloração.

Estes fixadores de cor também actuam simultaneamente como inibidores de transferência de cor. No caso de tecidos de cor com muito fraca solidez à lavagem, ligam-se aos resíduos dos corantes que desbotam para a água de lavagem, e, assim, evitam a redeposição sobre tecidos brancos ou sobre tecidos de outras cores lavados em conjunto.

As formulações dos detergentes para roupa às quais os fixadores de cor que inibem a transferência de cor descritos podem ser adicionados são, por exemplo, formulações em pó, em granulado, em pasta, em gel ou na forma de líquido. Exemplos de detergentes são detergentes industriais, detergentes para roupa delicada, detergentes para roupa de cor, detergentes para lãs, detergentes para cortinas, detergentes modulares, pastilhas de lavagem, sabão em barra, formulações de detergentes para roupa em folhas hidrossolúveis e produtos tira-nódoas. Produtos para tratamento de roupa são, por exemplo, amidos e gomas para roupa, assim como lubrificadores de têxteis.

Além disso, os fixadores de cor que inibem a transferência de cor mencionados podem ser utilizados em produtos para pré-tratamento ou pós-tratamento de roupa,

que são utilizados respectivamente antes ou depois do processo de lavagem propriamente dito, e servem somente para tratamento e condicionamento da roupa, mas não servem para a sua limpeza.

Os detergentes para roupa da invenção contêm, pelo menos, 0,1% do fixador de cor que inibe a transferência de cor descrito, de preferência entre 0,1% e 10%, em especial entre 0,5% e 5%.

As formulações utilizadas como produtos de pré-tratamento e/ou pós-tratamento podem conter entre 1% e 99% do fixador de cor. No que diz respeito à sua composição, as formulações devem ajustar-se ao tipo de tecido a lavar, consoante a utilização pretendida.

As formulações dos detergentes contêm produtos para lavagem e limpeza de roupa convencionais que correspondem ao actual estado da técnica. Em seguida, são descritos exemplos representativos destes produtos para lavagem e limpeza de roupa.

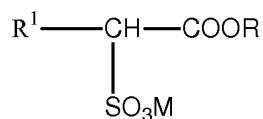
A concentração total de agentes tensioactivos na formulação final de detergente para roupa pode situar-se entre 1% e 99%, de preferência entre 5% e 80% (percentagens mássicas). Os agentes tensioactivos utilizados podem ser aniónicos, não-iónicos, anfotéricos ou catiónicos. Também podem ser utilizadas misturas dos agentes tensioactivos mencionados. As formulações de detergentes para roupa

preferidas contêm agentes tensioactivos aniónicos e/ou não-aniónicos e misturas destes com outros agentes tensioactivos.

Como agentes tensioactivos aniónicos são de interesse sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos e misturas destes. Neste caso, catiões adequados são metais alcalinos, como, por exemplo, sódio ou potássio, ou metais alcalino-terrosos, como, por exemplo, cálcio ou magnésio, assim como amónio, compostos de amónio substituídos, incluindo catiões de monoetanolamónio, dietanolamónio ou trietanolamónio, e misturas destes. Os seguintes tipos de agentes tensioactivos aniónicos são especialmente preferidos: sulfonatos de alquilésteres, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquiléteres, benzenossulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilo e sabões, como os descritos seguidamente.

Os sulfonatos de alquilésteres são, entre outros, ésteres lineares de ácidos carboxílicos C_8-C_{20} (isto é, de ácidos gordos), que foram sulfonados recorrendo a SO_3 gasoso, como descrito em "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), págs. 323-329. Reagentes adequados são gorduras naturais, como, por exemplo, sebo, óleo de coco, óleo de palma, mas podem, no entanto, também ser usados óleos de origem sintética.

Sulfonatos de alquilésteres preferidos, em especial para utilização em detergentes para roupa, são compostos com a fórmula



em que R^1 é um hidrocarboneto $\text{C}_8\text{-C}_{20}$, de preferência um grupo alquilo, e R é um hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_6$, de preferência um grupo alquilo. M é um catião, que forme um sal hidrossolúvel com o sulfonato de alquiléster. Catiões adequados são o sódio, o potássio, o lítio ou catiões amónio, como a monoetanolamina, a dietanolamina e a trietanolamina. R^1 é, de preferência, um grupo alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ e R é um grupo metilo, etilo ou isopropilo. Especialmente preferidos são os sulfonatos de metiléster nos quais R^1 é um grupo alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$.

Os sulfatos de alquilo são ácidos ou sais hidrossolúveis com a fórmula ROSO_3M , em que R é um hidrocarboneto $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$, de preferência um grupo alquilo ou um grupo hidroxialquilo com uma cadeia alquílica $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, em especial, um grupo alquilo ou hidroxialquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$. M é hidrogénio ou um catião, por exemplo um catião de metal alcalino (por exemplo, sódio, potássio, lítio), amónio ou amónio substituído, por exemplo catiões metilamónio, dimetilamónio ou trimetilamónio ou catiões de amónio quaternários, como o catião tetrametilamónio e o catião dimetilpiperidínio, e catiões amónio quaternários derivados de alquilaminas, como a etilamina, a dietilamina, a trietilamina e misturas destes. Para temperaturas de lavagem baixas (por exemplo, abaixo de cerca de 50°C) são

preferidas cadeias alquílicas C_{12} - C_{16} e para temperaturas de lavagem superiores (por exemplo, acima de cerca de 50°C) são preferidas cadeias alquílicas C_{16} - C_{18} .

