



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

(11) PI 0712452-0 B1

(22) Data do Depósito: 21/05/2007

(45) Data de Concessão: 14/02/2017



(54) Título: COMPOSIÇÃO LÍQUIDA PARA LIMPEZA DE SUPERFÍCIES RÍGIDAS

(51) Int.Cl.: C11D 1/14; C11D 3/22; C11D 17/04; C11D 3/43

(30) Prioridade Unionista: 09/06/2006 EP EP06115210

(73) Titular(es): UNILEVER N.V

(72) Inventor(es): GOLDONI; SARA FERRARI; GIANLUCA LUCCHINI; PAOLO MONDANI

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

COMPOSIÇÃO LÍQUIDA PARA LIMPEZA DE SUPERFÍCIES RÍGIDAS

Campo da Invenção

5 A presente invenção está relacionada a composições de limpeza de superfícies rígidas e métodos para limpeza destas superfícies. Em particular, a invenção está relacionada a composições efervescentes.

Antecedentes da Invenção

10 Tradicionalmente, na limpeza caseira, os produtos de limpeza de superfícies têm sido destinados à limpeza de uma superfície com cuidado. Consumidores atuais têm associado, cada vez mais, marcas sensoriais (como odor, cor e som) com limpeza efetiva. Portanto, a presença de tais marcas torna-se tão importante quanto a limpeza efetiva de superfícies rígidas. A
15 presença de espuma dá ao consumidor a percepção de que o detergente está funcionando. Uma cor atraente está associada com higiene. E um som espumante é percebido como uma limpeza ativa.

 É um objeto da presente invenção proporcionar composições efervescentes de limpeza de superfícies rígidas.

20 Constatamos que uma composição efervescente pode ser obtida a partir da mistura de detergentes com propriedades tais que permitem a formação e colapso de espuma resultam em um som efervescente.

 Espuma é definida como uma dispersão de gás em um líquido e não pode ser formada a partir de líquidos puros, mas requerem um líquido e um
25 agente ativo de superfície, como um surfactante. A aparência de uma espuma está relacionada à quantidade de ar disperso dentro do surfactante contendo a solução. É desejável que a quantidade e aparência da espuma gerada pelo produto de limpeza de uso caseiro estejam relacionadas com a expectativa do consumidor em relação aquele produto. É desejável que a espuma seja
30 facilmente formada.

Portanto, é outro objeto da presente invenção que a composição seja aplicada por um aplicador spray com gatilho.

É, portanto, um objeto adicional da presente invenção que bons resultados de limpeza possam ser obtidos com a composição da invenção.

5 Surpreendentemente, constatamos que composições compreendendo surfactantes de cadeia curta, solventes e polímeros, podem ter as propriedades efervescentes conforme descrito aqui, quando misturadas nas concentrações corretas.

Composições compreendendo componentes similares são descritos no
10 estado da arte, mas não em tais concentrações que permitam a obtenção das propriedades de efervescência. Por exemplo, o documento WO 99/61569 descreve composições de limpeza acídicas compreendendo sulfato de decila, solvente e polímero. No documento WO 99/18182 são descritas composições para a limpeza de superfícies rígidas compreendendo sulfonato de alquila de
15 cadeia curta, polímero e solvente, mas fora da faixa necessária para uma composição efervescente.

O documento DE 10 2004 040 848 A1 descreve composições de limpeza de banheiros compreendendo polímeros acrílicos modificados de taurina, assim como sulfato de alquila, solvente e goma xantana. De acordo
20 com a aplicação, os ditos polímeros deixam um filme repelente de sujeira na superfície, o que aumenta a remoção de sujeira fecal.

O documento WO 96/34933 descreve composições de limpeza de vidro compreendendo surfactantes de sulfato de alquila lineares, em particular, surfactantes sulfato de alquila de cadeias longas, a fim de contribuir com a
25 detergência e promovendo películas e riscos reduzidos.

Sumário da Invenção

Dessa forma, a presente invenção proporciona uma composição líquida aquosa para limpeza de superfícies rígidas compreendendo:

30 (a) 1 – 10% por peso de um surfactante aniônico, selecionado dentre os sulfonatos de C₆-C₉ alquil;

(b) 0,1 – 10% por peso de um solvente solúvel em água ou miscível em água; e

(c) 0,01 – 0,3% por peso de um polímero, selecionado a partir de gomas naturais e seus derivados, assim como espessantes polissacarídicos e seus derivados;

(d) água,

onde a proporção entre a concentração molar de surfactante na composição e o CMC está abaixo de 5,0.

A invenção adicionalmente proporciona um método para tratamento de superfícies rígidas com a composição da presente invenção e um aplicador spray compreendendo a composição.

Esses e outros aspectos, características e vantagens da presente invenção ficarão aparentes para um técnico no assunto a partir da leitura da descrição detalhada da invenção a seguir e as reivindicações anexadas. A fim de evitar dúvidas, qualquer característica de um aspecto da presente invenção pode ser utilizada em qualquer outro aspecto da invenção. Pode ser notado que os exemplos dados na descrição a seguir têm a intenção de esclarecer a invenção e não tem a intenção de limitá-la pelos exemplos *per se*. Similarmente, todas as porcentagens são porcentagens peso/peso, a menos que indicado de outra forma. Faixas numéricas expressas no formato “a partir de x até y” são entendidas como incluindo x e y. Quando para uma determinada característica forem descritas várias faixas preferidas no formato de “a partir de x até y”, entende-se que a combinação de todas as faixas compreendendo os diferentes limites também são contemplados.

Descrição Detalhada da Invenção

Não limitando a nenhuma teoria em particular, atualmente acredita-se que as propriedades efervescentes da invenção são alcançadas pelas características das espumas aqui descritas. A composição é capaz de formar bolhas de ar (espuma). As bolhas de ar na espuma têm que ser capazes de aglutinar rapidamente e também rapidamente colapsar. A aglutinação e o

colapso geram um som efervescente. Para alcançar essa característica, as propriedades de espuma da composição têm que satisfazer as características específicas descritas a seguir.

5 Espuma é definida como uma dispersão de gás em um líquido. Espumas estáveis não podem ser formadas a partir de líquidos puros, mas requerem um líquido e um agente ativo de superfície, como um surfactante. A aparência da espuma está relacionada à quantidade de ar disperso no surfactante contendo a solução. Em pequenas quantidades de gás, a espuma é espessa e cremosa, enquanto em grandes proporções gás/solução, as bolhas da espuma são
10 separadas por uma fina lamela.

A quantidade máxima de espuma geralmente é obtida logo abaixo da concentração crítica micelar do sistema surfactante. Para um alto nível de espuma, surfactante suficiente deve ser adsorvido na interface ar-água para proporcionar gradientes de tensão de superfície adequados, forças de repulsão
15 através dos filmes de espuma e tensão de superfície suficientemente pequena para inibir os efeitos do antiespumante. Gradientes de tensão de superfície são requeridos para restaurar forças opondo qualquer stress externo.

A concentração crítica micelar é dependente, entre outros, da própria molécula (tamanho da cadeia alquil, nível de ramificação, tamanho da cadeia
20 EO, tipo de grupo funcional, contra-íons, etc), a força iônica, temperatura e pH. Surfactantes aniônicos geralmente tem uma concentração micelar crítica mais alta do que surfactantes não-iônicos com o mesmo tamanho de cadeia alquil.

Em composições efervescentes, a espuma não é apenas facilmente formada, como também aglutina e colapsa de forma relativamente rápida e,
25 através disso, gerando um som efervescente.

Surfactante aniônico de cadeia curta

Um componente que tem um efeito na formação da espuma é o surfactante. As composições da invenção compreendem surfactante aniônico de cadeia curta. Este tipo de surfactante compreende uma cadeia alquil curta e
30 um grupo funcional carregado.

Para fins desta invenção, como cadeia curta entende-se qualquer cadeia alquil de 6 a 9 átomos de carbono. O grupo funcional carregado do surfactante aniônico é sulfonato.

A composição pode adicionalmente compreender um sulfato de C₆-C₉ alquila.