Sulfatos de alquiléteres são ácidos ou sais hidrossolúveis com a fórmula $\text{RO}(\text{A})_m\text{SO}_3\text{M}$, em que R é um grupo alquilo ou hidroxialquilo C_{10} - C_{24} não substituído, de preferência um grupo alquilo ou hidroxialquilo C_{12} - C_{20} , em especial um grupo alquilo ou hidroxialquilo C_{12} - C_{18} . A é um grupo epóxido ou propóxido, m é um número maior que 0, de preferência entre cerca de 0,5 e cerca de 6, em especial entre cerca de 0,5 e cerca de 3 e M é um átomo de hidrogénio ou um catião, como, por exemplo, sódio, potássio, lítio, cálcio, magnésio, amónio ou um catião amónio substituído. Exemplos específicos de catiões amónio substituídos são os catiões metilamónio, dimetilamónio, trimetilamónio e catiões amónio quaternários, como o catião tetrametilamónio e o catião dimetilpiperidínio, assim como os obtidos a partir de alquilaminas, como a etilamina, a dietilamina, a trietilamina ou misturas destas. Como exemplo, podem mencionar-se os sulfatos de éteres de álcoois gordos C_{12} - C_{18} , nos quais o teor em grupos epóxido seja 1, 2, 2,5, 3 ou 4 moles por mole de sulfato de éter de álcool gordo, e em que M seja sódio ou potássio.

Nos alcanossulfonatos secundários o grupo alquilo pode estar saturado ou insaturado, ramificado ou linear e pode, eventualmente, estar substituído com um grupo hidroxilo. O grupo sulfónico pode estar em qualquer posição

da cadeia de carbono e os grupos metilo primários no início e no fim da cadeia não possuem grupos sulfonato. Os alcanossulfonatos secundários preferidos contêm cadeias alquilo lineares com cerca de 9 a 25 átomos de carbono, de preferência cerca de 10 a cerca de 20 átomos de carbono e, em especial, cerca de 13 a cerca de 17 átomos de carbono. O catião é, por exemplo, sódio, potássio, amónio monoetanolamónio, dietanolamónio, trietanolamónio, cálcio, magnésio ou misturas destes. O catião preferido é o sódio.

Nos detergentes para roupa da invenção, além de alcanossulfonatos secundários também podem ser utilizados alcanossulfonatos primários.

As cadeias alquílicas e os catiões preferidos são os mesmos que no caso dos alcanossulfonatos secundários.

A produção de ácidos alcanossulfónicos primários, a partir dos quais são obtidos os correspondentes sulfonatos que actuam como agentes tensioactivos, está descrita, por exemplo, na EP 854 136-A1.

Outros agentes tensioactivos aniónicos adequados são os alcenilbenzenossulfonatos ou os alquilbenzenossulfonatos. O grupo alcenilo ou alquilo pode ser linear ou ramificado e pode, eventualmente, estar substituído com um grupo hidroxilo. Os alquilbenzenossulfonatos preferidos possuem cadeias alquilo lineares com cerca de 9 a 25 átomos de carbono, de preferência entre cerca de 10 a cerca de 13

átomos de carbono. O catião é sódio, potássio, amónio, monoetanolamónio, dietanolamónio, trietanolamónio, cálcio, magnésio ou misturas destes. O magnésio é preferido como catião para sistemas de tensioactivos suaves, sendo em contrapartida, o sódio preferido para lavagens padrão. O mesmo é válido para os alcenilbenzenossulfonatos.

A designação de agentes tensioactivos aniónicos inclui também sulfonatos de olefinas, que são obtidos por sulfonação de α -olefinas C_8 - C_{24} , de preferência α -olefinas C_{14} - C_{16} , com trióxido de enxofre e subsequente neutralização. Devido às condições de produção, estes sulfonatos de olefinas também podem possuir pequenas quantidades de sulfonatos de hidroxialcanos e dissulfonatos de alcano. Na US-3,332,880 são descritas misturas especiais de sulfonatos de α -olefinas.

Outros agentes tensioactivos aniónicos preferidos são os carboxilatos, por exemplo sabões de ácidos gordos e outros agentes tensioactivos similares. Os sabões podem ser saturados ou insaturados e podem possuir diversos substituintes, como grupos hidroxilo ou grupos α -sulfonato. Como parte hidrófoba são preferidos hidrocarbonetos lineares saturados ou insaturados com cerca de 6 a cerca de 30 átomos de carbono, de preferência com cerca de 10 a cerca de 18 átomos de carbono.

Além disso, como agentes tensioactivos aniónicos são de interesse os sais de ácidos acilaminocarboxílicos

obtidos por reacção de cloretos de ácidos gordos com sarcosinatos de acilo (que se formam a partir de sarcosinato de sódio em meio alcalino); produtos da condensação de ácidos gordos e proteínas obtidos por reacção de cloretos de ácidos gordos com oligopéptidos; sais de ácidos alquilsulfamidocarboxílicos; sais de ácidos alquilétercarboxílicos e de ácidos alquilarilétercarboxílicos; ácidos policarboxílicos sulfonados obtidos por sulfonação de produtos de pirólise de citratos de metais alcalino-terrosos, como, por exemplo, descrito na GB-1,082,179; sulfatos de alquilglicerol e sulfatos de alcenilglicerol, como sulfato de oleilglicerol, sulfatos de alquilfenoléteres, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquiléteres, isetionatos, como o acilisetionato, *N*-aciltauridas, succinato de alquilo, sulfossuccinatos, monoésteres de sulfossuccinatos (em especial monoésteres C₁₂-C₁₈ saturados ou insaturados), diésteres de sulfossuccinatos (em especial diésteres C₁₂-C₁₈ saturados ou insaturados), sarcosinatos de acilo, sulfatos de alquilpolissacáridos, como sulfato de alquilpoliglicósidos, sulfatos de alquilo primários ramificados e alquilpolietoxicarboxilatos, como o que possui a fórmula química $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO^-M^+$, em que R é um grupo alquilo C₈-C₂₂, k é um número entre 0 e 10 e M é um catião. Outros exemplos estão descritos em "Surface Active Agents and Detergents" (volume I e II, Schwartz, Perry & Berch).

Como agentes tensioactivos não-iónicos são de interesse, por exemplo, os seguintes compostos: produtos de condensação de álcoois alifáticos com cerca de 1 a cerca de 25 moles de óxido de etileno.