Portanto, o surfactante aniônico da invenção tem a fórmula geral 1:



onde:

- R é alquil C₆, C₇, C₈, C₉ ou misturas do mesmo,

10 - n é 0 ou 1 e

- M é íon de metal alcalino, preferencialmente potássio (K⁺) ou sódio (Na⁺), mais preferencialmente sódio (Na⁺).

São preferidos surfactantes de alquila C₇- e C₈-, de acordo com a fórmula geral 1 acima. Ainda mais preferidos são surfactantes alquila C₇- e C₈-,
15 de acordo com a fórmula geral 1 acima, onde n=0.

O surfactante aniônico está presente na composição em uma concentração de, ou acima de, 1% p/p e de, ou abaixo de, 10% p/p. Mais preferencialmente, a concentração é de, ou abaixo de, 8% p/p, mais preferencialmente de, ou abaixo de, 6% p/p, mais preferencialmente, de ou
20 abaixo de, 5% p/p. A concentração é preferencialmente de, ou acima de, 2% p/p, mais preferencialmente de, ou acima de, 2,5% p/p.

Polímero

Outro componente que tem influência na espuma é um polímero espessante. O polímero da invenção é um polímero espessante, sendo gomas
25 naturais e seus derivados, assim como espessantes polissacarídicos e seus derivados.

São especialmente preferidas gomas polissacarídicas naturais, como goma xantana, goma guar, goma de alfarroba, goma carragena, etc. Gomas xatana estão amplamente disponíveis. Exemplos de gomas apropriadas são
30 Rhodopol T (Rhodia), Kelzan ST e Rheozan (Rhodia), Keltrol (CP Kelco).

São também preferidos espessantes polissacarídicos baseados em celulose, preferencialmente hidroxietilcelulose ou hidroxipropilmetilcelulose (como, Natrosol HR 250, ex. ISP ou Mecellose, ex. Sunsung).

5 O polímero está presente na composição em uma concentração de, ou acima de, 0,01% p/p e de, ou abaixo de, 0,3% p/p. Mais preferencialmente, a concentração é de, ou abaixo de, 0,2% p/p, mais preferencialmente de, ou abaixo de, 0,1% p/p, mais preferencialmente de, ou abaixo de, 0,06% p/p. A concentração é preferencialmente de, ou acima de, 0,02% p/p.

10 Os polímeros da invenção são preferencialmente estáveis em um meio ácido. Polímeros que são instáveis em meio ácido não são preferidos. Um dos polímeros que não são preferidos é o polietileno glicol (PEG).

Solvente

O terceiro componente com um efeito sobre a espuma é o solvente usado na composição.

15 O solvente é um solvente solúvel em água, onde o solúvel em água significa que o solvente é solúvel em, ou miscível com, água dentro da faixa de concentração da invenção.

Os solventes da composição da invenção são preferencialmente álcoois de cadeia curta ou éteres de glicol, lineares ou ramificados.

20 Os álcoois preferidos são metanol, etanol, e/ou álcool butílico ou propílico, linear ou ramificado. O álcool mais apropriado é 2-propanol.

Éteres de glicol preferidos são éteres de propileno glicol, mais preferencialmente ésters de dipropileno glicol, ainda mais preferidos são ésteres mono e di-alquil dipropileno glicol. Mais preferido é éster n-butil de dipropileno glicol (DPnB).

25 O solvente está presente na composição em uma concentração de, ou acima de, 0,1% p/p e de, ou abaixo de, 10% p/p. Mais preferencialmente, a concentração é de, ou abaixo de, 8% p/p, mais preferencialmente de, ou abaixo de, 6% p/p, mais preferencialmente de, ou abaixo de, 5% p/p. A concentração é preferencialmente de, ou acima de, 0,5% p/p. A concentração é

preferencialmente de, ou acima de, 1%, ainda mais preferencialmente de, ou acima de, 2%, mais preferencialmente de, ou acima de, 3%.

As composições da invenção são aquosas e em todas as composições a massa da composição é equilibrada até 100% com água. Água não é parte do
5 solvente de acordo com a invenção.

O pH da composição

A composição da invenção é preferencialmente ácida a neutra, pH 1 a 7, preferencialmente pH 3 a 7.

Compostos ajustadores de pH preferidos são ácidos orgânicos e
10 inorgânicos. Ácidos preferidos são ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido láctico ou uma mistura de ácidos bicarboxílicos e ácido sulfâmico e misturas do mesmo.

Ingredientes Adicionais

A composição pode adicionalmente compreender aditivos comuns como
15 conservantes, hidrótropos, tampão, sal, perfume e/ou pigmento. Não limitando a nenhuma teoria em particular, pode ser notado que alguns aditivos têm uma influência negativa na efervescência da composição.

Antiespumantes, em particular silicones e suas emulsões, têm um efeito negativo no efeito efervescente das formulações.

20 A composição pode também compreender surfactante adicional, aqui referido como co-surfactante. O co-surfactante, se presente, é balanceado de forma que ele não afete as propriedades efervescentes da composição. Co-surfactantes apropriados são não-iônicos e aniônicos. Co-surfactantes não iônicos convenientes são álcoois C₉-C₁₁ com 5-10 grupos de óxido de etileno
25 (como Neodol 91.5, ex. Shell chemicals) e poliglucosídeos de C₁₂-C₁₅ alquila (como Glucopon 215 CS UP, ex Cognis). Co-surfactantes aniônicos apropriados são C₁₄-C₁₇ alquil sulfonados secundários de sódio (como Hostapur SAS 30, ex. Clariant). Esses co-surfactantes estão presentes em uma concentração de menos que 1,5%.

30 As composições também podem compreender uma pequena quantidade de óxido de alquil amina C₁₂-C₁₈ ou C₁₂-C₁₈ alquil betaína. Estes co-

surfactantes estão presentes na composição em concentrações de menos que 1,0%.

Concentração micelar crítica

Como mencionado anteriormente, a concentração crítica micelar (CMC) é uma das mais importantes propriedades de espuma que determinam a característica efervescente da composição.

A CMC pode ser calculado, por exemplo, de acordo com os métodos descritos por Hiemenz, P. C., e Rajogopalan, R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, p 370-375, Marcel Dekker, Inc., 1997, New York.

A CMC também pode ser medido pela adição de surfactante em uma solução aquosa e medindo a condutividade contra a concentração. Abaixo do CMC, a adição de uma surfactante em uma solução aquosa causa um aumento no número de carreadores de carga e, conseqüentemente, um aumento na condutividade.

Acima da CMC, a adição suplementar de surfactante aumenta a concentração micelar, enquanto a concentração do monômero permanece aproximadamente constante (no nível da CMC). Uma vez que a micela é muito maior do que o monômero, ela se difunde de forma mais lenta através da solução e, então, é menos eficiente como carreador de carga. Em um gráfico da condutividade contra a concentração de surfactante é então esperado que se mostre um rompimento na CMC.

Para os surfactantes da invenção, a CMC está preferencialmente acima de 0,05 mol/L.

É preferível que a proporção entre a concentração molar do surfactante na mistura e a CMC esteja abaixo de 5,0, mais preferencialmente abaixo de 2,0, mais preferencialmente abaixo de 1,5.

Formação e colapso de espuma

Como mencionado anteriormente, a efervescência da composição da presente invenção é determinada pela formação de espuma (bolhas), a aglutinação das bolhas da espuma e o colapso das bolhas. É particularmente preferível que a espuma colapse em menos que 300 segundos, mais

preferencialmente em 60 segundos, ainda mais preferencialmente em 30 segundos, ou até em menos que 20 segundos.

Aplicação

5 A composição é preferencialmente aplicada usando um aplicador spray com gatilho. Um aplicador spray com gatilho permite o uso rápido e fácil para o consumidor e adicionalmente compreende uma quantidade adequada de ar dentro da composição, o que permite a formação de espuma.

10 Dessa forma, as composições da invenção podem ser estocadas e dispensadas por qualquer meio apropriado, mas aplicadores spray são particularmente preferidos. Dispensadores em bomba, (spray ou não spray) também são viáveis. Portanto, a presente invenção proporciona um reservatório para o limpador de superfícies rígidas, o reservatório compreendendo a composição para limpeza de superfícies rígidas da invenção e um spray dispensador para dispensar a composição na forma de um borrifador.
15 O aplicador spray é preferencialmente um borrifador com gatilho, mas pode ser qualquer meio mecânico para ejetar o líquido na forma de spray ou aerosol.