A cadeia alquílica dos álcoois alifáticos pode ser linear ou ramificada, primária ou secundária e contém, em geral, cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono. Especialmente preferidos são os produtos de condensação de álcoois C_{10} - C_{20} com cerca de 2 a 18 moles de óxido de etileno por mole de álcool. A cadeia alquílica pode ser saturada ou insaturada. Os etoxilatos de álcool podem apresentar uma gama de distribuição homóloga de óxido de etileno estreita ("Narrow Range Ethoxylates") ou uma gama de distribuição larga ("Broad Range Ethoxylates"). Exemplos de agentes tensioactivos não-iónicos comerciais deste tipo são o Tergitol® 15-S-9 (produto de condensação de um álcool C_{11} - C_{15} secundário, linear, com 9 moles de óxido de etileno), Tergitol® 24-L-NMW (produto de condensação de um álcool C_{12} - C_{14} primário, linear, com 6 moles de óxido de etileno, com distribuição homóloga molar estreita). Dentro desta classe de produtos, estão igualmente os da marca Genapol® da firma Clariant GmbH.

Produtos de condensação de óxido de etileno com uma base hidrófoba, formada por condensação de óxido de propileno com propilenoglicol.

A parte hidrófoba destes compostos apresenta, de preferência, um peso molecular entre cerca de 1500 e cerca de 1800. A ligação de óxido de etileno à parte hidrófoba da molécula conduz a uma maior solubilidade em água. O produto é líquido até um teor em polioxietileno de cerca de 50% do

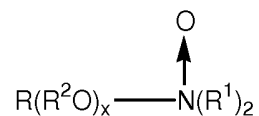
peso total do produto de condensação, a que corresponde uma condensação com até cerca de 40 moles de óxido de etileno. Produtos comerciais deste tipo são, por exemplo, a marca Pluronic® da BASF e a marca Genapol® PF da Clariant GmbH.

Produtos de condensação de óxido de etileno com um produto da reacção de óxido de propileno e etilenodiamina.

A parte hidrófoba destes compostos é formada pelo produto da reacção de etilenodiamina com um excesso de óxido de propileno e apresenta, em geral, um peso molecular entre cerca de 2500 a 3000. A esta parte hidrófoba é adicionado óxido de etileno até se atingir um teor entre cerca de 40% e cerca de 80% de poli(óxido de etileno) (percentagens mássicas) e um peso molecular entre cerca de 5000 e 11000. Compostos comerciais deste tipo são, por exemplo, as marcas Tetronic® da BASF e a marca Genapol® PN da Clariant GmbH.

Agentes tensioactivos não-iónicos semipolares

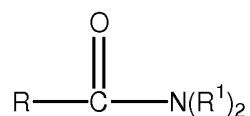
Este tipo de compostos não-iónicos inclui óxidos de aminas hidrossolúveis, óxidos de fosfina hidrossolúveis e sulfóxidos hidrossolúveis, cada um deles com um grupo alquilo com cerca de 10 a cerca de 18 átomos de carbono. Agentes tensioactivos não-iónicos semipolares são também óxidos de aminas com a fórmula



em que R é um grupo alquilo, um grupo hidroxialquilo ou um grupo alquilfenol com uma cadeia de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, R^2 é um grupo alquilenos ou um grupo hidroxialquilenos com cerca de 2 a 3 átomos de carbono ou misturas destes, cada grupo R^1 é um grupo alquilo ou hidroxialquilo com cerca de 1 a cerca de 3 átomos de carbono ou um grupo poli(óxido de etileno) com cerca de 1 a cerca de 3 unidades de óxido de etileno e x é um número entre 0 e cerca de 10. Os grupos R^1 podem estar ligados entre si através de um átomo de oxigénio ou azoto, formando desta forma um anel. Óxidos de amins deste tipo são, em especial, óxidos de alquildimetilaminas $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ e óxidos de alcóxietyl- $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -dihidroetylaminas.

Amidas de ácidos gordos

As amidas de ácidos gordos apresentam a fórmula



em que R é um grupo alquilo com cerca de 7 a cerca de 21 átomos de carbono, de preferência, com cerca de 9 a cerca de 17 átomos de carbono e cada um dos grupos R^1 é hidrogénio, um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, em que x pode variar entre cerca de 1 a cerca de

3. São preferidas amidas C_8-C_{20} , monoetanolamidas C_8-C_{20} , dietanolamidas C_8-C_{20} e isopropanolamidas C_8-C_{20} .

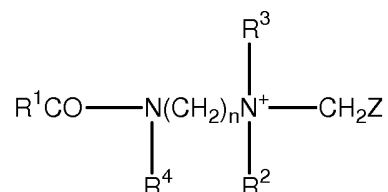
Outros agentes tensioactivos não-iónicos adequados são alquiloligoglicósidos e alceniloligoglicósidos, assim como ésteres poliglicólicos de ácidos gordos ou ésteres poliglicólicos de aminas gordas com 8 a 20 átomos de carbono na cadeia alquilo gorda, de preferência entre 12 e 18, triglicolamidas alcóxiladas, éteres mistos ou formais mistos, alquiloligoglicósidos, alceniloligoglicósidos, ácidos gordos de *N*-alquilglucamidas, óxidos de fosfina, dialquilsulfóxidos e hidrolisados de proteína.

Produtos de condensação de óxidos de polietileno, polipropileno e polibutileno com alquilfenóis

Estes compostos incluem produtos de condensação de alquilfenóis, possuindo um grupo alquilo C_6-C_{20} que pode ser linear ou ramificado, com óxidos de alceno. São preferidos compostos com cerca de 5 a 25 moles de óxido de alceno por mole de alquilfenol. Agentes tensioactivos comerciais deste tipo são, por exemplo, o Igepal[®] CO-630, o Triton[®] X-45, X-114, X-100 e X-102, e as marcas Arkopal-N[®] da firma Clariant GmbH. Estes agentes tensioactivos são designados como alcóxilatos de alquilfenol, por exemplo etoxilato de alquilfenol.

Exemplos típicos de agentes tensioactivos anfotéricos ou zwitteriónicos são alquilbetáinas, alquilamido-

betainas, aminopropionatos, aminoglicinatos ou compostos imidazolínio anfotéricos com a fórmula



em que R^1 é um grupo alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ ou alcenilo $\text{C}_8\text{-C}_{22}$, R^2 é hidrogénio ou CH_2COOM , R^3 é $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$, R^4 é hidrogénio, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$, Z é COOM ou CH_2COOM , n é 2 ou 3, de preferência 2, M é hidrogénio ou um catião, por exemplo um metal alcalino, metal alcalino-terroso, amónio ou alcanolamónio.