A invenção adicionalmente proporciona um método para prover um som efervescente através da aplicação da composição da invenção em uma superfície rígida, utilizando um aplicador spray.

20

Exemplos

A invenção será ilustrada por meios dos seguintes exemplos não-limitantes, no qual as partes e porcentagens são por peso, a menos que indicado de outra forma.

25 Exemplo 1

Nesse exemplo é demonstrado o efeito do tamanho da cadeia do surfactante aniônico na efervescência.

As propriedades de limpeza são medidas da seguinte forma: azulejos brancos esmaltados (10 por 10 cm) são limpos e secos. Os azulejos são
30 cobertos com uma sujeira de sabão de gordura de sebo, baseada principalmente em estearato de calcio (Nova Chimica, código 26411) e sebo

artificial (WFK, código 9D), utilizando um aplicador spray. A sujeira é preparada misturando 86g de estearato de cálcio, 14g de sebo e 666,7g de 2- propanol. A quantidade de sujeira aplicada corresponde a 0,04g após secagem. Os azulejos são secos em um forno à 180°C por 35 minutos e deixados para resfriar em temperatura ambiente durante 2 horas.

A limpeza é realizada usando um dispositivo aplicador WIRA (*woll industries research abrasion tester*). O azulejo a ser limpo é colocado no “suporte” do dispositivo aplicador. Um tecido Bailarina impregnado com 20g da composição da tabela 1 é acoplado a cabeça de limpeza do dispositivo aplicador, e este é esfregado através da superfície do azulejo utilizando um padrão pré-determinado, cobrindo todo o azulejo por 16 ciclos completos para cada uma das composições a seguir.

Após o dispositivo aplicador WIRA ter limpado os azulejos de acordo com o método previamente descrito, os azulejos são enxaguados sob água corrente para remover o excesso do produto de limpeza. Os azulejos são deixados para secar em temperatura ambiente durante toda a noite.

Tabela 1 – Composições

Ingrediente (%p)	1	2	3 ^{*)}	4 ^{*)}	5 ^{*)}
sulfonato C7 alquil	5				
sulfonato C8 alquil		5			
sulfato C8 alquil			5		
sulfato C10 alquil				5	5
Ácido Cítrico	4	4	4	4	4
Hidroxietilcelulose	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
DPnB	4	4		4	
IPA			4		4
Água	q.s.p. 100%	q.s.p. 100%	q.s.p. 100%	q.s.p. 100%	q.s.p. 100%

^{*)} exemplos comparativos

A remoção de manchas é medida pela re-pesagem dos azulejos secos e calculando o percentual de sujeira removida como:

$$\text{Sujeira removida} = ((\text{sujeira aplicada} - \text{sujeira após limpeza}) / \text{sujeira aplicada}) * 100\%$$

Os resultados para a remoção de sujeira são dados na tabela 2 a seguir. Tabela 2 também mostra a CMC e a proporção da Concentração Molar Calculada/ CMC das composições.

A tabela 2 adicionalmente mostra o volume correspondente à espuma e a velocidade de aglutinação e desaparecimento da espuma. O volume da espuma e aglutinação são marcados por um júri de 5 membros, onde a ausência de volume de espuma ou aglutinação é marcada como 0 e um alto volume e aglutinação é marcado como 10. O desaparecimento da espuma é medido em segundos necessários para a espuma desaparecer.

Tabela 2 – Resultados

Composição	1	2	3 *)	4 *)	5 *)
Remoção de sujeira (%)	84	84	40	100	100
Volume de espuma (1-10)	10	10	10	8	8
Aglutinação da espuma (1-10)	10	10	7	0	0
Velocidade da espuma (para desaparecer)	15	15	20	120	120
CMC calculado para o surfactante (M)	0,21	0,153	0,133	0,0322	0,0322
MW do surfactante	218	232	232	260	260
Concentração (M) do surfactante no exemplo	0,23	0,22	0,22	0,19	0,19
Proporção Concentração Molar/CMC	1,09	1,41	1,62	5,97	5,97

* exemplos comparativos

Está mostrado que a composição com uma CMC > 0,05 (composição 1, 2 e 3) tem uma melhor aglutinação da espuma e velocidade de desaparecimento do que as composições 4 e 5, com uma menor CMC. Portanto, as composições 1, 2 e 3 fazem um bom som efervescente, enquanto as composições 4 e 5 não o fazem. A CMC é a concentração micelar crítica calculada do surfactante.