Exemplos preferidos de agentes tensioactivos anfotéricos com esta fórmula são monocarboxilatos e dicarboxilatos. Exemplos destes são anfocarboxipropionato de coco, ácido amidocarboxipropiónico de coco, anfocarboxiglicinato de coco (também designado por anfodiacetato de coco) e anfoacetato de coco.

Outros agentes tensioactivos anfotéricos preferidos são as alquildimetilbetainas e as alquildipolietoxibetainas com um grupo alquilo com cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, linear ou ramificado, de preferência com 8 a 18 átomos de carbono e, em especial, com cerca de 12 a cerca de 18 átomos de carbono. Estes compostos são comercializados, por exemplo, pela firma Clariant GmbH com a marca Genagen LAB®.

Agentes tensioactivos catiónicos adequados são os sais de amónio quaternários, substituídos ou não substituídos, lineares ou ramificados, do tipo $R^1N(CH_3)_3^+X^-$, $R^1R^2N(CH_3)_2^+X^-$, $R^1R^2R^3N(CH_3)^+X^-$ ou $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$. Os grupos R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , de preferência, independentes entre si, podem ser grupos alquilo não substituídos, com uma cadeia entre 8 a 24 átomos de carbono, em especial entre 10 a 18 átomos de carbono, grupos hidroxialquilo com cerca de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, grupos fenilo, grupos alcenilo C_2-C_{18} , grupos aralquilo C_7-C_{24} , $(C_2H_4O)_xH$, em que x é um número entre cerca de 1 e cerca de 3, um ou mais grupos alquilo contendo grupos éster ou sais de amónio quaternários cíclicos. X é um anião adequado.

Outros constituintes que podem existir nos detergentes para roupa da presente invenção, são agentes anti-calcário inorgânicos e/ou orgânicos, de forma a diminuir a dureza da água.

Na formulação do detergente ou produto para tratamento de roupa estes agentes anti-calcário podem existir em percentagens mássicas entre cerca de 5% a cerca de 80%. Os agentes anti-calcário inorgânicos são, por exemplo, sais alcalinos de polifosfatos, sais de amónio de polifosfatos ou sais de alcanolamónio de polifosfatos, como, por exemplo, tripolifosfato, pirofosfato e polimetafosfato vítreo, fosfonatos, silicatos, carbonatos, incluindo bicarbonato e sesquicarbonato, sulfatos e aluminosilicatos.

Exemplos de agentes anti-calcário de silicatos são os silicatos de metais alcalinos, que possuam, em especial, uma razão $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ entre 1,6:1 e 3,2:1, assim como filossilicatos, por exemplo, filossilicatos de sódio, como descrito na US-4,664,839, comercializados pela Clariant GmbH com a marca SKS[®]. O SKS-6[®] é um agente anti-calcário de filossilicato especialmente preferido.

Os agentes anti-calcário de aluminossilicatos são especialmente preferidos para a presente invenção. São sobretudo zeólitos com a fórmula $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, em que z e y são números inteiros superiores ou iguais a 6, a razão entre z e y situa-se entre 1,0 e cerca de 0,5, e x é um número inteiro entre cerca de 15 e cerca de 264.

Os permutadores iônicos adequados à base de aluminossilicatos podem ser obtidos comercialmente. Estes aluminossilicatos podem possuir uma estrutura cristalina ou amorfa e podem ser de origem natural ou podem ser sintetizados. Os métodos para a produção de permutadores iônicos à base de aluminossilicatos estão descritos na US-3,985,669 e na US-4,605,509. Permutadores iônicos de síntese, cristalinos, à base de aluminossilicatos, preferidos podem ser obtidos sob a designação de zeólito A, zeólito P(B) (incluindo os apresentados na EP-A-0 384 070) e zeólito X. São preferidos aluminossilicatos com um diâmetro de partícula entre 0,1 μm e 10 μm .

Agentes anti-calcário orgânicos adequados ("Co-Builder") incluem compostos policarboxílicos, como, por exemplo, éteres de policarboxilatos e oxidisuccinatos, como por exemplo os descritos na US-3,128,287 e na US-3,635,830. Também devem ser mencionados os agentes anti-calcário "TMS/TDS" (tartarato-monosuccinato/tartarato-disuccinato) da US-4,663,071.

Outros agentes anti-calcário adequados são os éteres de hidroxipolicarboxilatos, co-polímeros de anidrido maleico e etileno ou éter vinil-metílico, ácido 1,3,5-trihidroxibenzeno-2,4,6-trissulfônico e ácido carboximetiloxissuccínico, sais alcalinos de ácidos poliacéticos, sais de amônio de ácidos poliacéticos e sais de amônio substituídos de ácidos poliacéticos, como, por exemplo, o ácido etilenodiaminotetraacético e o ácido nitrilotriacético, assim como ácidos policarboxílicos, como o ácido metílico, o ácido succínico, o ácido oxidisuccínico, o ácido polimaleico, o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, o ácido carboximetiloxissuccínico, assim como os seus sais solúveis. Agentes anti-calcário orgânicos importantes são também os policarboxilatos à base de ácido acrílico e ácido maleico, como, por exemplo, as marcas Sokalan CP da BASF.

Agentes anti-calcário à base de citratos, por exemplo o ácido cítrico e os seus sais solúveis, em especial o sal de sódio, são agentes anti-calcário de ácidos policarboxílicos preferidos que também podem ser

utilizados em formulações de granulados, em especial em conjunto com zeólitos e/ou filossilicatos.

Outros agentes anti-calcário adequados são os 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexanodioatos e compostos semelhantes, como os apresentados na US-4,566,984.

No caso em que podem ser utilizados agentes anti-calcário à base de fósforo, e, em especial, quando se pretendem formulações de sabões para lavagem à mão, podem ser utilizados diferentes fosfatos de metais alcalinos, como, por exemplo, tripolifosfato de sódio, pirofosfato de sódio e ortofosfato de sódio. Podem igualmente ser utilizados agentes anti-calcário à base de fosfonatos, como o etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato e outros fosfonatos conhecidos, como, por exemplo, os apresentados nas US-3,159,581, US-3,213,030, US-3,422,021, US-3,400,148 e US-3,422,137.

Os detergentes e produtos para tratamento de roupa da invenção podem conter aditivos usuais e outros materiais que melhorem a acção de lavagem, que sirvam para tratamento ou cuidado do tecido a lavar ou que modifiquem as características de utilização da formulação de detergente para roupa.

Aditivos adequados incluem os compostos referidos na US-3,936,537, por exemplo enzimas, em especial proteases, lipases, celulasas, amilases, mananases, estabilizadores de enzimas, intensificadores de espuma, agentes

anti-espuma, agentes anti-amarelecimento e/ou inibidores de corrosão, agentes de suspensão, corantes, agentes de carga, branqueadores ópticos, desinfetantes, compostos alcalinos, compostos hidrótropos, antioxidantes, perfumes, solventes, solubilizantes, agentes anti-redeposição, dispersantes, auxiliares de processamento, amaciadores, agentes anti-estáticos e polímeros para a libertação de sujidade, como, por exemplo, as marcas TexCare da firma Clariant, as marcas Repel-O-Tex da firma Rhodia ou o Sokalan SR-100 da firma BASF.

Os detergentes e produtos para limpeza de roupa da invenção contendo fixadores de cor que inibem a transferência de cor, podem conter adicionalmente os conhecidos inibidores de transferência de cor comerciais. Exemplos destes inibidores de transferência de cor são poliamino-*N*-óxidos, como, por exemplo, o poli-(4-vinilpiridin-*N*-óxido), por exemplo Chromabond S-400, da firma ISP, polivinilpirrolidona, por exemplo Sokalan HP50 da firma BASF e co-polímeros de *N*-vinilpirrolidona e *N*-vinilimidazole e eventualmente outros monómeros. Uma desvantagem considerável dos inibidores de transferência de cor até agora comercializados, consiste no facto de, além de se ligarem aos corantes que se dissolveram do tecido e passaram para a água de lavagem, podem também dissolver as cores dos tecidos, causando, desta forma, um descoloração dos tecidos de cor lavados. Através da combinação de fixadores de cor com a acção inibidora de transferência de cor, o efeito inibidor de transferência de cor dos

inibidores de transferência de cor conhecidos pode ser melhorado, conseguindo-se, ao mesmo tempo, minimizar a descoloração dos tecidos causados por estes produtos.

As formulações dos detergentes para roupa da presente invenção podem igualmente conter um ou mais agentes branqueadores convencionais, assim como activadores de branqueamento, catalisadores de branqueamento e estabilizadores adequados. Em geral, deve ser garantido que os agentes branqueadores utilizados são compatíveis com os constituintes do detergente para roupa. Métodos de ensaio convencionais, como, por exemplo, a determinação da actividade branqueadora da formulação final de detergente para roupa em função do tempo de armazenamento podem ser utilizados para esse fim.

Os peroxiácidos podem estar na forma livre ou ser uma combinação de um sal do peroxiácido inorgânico, por exemplo, perborato de sódio ou percarbonato de sódio e um precursor de peroxiácido orgânico, que é transformado em peroxiácido quando se dissolve o sal de peroxiácido e o precursor de peroxiácido em água. No actual estado da técnica, os precursores de peroxiácidos orgânicos são designados correntemente por activadores de branqueamento. Exemplos de peroxiácidos orgânicos adequados são apresentados na US-4,374,035, US-4,681,592, US-4,634,551, US-4,686,063, US-4,606,838 e US-4,671,891.

Exemplos para formulações adequadas ao branque-

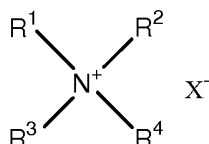
amento de roupa e que contêm agentes branqueadores à base de perboratos e activadores são descritos na US-4,412,934, US-4,536,314, US-4,681,695 e US-4,539,130. Exemplos de peroxiácidos preferidos para utilização nesta invenção incluem o diácido peroxidodecanóico (DPDA), a nonilamida do ácido peroxissuccínico (NAPSA), a nonilamida do ácido peroxiadípico (NAPAA) e o ácido decildiperoxissuccínico (DDPSA).

Nos detergentes e produtos para tratamento de roupa da invenção são adicionados, de preferência sistemas de branqueamento à base de um sal de peroxiácido, como os perboratos ou os percarbonatos e a tetraacetiletileno-diamina (TAED), como activador de branqueamento.

Sabe-se que muitos dos agentes branqueadores mencionados que têm por fim a degradação oxidativa das nódoas com cor, também causam danos na cor dos tecidos. Através da utilização de fixadores de cor inibidores de transferência de cor consegue-se reduzir a acção prejudicial dos agentes de branqueamento sobre os tecidos de cor.

Os fixadores de cor descritos também podem ser utilizados em amaciadores de roupa comerciais para utilização doméstica. Estes contêm essencialmente agentes amaciadores, co-amaciadores, emulsionantes, perfumes, corantes e electrólitos, e são ajustados a um pH ácido inferior a 7, de preferência entre 3 e 5.

Como agentes amaciadores são utilizados sais de amónio quaternários do tipo



em que

R^1 é um grupo *n*-alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{24}$, um grupo isoalquilo $\text{C}_8\text{-C}_{24}$, de preferência um grupo *n*-alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$;

R^2 é um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, de preferência um grupo metilo;

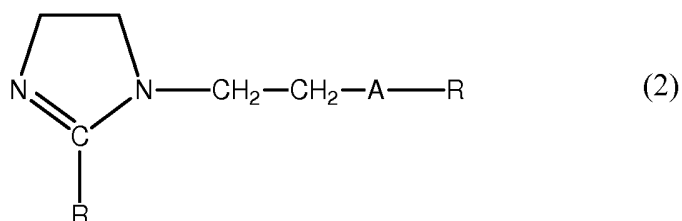
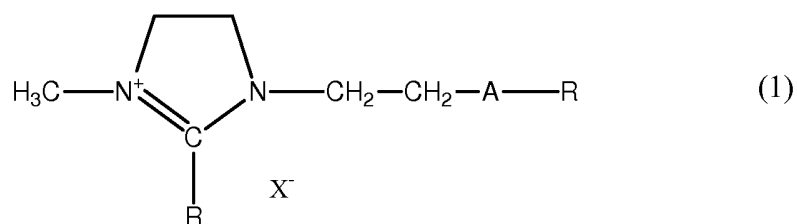
R^3 é igual a R^1 ou R^2 ;

R^4 é igual a R^2 ou um grupo hidroxietilo ou hidroxipropilo ou os seus oligómeros;

X é brometo, cloreto, iodeto, metanossulfato, acetato, propionato, lactato.