Exemplo 2

Nesse exemplo, os efeitos do solvente e polímero estão mostrados.

Os métodos de limpeza e cálculo são os mesmos do exemplo 1.

Foram usadas as composições da tabela 3.

Tabela 3: Composições

Ingrediente (%p/p)	6*)	7	8	9*)
C7 alquil sulfonado	3	5	5	5
Ácido Cítrico	4	4	4	4
Goma xantana		0,05		
Hidroxi etil celulose			0,05	0,05
DPnB	4	4		
IPA			4	
Água	q.s.p. 100%	q.s.p. 100%	q.s.p. 100%	q.s.p. 100%

*) exemplos comparativos

Todas as composições da tabela 3 contêm o surfactante de cadeia curta da invenção. Composições 7 e 8 contêm tanto polímero quanto solvente, de acordo com a invenção, onde a composição 6 não contém polímero e a composição 9 não contém solvente.

Tabela 4 - Resultados

Composição	6*)	7	8	9*)
Remoção de sujeira (%)	70	81	70	74
Volume de espuma (1-10)	1	10	9	6
Aglutinação da espuma (1-10)	0	9	7	3
Velocidade da espuma (para desaparecer)	0	20	15	45
CMC calculado para o surfactante (M)	0,21	0,21	0,21	0,21
MW do surfactante	218	218	218	218
Concentração (M) do surfactante no exemplo	0,14	0,23	0,23	0,23
Proporção Concentração Molar/CMC	0,66	1,09	1,09	1,09

*) exemplos comparativos

Tabela 4 mostra que o volume da espuma, aglutinação e velocidade de desaparecimento das composições de acordo com a invenção (composições 7 e 8) são excelentes e, portanto, resultam em boa efervescência. A composição sem solvente não colapsa adequadamente, enquanto dificilmente alguma espuma é formada na composição sem polímero, dando uma efervescência inadequada. Todas as composições 6-9 realizam adequadamente a remoção de sujeira.

Reivindicações**COMPOSIÇÃO LÍQUIDA PARA LIMPEZA DE SUPERFÍCIES RÍGIDAS**

5 1. Composição aquosa de limpeza de superfícies rígidas caracterizada por compreender:

a. 1-10% por peso de um surfactante aniônico selecionado dentre os sulfonatos de C₆-C₉ alquila;

b. 0,1-10% por peso de um solvente solúvel em água ou miscível em água; e

10 c. 0,01 – 0,3% por peso de um polímero selecionado das gomas naturais e seus derivados, assim como espessantes polissacarídicos e seus derivados;

d. água;

15 onde a proporção entre a concentração molar do surfactante na composição e a CMC é menor que 5,0.

20 2. Composição de limpeza, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do surfactante aniônico adicionalmente compreender um sulfato de C₆-C₉ alquil.

3. Composição de limpeza, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato do surfactante aniônico ser sulfonato C₇ e/ou C₈ alquil.

25 4. Composição de limpeza, de acordo com as reivindicações 1 ou 2 ou 3, caracterizado pelo pH ser de 1 a 7.

30 5. Método para limpeza de superfícies rígidas caracterizado por compreender a etapa de tratar a superfície com a composição de qualquer uma das reivindicações anteriores.

6. Recipiente para líquido de limpeza de superfícies rígidas caracterizado pelo recipiente compreender um reservatório contendo a composição de limpeza, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, e um aplicador *spray* para dispensar a dita composição na forma de borrifo.

5

7. Método para promover um som efervescente compreendendo a etapa de borrifar a composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4 utilizando um aplicador *spray*, conforme reivindicação 6, em uma superfície rígida.

10

8. Uso da composição de qualquer uma das reivindicações 1 a 4 caracterizada pelo fato de ser para remoção da sujeira de superfícies rígidas.