Exemplos destes são cloreto de diestearildimetilamónio, cloreto de disbacildimetilamónio, cloreto de disbacilmetilhidroxipropilamónio, cloreto de cetiltrimetilamónio ou os correspondentes derivados de benzilo, como, por exemplo, cloreto de dodecildimetilbenzilamónio. Também podem ser utilizados sais de amónio quaternários cíclicos, como, por exemplo, derivados da alquilmorfolina.

Além dos compostos de amónio quaternários, podem também utilizar-se compostos imidazolinio (1) e derivados de imidazolina (2).



em que:

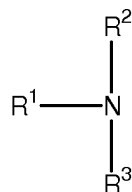
R é um grupo *n*-alquilo C₈-C₂₄, um grupo isoalquilo C₈-C₂₄, de preferência um grupo *n*-alquilo C₁₀-C₁₈;

X é brometo, cloreto, iodeto, metanossulfato;

A é -NH-CO-, -CO-NH-, -O-CO-, -CO-O-.

Uma classe de compostos especialmente preferida são os compostos de amónio quaternários esterificados. São sobretudo produtos da reacção de alcanolaminas com ácidos gordos, que se tornam quaternários com reagentes usuais de alquilação ou hidroxialquilação.

Como alcanolaminas são preferidos compostos com a seguinte fórmula:



em que:

R¹ é um grupo hidroxialquilo C₁-C₃, de preferência o grupo

hidroxietilo e

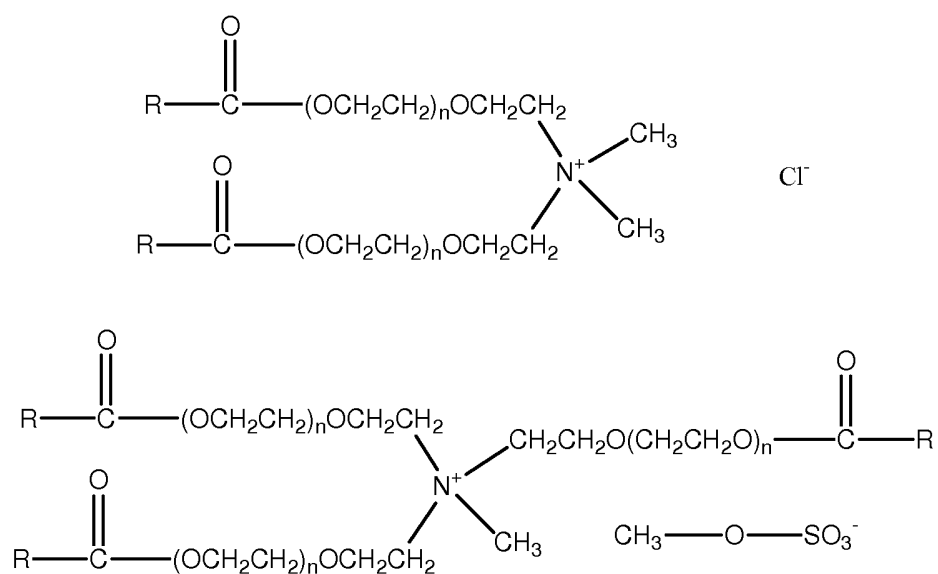
R^2 e R^3 são iguais a R^1 ou são um grupo alquilo C_1-C_3 , de preferência o grupo metilo.

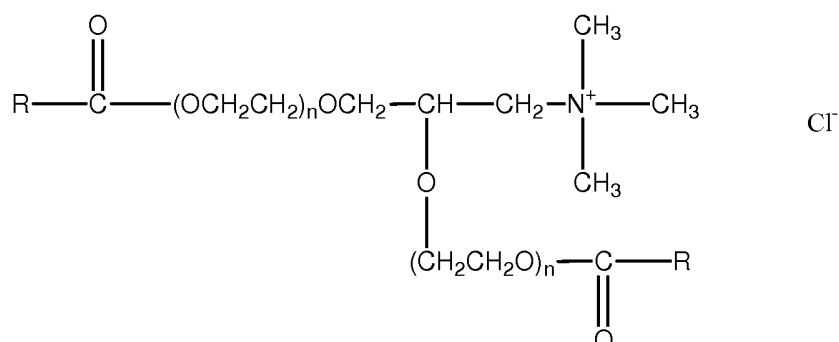
Especialmente preferida é a trietanolamina e a metildietanolamina.

Outros reagentes especialmente preferidos para os compostos de amónio quaternários esterificados são derivados de aminoglicerol, como, por exemplo, o dimetilamino-propanodiol.

Reagentes de alquilação ou hidroxialquilação são halogenetos de alquilo, de preferência cloreto de metilo, sulfato de dimetilo, óxido de etileno e óxido de propileno.

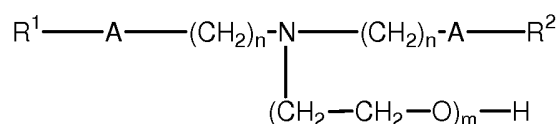
Exemplos de compostos de amónio quaternários esterificados são compostos com as fórmulas:





em que R-C-O provém de ácidos gordos C_8 - C_{24} que podem ser saturados ou insaturados. Exemplos destes são o ácido capríco, o ácido caprílico, ácidos sebácicos hidrogenados, não hidrogenados ou parcialmente hidrogenados, o ácido esteárico, o ácido oleico, o ácido linolénico, o ácido beénico, ácido palminoesteárico, ácido mirístico e ácido elaídico. n é um número entre 0 e 10, de preferência entre 0 e 3, em especial entre 0 e 1.

Outros reagentes amaciadores de roupa preferidos que podem ser combinados com os fixadores de cor são as amido-aminas à base de, por exemplo, dialquiltrialaminas e ácidos gordos de cadeia comprida, assim como os seus derivados oxietilatos ou variantes quaternárias. Estes compostos possuem a seguinte fórmula:



em que:

R¹ e R² são independentes entre si e são um grupo *n*-alquilo C₈-C₂₄, um grupo iso-alquilo C₈-C₂₄, de preferência um grupo

n-alquilo C₁₀-C₁₈;

A é -CO-NH- ou -NH-CO-;

n é um número de 1 a 3, de preferência 2;

m é um número de 1 a 5, de preferência de 2 a 4.

Através da quaternização do grupo amino terciário é possível introduzir um grupo R³ adicional, o qual pode ser um grupo alquilo C₁-C₄, de preferência um grupo metilo e um contra-íão X, que pode ser cloreto, brometo, iodeto ou sulfato de metilo. Amidoaminoxietilatos ou os seus derivados quaternários são disponibilizados sob a designação comercial de Varisoft 510[®], Varisoft 512[®], Rewopal V 3340[®] e Rewoquat W 222 LM[®].

As concentrações de utilização preferidas dos fixadores de cor nas formulações de amaciadores correspondem às mencionadas para as formulações do detergente para roupa.

Exemplos

Exemplos para os fixadores de cor que inibem a transferência de cor utilizados nos detergentes para roupa da invenção são:

Exemplo 1: Produto de reacção de dietilenotriamina com dicianodiamida e ácido aminossulfónico.

Os fixadores de cor que inibem a transferência de

cor foram estudados em combinação com detergentes padrão em diversos tecidos, no que diz respeito à solidez da cor à lavagem. Simultaneamente, foi efectuado o ensaio relativo ao efeito inibidor de transferência de cor.

Para tal, foram adicionados 300 ppm de fixador de cor a uma solução de lavagem contendo 6 g/l de um detergente em pó de ensaio sem fosfatos e um com fosfatos, sem agentes de branqueamento (composição indicada na tabela 1 e 3) e com um agente de branqueamento (composição indicada na tabela 2 e 4) e foi lavado um tecido de algodão de cor conjuntamente com um tecido de algodão branco. Além disso, foi efectuado um ensaio de lavagem com um detergente líquido.

Por fim, os tecidos foram enxaguados com água límpida, secos e foram determinados os valores dL , d_a , d_b e obtiveram-se as diferenças de cor ΔE . Para comparação, os tecidos foram lavados com os detergentes de ensaio sem adição do fixador de cor. As condições de lavagem são indicadas na tabela 3. No total, foram efectuados cinco ciclos de lavagem.

Os valores obtidos para o tecido branco, após a primeira lavagem, servem para quantificação do efeito inibidor de transferência de cor.

Os valores determinados nos tecidos de cor

quantificam a solidez da cor à lavagem. Para comparação do efeito de solidez da cor do fixador de cor foi determinado o valor médio de ΔE em cinco tecidos de cor diferentes.

Tabela 1: Detergente em pó padrão sem fosfatos IEC-A.

Alquilbenzenossulfonato linear ($C_{\text{médio}}=11,5$)	11,0%
Álcool $C_{12}-C_{18}$ com 7 grupos epóxido	5,90%
Sabão (65% $C_{12}-18$, 35% $C_{20}-22$)	4,10%
Zeólito A	36,80%
Carbonato de sódio	13,40%
Sal sódico de um co-polímero de ácido acrílico e ácido maleico (Sokalan CP5®)	5,90%
Silicato de sódio ($SiO_2:NaO_2=3,32:1$)	3,80%
Carboximetilcelulose	1,50%
Fosfonato (Dequest 2066®)	3,50%
Branqueador de estilbeno	0,30%
Agentes anti-espuma (Dow Corning DC2-4248S®)	5,00%
Sulfato de sódio	8,40%
Protease (Savinase 8,0®)	0,40%

Tabela 2: Detergente em pó padrão sem fosfatos IEC-A com agente branqueador.

Alquilbenzenossulfonato linear ($C_{\text{médio}}=11,5$)	8,80%
Álcool $C_{12}-C_{18}$ com 7 grupos epóxido	4,72%
Sabão (65% $C_{12}-18$, 35% $C_{20}-22$)	3,28%
Zeólito A	29,44%

Carbonato de sódio	10,72%
Sal sódico de um co-polímero de ácido acrílico e ácido maleico (Sokalan CP5®)	4,72%
Silicato de sódio (SiO ₂ :NaO ₂ =3,32:1)	3,04%
Carboximetilcelulose	1,20%
Fosfonato (Dequest 2066®)	2,80%
Branqueador de estilbeno	0,24%
Agentes anti-espuma (Dow Corning DC2-4248S®)	4,00%
Sulfato de sódio	6,72%
Protease (Savinase 8,0®)	0,32%
Tetraacetiletenodiamina (TAED) (Peractive P®)	5,00%
Percarbonato de sódio	15,00%

Tabela 3: Detergente em pó padrão com fosfatos IEC-B.

Alquilbenzenossulfonato linear (C _{médio} =11,5)	8,00%
Álcool C ₁₂ -C ₁₈ com 14 grupos epóxido	2,90%
Sabão (13%-25% C ₁₂₋₁₆ , 74%-87% C ₁₈₋₂₂)	3,50%
Tripolifosfato de sódio	43,70%
Silicato de sódio (SiO ₂ :NaO ₂ =3,3:1)	7,50%
Silicato de magnésio	1,90%
Carboximetilcelulose	1,25%
EDTA	0,25%
Branqueador de estilbeno	0,25%
Sulfato de sódio	21,00%
Água	9,75%

Tabela 4: Detergente em pó padrão com fosfatos IEC-B com agente branqueador.

Alquilbenzenossulfonato linear ($C_{\text{médio}}=11,5$)	6,40%
Álcool $C_{12}-C_{18}$ com 14 grupos epóxido	2,30%
Sabão (13%-25% $C_{12}-16$, 74%-87% $C_{18}-22$)	2,80%
Tripolifosfato de sódio	35,00%
Silicato de sódio ($SiO_2:NaO_2=3,3:1$)	6,00%
Silicato de magnésio	1,50%
Carboximetilcelulose	1,00%
EDTA	0,20%
Branqueador de estilbeno	0,20%
Sulfato de sódio	16,80%
Água	7,80%
Tetraacetiletilenodiamina (TAED) (Peractive P [®])	5,00%
Percarbonato de sódio	15,00%

Tabela 5: Detergente líquido.

Éter poliglicólico de oxoálcool C_{14}/C_{15} com 8 grupos epóxido (Genapol OA-080 [®])	12,0%
Mistura de ácidos gordos (Prifac 7976 [®])	14,0%
Hidróxido de potássio (a 85%)	2,6%
Trietanolamina	2,0%
1,2-propilenoglicol	5,0%
Água	35,4%
Citrato trisódico dihidrato	5,0%
Alcanossulfonato secundário (Hostapur SAS 60 [®])	17,0%
Fosfonato (Dequest 2066 [®])	4,0%
Etanol	3,0%

Tabela 6: Condições de lavagem.

Máquina de lavar	Linitest
Concentração de detergente	6 g/l
Concentração de aditivo	300 ppm
Dureza da água	15° dH
Relação de banho	1:40
Temperatura de lavagem	60°C
Tempo de lavagem	30 minutos

Nas tabelas 7 a 11 apresentam-se os valores ΔE médios obtidos para tecidos de cor vermelho, azul, verde, violeta e preto. Quanto menor este valor, melhor é a solidez da cor à lavagem conseguida com o detergente para roupa da invenção contendo o fixador de cor.

Tabela 7: Solidez da cor em combinação com detergente em pó de ensaio sem fosfatos IEC-A.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE médio Diferença de cor após cinco lavagens em relação a tecido não lavado
IEC-A sem aditivo	7,6
+ Exemplo 1	5,3

Tabela 8: Solidez da cor em combinação com detergente em pó de ensaio sem fosfatos IEC-A com agente branqueador.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE médio Diferença de cor após cinco lavagens em relação a tecido não lavado
IEC-A sem aditivo	7,4
+ Exemplo 1	6,4

Tabela 9: Solidez da cor em combinação com detergente em pó de ensaio com fosfatos IEC-B.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE médio Diferença de cor após cinco lavagens em relação a tecido não lavado
IEC-B sem aditivo	6,1
+ Exemplo 1	4,9

Tabela 10: Solidez da cor em combinação com detergente em pó de ensaio com fosfatos IEC-B com agente branqueador.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE médio Diferença de cor após cinco lavagens em relação a tecido não lavado
IEC-B sem aditivo	6,6
+ Exemplo 1	5,6

Tabela 11: Solidez da cor em combinação com detergente líquido.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE médio Diferença de cor após cinco lavagens em relação a tecido não lavado
Detergente líquido sem aditivo	3,9
+ Exemplo 1	2,9

Nos seguintes exemplos apresenta-se o efeito inibidor de transferência de cor do detergente da invenção que contém fixadores de cor, com acção inibidora de transferência de cor, para tecidos brancos lavados conjuntamente com tecidos de cor.

Quanto menor o valor de ΔE determinado no tecido branco, menor a coloração causada pela cor que desbotou.

Tabela 12: Acção inibidora de transferência de cor em combinação com detergente em pó de ensaio sem fosfatos IEC-A num tecido de teste violeta.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE , após uma lavagem, do tecido branco lavado conjuntamente com tecido de cor violeta
IEC-A sem aditivo	36,9
+ Exemplo 1	12,7

Tabela 13: Acção inibidora de transferência de cor em combinação com detergente em pó de ensaio sem fosfatos IEC-A num tecido de teste azul.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE , após uma lavagem, do tecido branco lavado conjuntamente com tecido de cor azul
IEC-A sem aditivo	32,6
+ Exemplo 1	8,7

Tabela 14: Acção inibidora de transferência de cor do exemplo 1 em combinação com detergente em pó sem fosfatos IEC-A noutros tecidos de cor.

Detergente de lavagem/aditivo	ΔE , após uma lavagem, do tecido de ensaio branco lavado conjuntamente com outros tecidos de cor		
	preto	verde	vermelho
IEC-A sem aditivo	35,1	22,0	37,5
+ Exemplo 1	15,1	10,9	28,3

Lisboa, 30 de Janeiro de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Detergentes para roupa contendo, pelo menos, 0,1% de fixador de cor, que iniba a transferência de cor, sendo este fixador de cor obtido por reacção de poliaminas com cianoamidas e ácido aminossulfónico.

2. Detergentes para roupa, de acordo com a reivindicação 1, contendo agentes tensioactivos aniónicos, agentes tensioactivos não-iónicos e agentes anti-calcário inorgânicos ou orgânicos.

3. Detergentes para roupa, de acordo com a reivindicação 1, contendo inibidores de transferência de cor.

4. Detergentes para roupa, de acordo com a reivindicação 1, contendo agentes tensioactivos catiónicos.

5. Detergentes para roupa, de acordo com a reivindicação 1, contendo polímeros para libertação da sujidade.

6. Detergentes para roupa, de acordo com a reivindicação 1, contendo celulasas.

7. Detergentes para roupa, de acordo com a reivindicação 1, contendo agentes branqueadores.

Lisboa, 30 de Janeiro de 2008

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

- | | |
|-----------------|----------------|
| • US 6008316 A | • US 3422021 A |
| • EP 854136 A1 | • US 3400148 A |
| • US 3332880 A | • US 3422137 A |
| • GB 1082179 A | • US 3936537 A |
| • US 4664839 A | • US 4374035 A |
| • US 3985669 A | • US 4681592 A |
| • US 4605509 A | • US 4634551 A |
| • EP 0384070 A1 | • US 4686063 A |
| • US 3128287 A | • US 4606838 A |
| • US 3635830 A | • US 4671891 A |
| • US 4663071 A | • US 4412934 A |
| • US 4566984 A | • US 4536314 A |
| • US 3159581 A | • US 4681695 A |
| • US 3213030 A | • US 4539130 A |

Literatura que não é de patentes citada na Descrição

- *The Journal of the American Oil Chemists Society*, 1975, vol. 52, 323-329